

Бд 1.38(075)
© 89

Зенон Готра, Іван Григорчак, Богдан Лукіянець,
Віктор Махній, Сергій Павлов, Леонід Політанський,
Ежи Потенські

Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки

За редакцією З.Ю. Готри



621.38(075)
С 89

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**Зенон Готра, Іван Григорчак, Богдан Лукіянець,
Віктор Махній, Сергій Павлов,
Леонід Політанський, Ежи Потенські**

Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки

Підручник

За редакцією З.Ю. Готри

ВІСНИК ЧЕРНІВЕЦЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Автори:

З.Ю.Готра, доктор технічних наук, професор;
І.І. Григорчак, доктор технічних наук, професор;
Б.А. Лукіянець, доктор фізико-математичних наук, професор;
В.П. Махній, доктор фізико-математичних наук, професор;
С.В. Павлов, доктор технічних наук, професор;
Л.Ф. Політанський, доктор технічних наук, професор;
Ежи Потенські, доктор технічних наук, професор

Рецензенти:

Когут І.Т., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Коваленко О.В., доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри радіоелектроніки Дніпропетровського державного університету імені Олеся Гончара;

Годованюк В.М., доктор технічних наук, професор, директор ЦКБ «Ритм»

*Рекомендовано Вченою радою
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича
як підручник для студентів вищих навчальних закладів
(протокол № 3 від 27.02.2014 р.)*

Готра З.Ю.

Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки: Підручник / З.Ю.Готра, І.І. Григорчак, Б.А. Лукіянець, В.П. Махній, С.В. Павлов, Л.Ф. Політанський, Ежи Потенські. Чернівці: Видавництво та друкарня «Технологічний Центр», 2014. – 839 с.

ISBN 978-966-97289-8-2

У підручнику викладені фізико-хімічні основи функціонування субмікронних і нанорозмірних структур електроніки та технологічні принципи їх створення з використанням неорганічних та органічних матеріалів.

Для студентів вищих навчальних закладів III-IV рівнів акредитації, які навчаються за напрямками підготовки: «Електротехніка та електротехнології», «Радіотехніка», «Мікро- та наноелектроніка», «Приладобудування», «Фізика».

469739

ISBN 978-966-97289-8-2

НТБ ВНТУ
М.Вінниця

© Готра З.Ю., Григорчак І.І., Лукіянець Б.А.,
Махній В.П., Павлов С.В., Політанський Л.Ф.,
Потенські Ежи, 2014
© Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	7
ЧАСТИНА I. Основи фізики субмікронних та нанорозмірних структур	15
Розділ 1. Загальна характеристика наноб'єктів та їх класифікація	15
1.1. Що таке наночастинка і наноструктура з точки зору фізики наноб'єктів	15
1.2. Кластери. Магічні числа металічних кластерів	18
1.3. Об'ємні наноструктуровані матеріали	21
1.4. Фулерени та нанотрубки	23
Контрольні запитання до розділу 1	37
Розділ 2. Квантово-механічні основи фізичних процесів	38
2.1. Гіпотеза де Бройля.....	38
2.2. Рівняння Шредінгера.....	40
2.3. Рівняння на власні значення. Неперервний і дискретний спектри..	43
2.4. Стаціонарне рівняння Шредінгера	45
2.5. Квантова теорія водневоподібних атомів	58
2.6. Квантова теорія молекули.....	62
2.7. Іонний та ковалентний типи хімічного зв'язку	67
2.8. Елементи зонної теорії твердого тіла.....	72
Контрольні запитання до розділу 2.....	78
Розділ 3. Особливості фізичних властивостей у наноб'єктах	80
3.1. Густина станів у 0D-, 1D- та 2D- наноб'єктах	80
3.2. Одноелектронне тунелювання в системі квантових точок	87
3.3. Особливості кінетики у мезоскопічних системах	90
3.4. Явище локалізації. Локалізація електронів в тонких дротах	91
3.5. Закономірності зміни оптичних явищ у напівпровідниках при переході від масивного кристалу до нанорозмірного	96
3.6. Ефект макроскопічного квантового тунелювання.....	99
Контрольні запитання до розділу 3	108
Розділ 4. Фізико-хімічні начала супрамолекулярних ансамблів	110
4.1. Комплементарність та термодинамічна і кінетична селективність, природа супрамолекулярних взаємодій	111
4.2. «Господарі» для катіонів, аніонів, нейтральних молекул. Цвігтеріони	124
4.3. Інженерія кристалів і стратегія їх дизайну. Клатрати	135
4.4. „Філософія” супрамолекулярного пристрою	141
4.5. Фізичні концепції міжконтентного перенесення заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях і базові засади конструювання молекулярних пристроїв і машин.....	143
Контрольні запитання до розділу 4.....	155

Розділ 5. Фізика органічних напівпровідників	157
5.1. Електронна структура органічних напівпровідників	157
5.2. Процеси перенесення електронного збудження молекул	160
5.3. Фотогенерація в молекулярних середовищах.....	167
5.4. Електронна провідність полімерних матеріалів	171
5.5. Перенесення заряду в органічних напівпровідниках та моделі електропровідності органічних напівпровідників.....	178
5.6. Класифікація органічних матеріалів для елементів, пристроїв електронної техніки.....	185
Контрольні запитання до розділу 5.....	201
ЧАСТИНА 2. Матеріали наноелектроніки та методи їх дослідження	203
Розділ 6. Технологія отримання ізолюваних наночасток та еволюція вільної наносистеми	203
6.1. Основи технології наночастинок.....	203
6.2. Фізичні методи отримання наночастинок.....	206
6.3. Хімічні методи отримання металевих наночастинок	221
6.4. Синтез напівпровідникових нанорозмірних матеріалів.....	233
6.5. Золь-гель процеси отримання наноструктурних композитів.....	241
6.6. Закономірності еволюції нанодисперсних речовин	251
Контрольні запитання до розділу 6.....	269
Розділ 7. Наноматеріали для наноелектроніки	271
7.1. Нанорозмірні надпровідники	271
7.2. Наноструктуровані кристали для фотоніки	281
7.3. Сегнетоелектрики	286
7.4. Наноферромагнетики	298
7.5. Наночастинки у технології пристроїв генерування енергії	301
Контрольні запитання до розділу 7.....	308
Розділ 8. Наноструктуровані системи «Господар-Гість»	309
8.1. Інтеркаляційні структури	309
8.2. Самозбирання і каталіз.....	316
8.3. Структури з нанобмеженою пористою геометрією.....	320
8.4. Аномальна фізична поведінка речовин в мезопористих решітках..	326
8.5. Наносистеми з органічною ізоляцією	338
Контрольні запитання до розділу 8.....	342
Розділ 9. Методи дослідження нано- та мікрооб'єктів	344
9.1. Діагностика поверхні твердого тіла та структури	344
9.2. Електронна мікроскопія	350
9.3. Сканувальна зондова мікроскопія	357
9.4. Рентгено-електронна спектроскопія.....	369
9.5. Оже-спектроскопія	373
9.6. Іонні спектральні методи дослідження поверхні.....	377

9.7. Катодолюмінісцентна спектроскопія	379
9.8. Фотолюмінісцентне дослідження спектрів	382
9.9. Оптична інфрачервона та раманівська спектроскопія	384
Контрольні запитання до розділу 9	386
ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур	388
Розділ 10. Методи формування нанорозмірних структур	388
10.1. Базові технології формування нанорозмірних структур	388
10.2. Вакуумні методи формування плівок органічних матеріалів	393
10.3. Молекулярний конструктор Ленгмюра–Блоджетт	407
10.4. Технологія формування плівок з розчину	417
10.5. Зондові нанотехнології	437
Контрольні запитання до розділу 10	460
Розділ 11. Епітаксійна технологія	462
11.1. Загальна характеристика методів епітаксії	462
11.2. Основи теорії епітаксійного росту	468
11.3. Молекулярно-променева епітаксія	481
11.4. Епітаксія плівок GaAs	494
11.5. Газофазна епітаксія з металоорганічних сполук	497
11.6. Контроль процесу епітаксії	508
11.7. Технологія надгратчастих структур	515
Контрольні запитання до розділу 11	523
Розділ 12. Іонна імплантація в субмікронній технології електронної техніки	525
12.1. Фізичні основи іонної імплантації	525
12.2. Основи технології іонної імплантації	529
12.3. Утворення радіаційних дефектів та їх вплив на поверхневу структуру пластин	535
12.4. Технологія іонного легування	540
Контрольні запитання до розділу 12	548
Розділ 13. Субмікронна літографія	550
13.1. Електронно-променева літографія	550
13.2. Рентгенівська літографія	571
13.3. Іонно-променева і голографічна літографія	585
13.4. Плазмова обробка в технології електронної техніки	594
Контрольні запитання до розділу 13	609
ЧАСТИНА 4. Нанорозмірні елементи та пристрої електронної техніки	610
Розділ 14. Пристрої наноелектроніки	610
14.1. Кулонівська блокада електричного струму та одноелектронний транзистор	610

14.2. Інфрачервоні детектори та лазери на квантових точках	615
14.3. Нанотранзистори на нанотрубках і квантові інтегральні схеми....	618
14.4. Мезоскопічні молекулярні перемикачі і нанокомп'ютери	628
14.5. Супрамолекулярні пристрої та їх гібридні модифікати	638
14.6. Пристрої спінтроники	649
14.7. Наноконденсатори та нанофотоакумулятори	663
14.8. Оптико-механічні перетворювачі і наномашини.....	670
Контрольні запитання до розділу 14.....	682
Розділ 15. Світловипромінювальні пристрої на основі органічних матеріалів.....	685
15.1. Сучасний стан розвитку органічних світлодіодів, галузі їх використання	685
15.2. Базові структури та принципи функціонування OLED.....	687
15.3. Органічні світлодіоди білого кольору свічення на основі структур з ексимерним та ексиплексним випромінювання	702
Контрольні запитання до розділу 15.....	709
Розділ 16. Органічні сонячні фотоелементи.....	711
16.1. Фотоелектричні методи перетворення сонячної енергії	712
16.2. Фоточутливість органічних напівпровідників.....	715
16.3. Фізика функціонування органічних сонячних фотоелементів	720
16.4. Структура органічних сонячних фотоелементів	727
Контрольні запитання до розділу 16.....	749
Розділ 17. Сенсори на основі органічних матеріалів	751
17.1. Принципи функціонування газових сенсорів на основі органічних напівпровідників	751
17.2. Взаємодія молекул газу з плівками органічних матеріалів.....	756
17.3. Структура та принцип функціонування сенсорів	761
17.4. Транзисторні та діодні сенсори	763
17.5. Оптичні сенсорні пристрої та сенсори на основі поверхнево-плазмового резонансу, п'єзоелектричних ефектів та поверхнево-акустичних хвиль	777
Контрольні запитання до розділу 17.....	788
Розділ 18. Елементи пам'яті та логіки на основі органічних матеріалів	790
18.1. Структура органічних елементів пам'яті	790
18.2. Бістабільний ефект в сандвіч структурі на основі фталоціаніну нікелю	797
Контрольні запитання до розділу 18.....	802
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	803

ВСТУП

На зламі другого і третього тисячоліть думки вчених заповонив новий напрям інтелектуальної діяльності людини – нанотехнологія, яку називають науковою і технічною галуззю майбутнього. Через те, що сьогодні не до кінця зрозуміла глибинна сутність нанотехнології, складно прогнозувати ті реальні результати, які отримає від неї людство. Чи справдяться ті неординарні прогнози про виняткові електричні, магнітні, хімічні, механічні та оптичні властивості наноструктур, якими нині рясніють наукові та науково-популярні журнали?

Спробуємо без поспіху поглянути на продукт нанотехнології – *нанооб'єкти*.

Згідно розрахунку Альберта Айнштейна, розмір молекули цукру становить близько одного нанометра. Нанометр - мільярдна частина метра - це розміри 10 діаметрів атома водню, або еквівалентний одній тисячній розміру бактерії, одній мільйонній розміру головки шпильки. Саме об'єкти, які за розмірами є проміжними між мікросвітом окремих атомів та молекул і макросвітом, і є таємничими *нанооб'єктами*. Структури нанометрових розмірів не є щось незвичним, як може здатися на перший погляд. Насправді вони існують на Землі споконвіку. Наприклад, молюск *морське вушко* вирощує надзвичайно міцну переливчасту зсередини раковину, склеюючи наночастинки крейди особливою сумішшю білків з вуглеводами. Тріщини, що виникають ззовні, не можуть розповсюджуватися в раковині внаслідок наноструктурованих "цеглинок". Такі раковини демонструють те, що сформовані з наночастинок структури набагато міцніші, ніж однорідний суцільний матеріал. Інший приклад. Прекрасні кольори вітражного скла є результатом присутності в ньому мілких кластерів оксидів металів з розмірами, співмірними з довжиною хвилі видимого світла. Частинки різних розмірів розсіюють світло різних довжин хвиль, надаючи різних кольорів скла. Вода за кімнатної температури складається з кластерів молекул води, з'єднаних

водневими зв'язками. Крихітні колоїдні частинки срібла з'являються в процесі обробки світлини тощо.

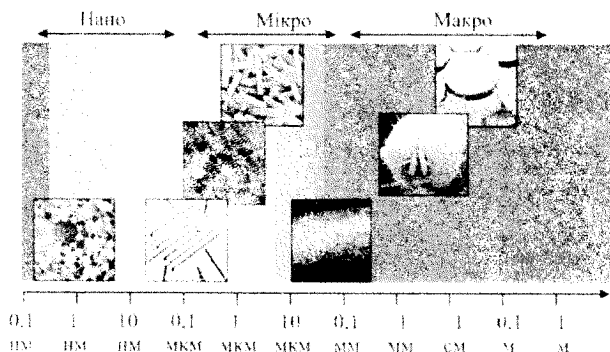


Рис. 1. Умовна градація об'єктів за їхніми розмірами

На рис. 1 показана умовна градація об'єктів за їхніми розмірами, а на рис. 2 - умовна класифікація атомних кластерів за їхніми розмірами, загальною кількістю атомів в них та кількістю атомів на їхній поверхні. Наприклад, числом сферичний кластер з радіусом 1 нм містить приблизно 25 атомів, причому більшість із них знаходиться на поверхні кластера.

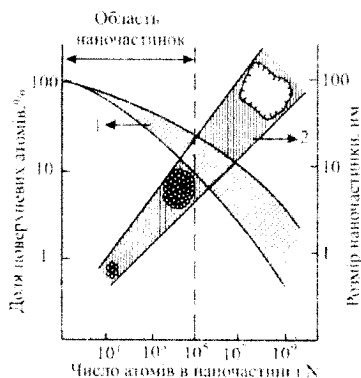


Рис. 2. Орієнтовна кількість поверхневих атомів (1) та розміри наночастинки (2) в залежності від кількості атомів в ній

Сфера нової технології (нанотехнології), на відміну від традиційної, - матеріали та системи, розміри яких хоч би в одному напрямі були від одного до сотень нанометрів. Вони створюються у процесах, які дозволяють контролювати фізичні та хімічні властивості на молекулярному рівні. Реалізація таких процесів вимагає широкого застосування досягнень фізики конденсованих систем, хімії, матеріалознавства, молекулярної біології.

Забігаючи дещо наперед, перерахуємо деякі істотні відмінності наномасштабних матеріалів у порівнянні з матеріалами макроскопічних розмірів:

- у наноматеріалах значно нижчі температури плавлення та фазових переходів і істотно нижчі значення постійних ґраток, що пов'язано зі значно вищою відносною кількістю поверхневих атомів в них;

- щодо механічних властивостей, то силові постійні наноматеріалів досягають теоретично можливих значень, які на один-два порядки вищі від аналогічних значень у масивних матеріалах. Цей факт пов'язаний з меншою можливістю появи дефектів у наноматеріалах;

- оптичні властивості нано- і макрооб'єктів також досить відмінні. Зокрема, під оптичного поглинання в напівпровідникових нанооб'єктах зсувається в область коротких довжин хвиль через збільшення в них ширини забороненої зони. Тому колір металічних наночастинок може мінятися зі зміною їх розмірів через поверхневий плазмонний резонанс (квазічастинок, які описують плазмову систему);

- електрична провідність наночастинок падає зі зменшенням їхніх розмірів через зростання ролі поверхневого розсіювання носіїв. З другого боку, провідність в деяких випадках може рости через вищу структурну впорядкованість наночастинок;

- прикладом відмінностей магнітних властивостей може служити факт втрати масивним зразком феромагнітного стану і переходом в стан супермагнетизму, спричинений потужною поверхневою енергією зі зменшенням його розмірів, тощо.

Перехід в технології від “мікро” до “нано” – це не лише кількісний, але, більшою мірою, якісний перехід – стрибок від „маніпуляції” речовиною до „маніпуляції” окремими її атомами.

У розвитку власне нанотехнологій слід виділити основні наступні напрямки:

- формування(синтез) нанорозмірних порошків;

- безпосередня „маніпуляція” атомами та молекулами з метою конструювання пристроїв різного функціонального призначення;
- створення квантоворозмірних структур;
- виготовлення електронних схем (в тому числі й об’ємних) з активними елементами, розміри яких співмірні з розмірами молекул і атомів;
- розробка та виготовлення наномашин, наномеханізмів, нанороботів.

Рівень розвитку нанотехнології наноструктур базується на досягненні фізики поверхневих явищ, яка є одним з розділів науки, що найбільш інтенсивно розвивається. Саме на фундаментальних дослідженнях в області фізики поверхні твердого тіла ґрунтуються успіхи сучасних мікро- і наноелектроніки, гетерогенного каталізу, космічних технологій тощо.

Неординарна поведінка нанооб’єктів. Ми лише починаємо ставати свідками істотно нових проявів неординарної поведінки явищ у наносвіті. Приведемо декілька прикладів такої поведінки.

1. 1987 р. вчені Дельфтського технічного університету при дослідженні проходження струму через наноелектроди, товщина яких систематично змінювалася, замість плавної зміни опору виявили його добре виражений ступінчатий характер. Це було переконливим аргументом на користь важливої властивості малих провідників - квантування їх електропровідності. Вона має місце тоді, коли хвильові властивості електрона когерентно зберігаються від “джерела” до “стоку” – від входу до виходу з наноелектронного приладу.

2. Другий важливий приклад явищ наносвіту, які спричинилися до зародження нанотехнології, був відкритий вченими Московського державного університету 1985 р. Мова йде про так звану *кулонівську блокаду електричного струму*, яка дозволяє контролювати рух окремих електронів *до та від* так званого кулонівського острівця – провідника, слабо зв’язаного з рештою наносхеми. Врешті окремий електрон може керувати електричним струмом у мініатюрному приладі. На основі цього явища 1987 р. у Белл-лабораторії був створений перший одноелектронний транзистор.

3. 1999 р. у США виявлений ефект квантування потоку тепла при його проходженні через нанооб'єкти, тобто були відкриті кванти теплопровідності.

Всі ці ефекти мають розмірний характер і значною мірою залежать від стану поверхні нанокластера, міжкластерної взаємодії та взаємодії кластера з матрицею. Однозначно можна твердити, що квантування електро- і теплопровідності та одноелектронні зарядові ефекти є характерними особливостями наноструктур.

Властивості ізольованих кластерів відрізняються від властивостей кластерів, що утворюють наносистему. В зв'язку з цим методи синтезу нанокластерів відіграють важливу роль у формуванні їхніх властивостей.

Скринька Пандори чи новітня технологічна революція? 1986 р. відомий популязатор нанонауки та її наслідків Ерік Дрекслер, прогножуючи потужну систему нановиробництва, припустив можливість створення роботів-складальників розміром з бактерію, здатних вкладати в потрібні місця окремі молекули. Таке молекулярне збирання було б надзвичайно продуктивним, оскільки крихітні роботи на мікроскопічних відстанях забезпечують максимальну точність і міцність збирання. Поряд із привабливістю ідеї Дрекслер також вказав на можливі негативні наслідки такої процедури. Звичайно, найзручніше, коли нанороботи продукують самих себе. Проте, якщо вдасться запрограмувати робота-складальника на самовідтворення, то виникне ймовірність виходу процесу самореплікації з-під контролю – коли роботи-репліканти для самовідтворення почнуть переробляти всю доступну їм матерію та біомасу, стрімко перетворюючи навколишній світ у “сірий слиз” (gray goo), як пізніше було названо цю субстанцію. Проте щодо реальності роботів-складальників існують полярні думки.

Існують також інші проблеми, пов'язані з нанотехнологією. Можливий доступ до неї терористів та злочинців може породити реальну загрозу для людства. Стане можливим створення нових типів зброї, яку буде дуже складно виявити або нейтралізувати. З іншого боку, нові можливості отримає держава,

оскільки теоретично можливим стане створення мініатюрних дешевих комп'ютерів з програмами для спостереження за населенням.

Нанотехнології мають блискуче військове майбутнє. На сьогодні дослідження з військової тематики проводяться в світі в шести основних сферах: технології створення та протидії "невидимості", енергетичні ресурси, самовідновлювальні системи (наприклад ті, що можуть автоматично полагодити пошкоджену поверхню танка чи літака або змінити її колір), зв'язок, а також пристрої виявлення хімічних і біологічних забруднень.

Нанотехнології здатні породити нове явище - нановійни. Можна уявити собі пристрій розміру комахи (~ 200 мікрон), здатний знаходити незахищених людей та вприскувати їм отруту. Вогнестрільна зброя стане набагато потужнішою, а кулі будуть самонаводитися. Аерокосмічна техніка може стати набагато якіснішою та простішою, виготовлятися з мінімумом або взагалі без металу, внаслідок чого виявити її за допомогою радарів стане набагато складніше.

Розробляються нові засоби захисту воїна на полі бою - наносенсори, що відслідковують стан організму, екзоскелети для підвищення його сила та витривалості, нові медичні технології, активно досліджуються питання біотехнологій, інформаційних технологій та питань національної безпеки для створення нових безпілотних військових апаратів інтерфейсу мозок-машина тощо.

Глобальна нановійна може стати навіть більш руйнівною, ніж ядерна. Разом з тим, якщо після застосування ядерної зброї неминучими є тривалі негативні наслідки (радіоактивні викиди та забруднення), то у випадку нановійни негативні наслідки набагато менш тривалі. Ядерна зброя знищує абсолютно все - наноозброя більш цілеспрямована. Ядерне озброєння вимагає серйозних дослідницьких робіт та солідної промислової бази - наноозброєння можна розробляти набагато швидше внаслідок швидкого і дешевого створення прототипів. Насамкінець, ядерну зброю не так просто доставити в необхідну

точку задалегідь і використати лише в потрібний момент як це має місце у випадку нанотехнологічної зброї. Зазначимо, що оскільки нанотехнології ще не поставлені під жорсткий міжнародний контроль, то кількість країн на планеті – власників нанозброї може виявитися набагато більшою, ніж країн - власників ядерної зброї, що підвищує ймовірність спалахів нановійн у регіональних конфліктах.

Нанотехнології та наноелектроніка. Наноелектроніка – це область електроніки, що включає вивчення електронних процесів і явищ в елементах нанометрових розмірів і конструювання таких елементів. Розробка інтегральних наноелектронних квантових схем, по суті, кінцева мета наноелектроніки. Створенням таких елементів і інтегральних квантових схем на їх основі займається нанотехнологія. В даному контексті нанотехнологія – це сукупність способів і прийомів створення функціональних елементів наноелектроніки нанометрових і субнанометрових розмірів аж до атомних.

В наноелектроніці особлива увага прикута до квантово-розмірних структур – структур, в яких вільні носії заряду локалізовані в одному, двох або у всіх трьох координатних напрямках в області, з розмірами порядку дебройлевської довжини хвилі носіїв заряду. При цьому енергетичний спектр системи стає дискретним для координати, вздовж якої обмежений рух. В результаті поведінка носіїв стає такою, як у двомірному або одномірному газі при обмеженні по одній або двох координатах або як в окремих атомах у випадку обмеження за трьома координатами (двомірні, одномірні і нуль-мірні структури відповідно). Двомірним, одномірним і нуль-мірним квантово-розмірним структурам відповідають квантові ями, квантові дроти і квантові точки відповідно. В останньому випадку модифікація електронних властивостей матеріалу, пов'язана з розмірним квантуванням, виражена найбільш яскраво. Електронний спектр квантової точки подібний до спектра окремого атома, хоча вона може складатись з $10^5 \dots 10^6$ атомів. Змінюючи розмір і форму квантової точки, можна досягнути того, що відстань між електронними

рівнями помітно перевищує kT . Це дозволяє зменшити деградацію властивостей електронних пристроїв при підвищенні температури.

До основних процесів нанотехнології в електроніці належать методи: створення нанопорошків нанометрових розмірів, молекулярно-променева епітаксія, іонне легування, плазмове травлення, субмікронна літографія, синтез наноструктурованих матеріалів (вакуумно-плазмовий і хімічний синтез фулереноподібних матеріалів, вуглецевих нанотрубок, багатошарових нанокомпозитів), нанозондовий локальний синтез і видалення нанорозмірних частин речовин, на атомному рівні процеси, що самоорганізуються та деякі інші. Досягнення останніх років ґрунтуються на використанні ефектів самоорганізації в напружених гетероепітаксійних структурах напівпровідникових матеріалів для формування впорядкованих масивів тривимірних nanoострівців. Дані технології дозволяють працювати з об'єктами, що складаються з $10^4 \dots 10^6$ атомів.

На часі початок ери молекулярної електроніки, в якій електронні процеси, що забезпечують практичне застосування, реалізуються в межах окремої молекули чи в певній конструкції з них.

ЧАСТИНА 1. ОСНОВИ ФІЗИКИ СУБМІКРОННИХ ТА НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

Розділ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОБ'ЄКТІВ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

1.1. Що таке наночастинка і наноструктура з точки зору фізики наноб'єктів

Під час розгляду специфічної поведінки наночастинок не слід акцентувати увагу лише на їхніх геометричних розмірах, які хоч є визначальними, проте не остаточними. Тому повертаємося до пошуку більш ґрунтовного критерію того, що визначає наночастинку.

Поняття *більше* чи *менше* стає зрозумілим лише у порівнянні з чимось; у випадку наноб'єктів – з якоюсь довжиною. В залежності від ефекту, який спостерігається в наноб'єкті, така довжина може бути відповідною критичною довжиною цього ефекту. Наприклад, електричний опір речовини виникає внаслідок розсіювання електронів провідності на домішках, фонах тощо. Такий опір визначається довжиною вільного пробігу електрона, тобто середньою відстанню, яку він пролітає між двома послідовними зіткненнями з перешкодами. Інші характерні довжини - довжина когерентності в надпровіднику, розміри магнітного домена чи зародка нової фази тощо. Основні фізичні і хімічні властивості міняються, коли розміри твердих тіл стають співмірними з характеристичними довжинами фізичних процесів, більшість з яких знаходиться в нанометровому діапазоні. Зокрема, для напівпровідника такою характеристичною довжиною є довжина хвилі де Бройля електрона. Частинки, з розмірами співмірними з такою довжиною, володіють характерною для наночастинок поведінкою.

Якщо розміри тривимірного об'єкту близькі до нанометра лише в одному вимірі, такий об'єкт називається *квантовою ямою* або *2D-об'єктом* (*D* від англійського – *dimension* – розмір). Його електронна структура значно відрізняється від структури зразків, що мають нанометрові розміри за двома вимірами і називаються *нанодротами* чи *1D-об'єктами*. *Квантові точки* чи *0D-об'єкти* мають нанометрові розміри за всіма трьома вимірами. Залежність електронних

властивостей від розміру призводить, зокрема, до істотних змін оптичних характеристик нанозразків.

Визначення наночастинки тільки на основі розмірів, як зазначалося вище, не зовсім коректне, оскільки воно не враховує різниці між молекулами і наночастинками. Велика кількість молекул, особливо молекули біологічного походження, складається більше, ніж з 25 атомів. (Наприклад, гем-молекула $FeC_{34}H_{32}O_4N_4$, що є основою гемоглобіну людської крові, складається з 75 атомів). Проте такі молекули не можна назвати наночастинками. Наночастинка може бути побудована як шляхом складання окремих атомів, так і дробленням об'ємного матеріалу.

Підсумовуючи сказане, можна зробити таке визначення: *наночастинка – частина матеріалу з розмірами від 1 до 100 нм, меншими від характерної довжини, яка властива тому чи іншому явищу, що досліджується в наночастинці.*

Ступінь дисперсності має вирішальний вплив на структуру і властивості частинок малих розмірів. Умовно їх можна розділити на три групи:

- ультрадисперсні (1...50 нм),
- високодисперсні (50...500 нм),
- частинки мікронних розмірів (500...10000 нм).

Частинки перших двох груп колоїдні, останнього – грубодисперсні. Внаслідок високої поверхневої енергії частинки металів із середнім розміром 50 нм мають сферичну або майже сферичну форму. Розрізняють два типи ультрадисперсних частинок: частинки розміром 1...10 нм, як правило, впорядкованої будови з 30...2000 атомів, є кластерами, а частинки з розмірами 10...50 нм, що складаються з 10^3 ... 10^4 атомів, – нанорозмірними. На рис. 1.1 зображено перехід від атома до масивного зразка шляхом збільшення кількості атомів.

Всім ультрадисперсним частинкам властиві розмірні ефекти, якщо їхні розміри хоча б в одному напрямі були співмірними (або меншими) зі згаданими

Розділ 1. Загальна характеристика наноб'єктів та їх класифікація

характеристичними довжинами. При цьому поява квантово-розмірних ефектів спричиняє особливу поведінку, характерну саме для наночастинок. Так, в ряді макроскопічних характеристик, таких як питома теплота плавлення, магнітна сирійнятливість, провідність, оптичні властивості спостерігається немонотонна залежність від розміру частинок, тощо.

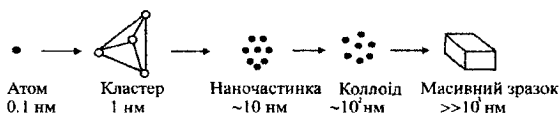


Рис. 1.1. Схема переходу від окремого атома до масивного зразка

Під наноструктурою будемо розуміти наноб'єкт, що складається з наночастинок довільної форми, приведених до фізичного контакту, і який може бути як ізольованим, так і певним утворенням в 3D – вимірному середовищі.

Сьогодні прийнято дві групи класифікацій нанокластерних та нанокристалічних систем – за технологічними особливостями отримання та за видом, розмірами і формою матеріалів, що їх утворюють (рис. 1.2, рис. 1.3).

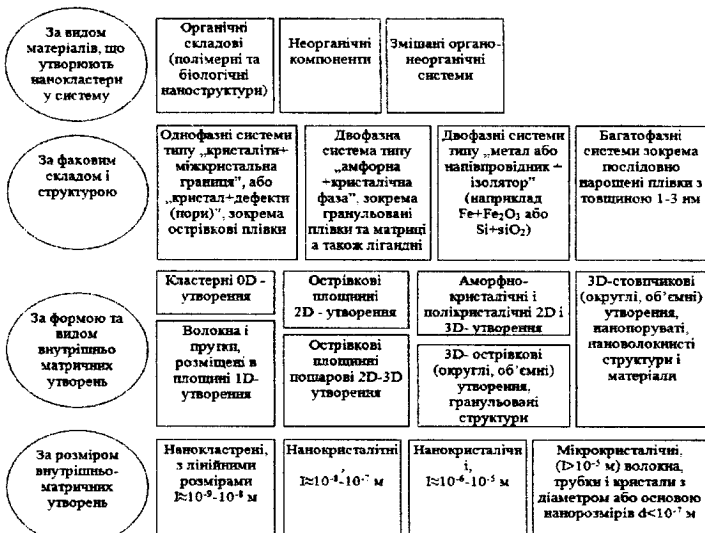


Рис. 1.2. Класифікація нанокластерних та нанокристалічних систем за технологічними особливостями

За видом матеріалів, що утворюють нанокластерну систему	Органічні складові (полімерні та біологічні наноструктури)	Неорганічні компоненти	Змішані органічно-неорганічні системи	
За фазовим складом і структурою	Однофазні системи типу „кристали+міжкристальна границя”, або „кристал+дефекти (пори)”, зокрема острівкові плівки	Двофазна система типу „азфорна+кристалчна фаза”, зокрема гранульовані плівки та матриці а також	Двофазні системи типу „метал або напівпровідник + ізолятор” (наприклад Fe-Fe ₂ O ₃ або Si-SiO ₂)	Багатофазні системи зокрема послідовно нарощені плівки з товщиною 1-3 нм
За формою та видом внутрішньо матричних утворень	Кластерні 0D-утворення	Острівкові площинні 2D-утворення	Аморфно-кристалічні і полікристалічні 2D і 3D-утворення	3D-стовпчикові (округлі, об'ємні) утворення, нанопоруваті, нановолокнисті структури і матеріали
За розміром внутрішньо-матричних утворень	Волокна і прутки, розміщені в площині 1D-утворення	Острівкові площинні пошарові 2D-3D утворення	3D-острівкові (округлі, об'ємні) утворення, гранульовані структури	Мікрокристалічні, (>10 ³ м) волокна, трубки і кристали з діаметром або основою нанорозмірів d<10 ⁷ м
За фазовим станом роздільного матеріалу	Газові безлігандні кластери, нанопоруваті та нанорозмірні некомпактовані порошки	Нанокристалічні I≈10 ⁻⁴ -10 ⁻⁷ м	Нанокристалічні I≈10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵ м	Твердоті пилі нанокластери та структури

Рис. 1.3. Класифікація нанокластерних та нанокристалічних систем за видом, розмірами та формою матеріалів, що їх утворюють

1.2. Кластери. Магічні числа металічних кластерів

Молекулярні кластери металів – це багатоядерні комплексні з'єднання, в основі молекулярної структури, яких знаходиться оточений лігандами остов з атомів металів.

Найбільше розповсюдження серед методів синтезу великих кластерів отримали методи конденсації багатоатомних кластерів і відновлення комплексів металів. В якості стабілізуючих лігандів використовуються органічні фосфіни чи фенатроліни. Таким шляхом були синтезовані «гігантські

кластери» паладію, які володіють ікосаедричним ядром ($Pd_{561}phen_{60}(OAc)_{180}$) (рис.1.4) і кластерні аніони молібдена, ($\{Mo^{VI}_{126}Mo^V_{28}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14-}$).

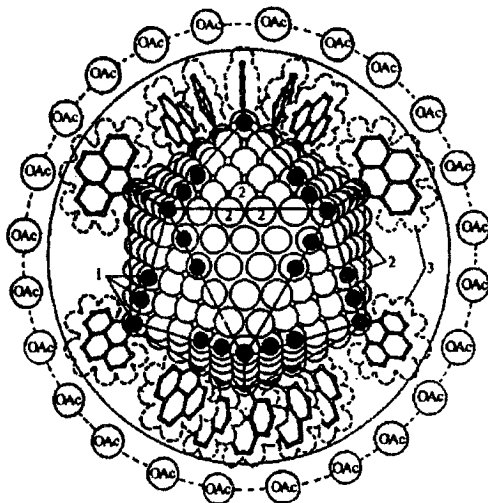


Рис. 1.4. Структура гігантського кластера паладію: 1-атоми Pd поверхневого шару металоостова, які зв'язані з бідентатно координованими лігандами phen; 2 – атоми Pd поверхневого шару металоостова не зв'язані з лігандами phen; 3- ліганди phen

Безлігандні кластери отримують в основному трьома способами

- з допомогою надзвукового сопла,
- газової агрегації,
- випаровування з поверхні твердого тіла чи рідини.

Однак від моменту отримання кластера до моменту його фіксації, коли, так би мовити, його можна потримати в руках, шлях набагато триваліший, ніж для молекулярних кластерів, синтезованих із розчину.

Ще задовго до перших кроків нанофізики була накопичена значна інформація на етапі переходу атом-кластер. Зокрема, було виявлено існування так званих *магічних чисел* – деякого дискретного набору чисел атомів. Кластер з кількістю атомів, що співпадає з одним з магічних чисел, енергетично більш

стабільний, ніж кластер з іншою кількістю атомів, і в процесі синтезу частота саме їх появи є найвищою.

З мас-спектрограми, приведеної на рис. 1.5, випливає, що кластери свинцю з 7 і 10 атомів трапляються частіше, ніж кластери з іншою кількістю атомів. На рис. 1.6, а показано графік потенціалу іонізації атомів як функції їх порядкового номера в періодичній системі елементів (нагадаємо, що

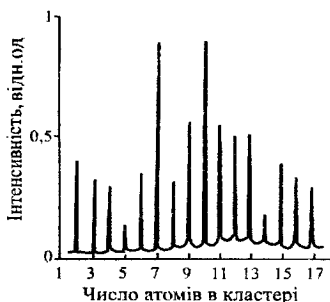


Рис. 1.5. Мас-спектрограма кластерів

іонізаційний потенціал – це енергія, яку необхідно передати атому для усунення з нього валентного електрона). Максимальним потенціалом іонізації характеризуються атоми шляхетних газів ^2He , ^{10}Ne і ^{18}Ar , оскільки їхні зовнішні (валентні) s і p орбіталі заповнені.

На рис. 1.6, б показано залежність потенціалу іонізації кластера натрію в залежності від кількості атомів в ньому. Піки спостерігаються для кластерів, що налічують два та вісім атомів. Ці числа називають *електронними магічними числами*. Їх наявність дозволяє вважати кластери суператомами. У випадку великих кластерів стабільність визначається атомною структурою, а відповідні магічні числа називаються *структурними магічними числами*.



а



б

Рис. 1.6. Залежність енергії іонізації ізолюваних атомів від атомного номера – а; залежність енергії іонізації наночастинок натрію від кількості атомів у кластері – б.

1.3. Об'ємні наноструктуровані матеріали

Об'ємні наноструктуровані матеріали – це тверді тіла, сформовані з наночастинок. Ці наночастинки можуть утворювати як впорядковану структуру (напр., решітку), так і розташовуватися хаотично. На рис. 1.7, *а* показано гіпотетичну двовимірну решітку наночастинок Al_{12} , а на рис. 1.7, *б* – двовимірну невпорядковану структуру з тих самих наночастинок.

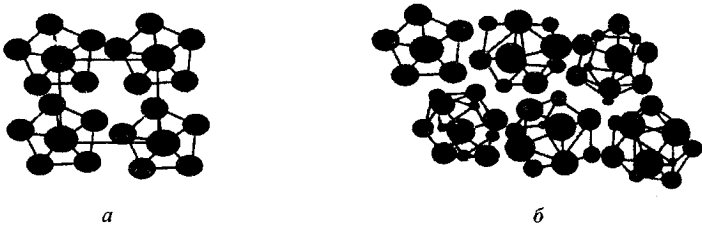


Рис. 1.7. Схема гіпотетичної двовимірної квадратної решітки наночастинок Al_{12} (*а*) і двовимірного об'ємного тіла з кластерів з хаотичним розподілом атомів алюмінію (*б*)

Інший тип об'ємних наноструктур складається з періодично розміщених шарів різних матеріалів нанометрової товщини. Такі шаруваті матеріали виготовляються різними газофазними методами – вакуумним напилюванням та хімічним осадженням пари чи гальванічним способом. Ці матеріали володіють значними питомими площами поверхонь розділу. Наприклад, квадратний сантиметр багатшарової плівки товщиною 1 мкм з товщиною шарів 2 нм має площу поверхонь розділу 1000 см². Оскільки густина матеріалу становить приблизно 6,5 г/см³, його питома площа поверхні рівна 154 м²/г, що співмірне зі значеннями для типових гетерогенних каталізаторів. Такі шаруваті матеріали характеризуються дуже високою твердістю, яка залежить від товщини шарів, і високою зносостійкістю. Виявлено, що багатшарові матеріали з різною кристалічною структурою шарів, що чергуються, володіють більшою твердістю, ніж твердість кожного з шарів окремо.

Розглядаючи кластери як суператоми, можна дійти висновку про можливе створення твердих матеріалів нового типу, структурними елементами яких є не

атоми або іони, а кластери атомів. Твердим тілам з таких кластерів властиві нові цікаві властивості. Зокрема, згідно теоретичних прогнозів в твердому тілі, побудованому з кластерів $Al_{12}C$, досягнення за рахунок атомів вуглецю валентних електронів числа 40 відбувається замикання електронних оболонок кластера, що підвищує його стабільність. Це є необхідною умовою побудови твердих тіл, оскільки кластери з незамкнутими оболонками є хімічно активними, здатними взаємодіяти з сусідами і внаслідок цього утворювати більші кластери. Прогнозується можливість отримання нових твердих тіл з кластерами в якості структурних одиниць, які будуть напівпровідниками, новими високотемпературними надпровідниками чи феромагнітними матеріалами.

Надрешітки наночастинок срібла можуть формуватися з аерозолі. Такі решітки – електрично нейтральні впорядковані структури наночастинок срібла в щільній матриці з поверхнево-активного алкілтіолу – лінійної молекули $n-CH_3(CH_2)_mSH$. Такий матеріал має структуру надрешітки наночастинок срібла з ПЦК-впорядкуванням та відстанями між частинками меншими, ніж 3 нм.

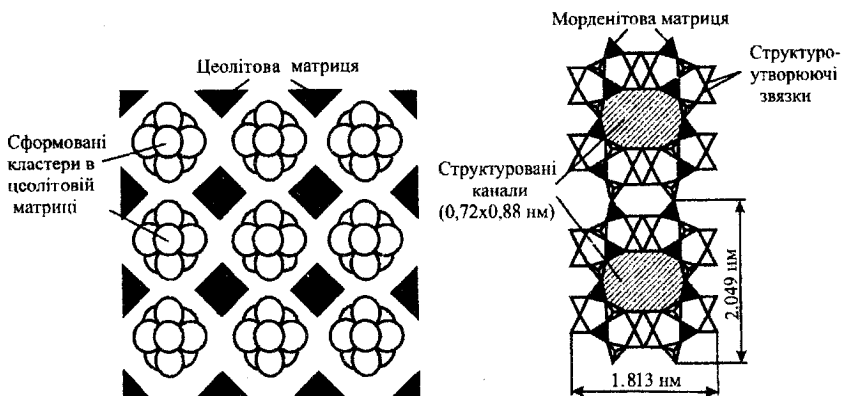


Рис. 1.8. Схема розміщення кластерів у порах цеолітів

Рис. 1.9. Ілюстрація довгих паралельних каналів у кристалах морденіту, орторомбічного різновиду цеоліту $(Na_2, K_2, Ca)(Al_2Si_{10})O_{24} \cdot 7H_2O$

Інший підхід до формування структур наночастинок, що нагадують решітку, полягає у синтезі їх в цеолітах. Цеоліти, такі як мінерал фожазит $(Na_2Ca)(Al_2Si_4)O_{12} \cdot 8H_2O$ з кубічною структурою, є поруватими матеріалами. Пори тут розміщені регулярно і є досить великими для того, щоб в них поміщались невеликі кластери і утримувалися слабкими Ван-дер-Ваальсовими силами. На рис. 1.9 схематично показано розміщення кластерів у цеоліті. Пори заповнюються введенням добавки в розплавленому стані. Якщо використовувати такі цеоліти як морденіт, структура якого показана на рис. 1.9, можна отримати малорозмірні наноструктуровані тіла. Як видно, морденіт пронизаний довгими паралельними каналами. В ці канали можна ввести селен, формуючи таким чином одноатомні ланцюжки. В тригональних кристалах селену також присутні паралельні ланцюжки атомів, що взаємодіють між собою. В морденіті ця взаємодія істотно зменшується, і тому тут електронна структура відрізняється від електронної структури в кристалах чистого селену.

1.4. Фулерени та нанотрубки

До 1985 р. вважалося, що вуглець може існувати в природі у двох алотропних структурах: 3D-структурі (структура алмазу) і шаруватій, 2D-структурі (структура графіту). У графіті кожний шар сформований із сітки гексагонів з відстанню між найближчими сусідами $d_{c-c}=0,142$ нм. Шари розміщуються в АВАВ...послідовності (рис. 1.10), де атоми I лежать безпосередньо над атомами в суміжних площинах, а атоми II – над центрами гексагонів у суміжних областях. У кристалографічній структурі, показаній на рис. 1.10, A_1 і A_2 – базисні вектори в графеновій площині, C – базисний вектор, перпендикулярний до гексагональної площини. Відстань між площинами A і B в решітці становить 0,337 нм.

Через те, що відстань між шарами у графіті більша, ніж відстань у гексагонах, його можна вважати як 2D-матеріал.

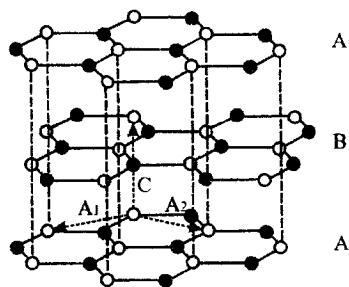


Рис. 1.10. Кристалографічна структура графіту (решітка визначається базисними векторами A_1 , A_2 і C)

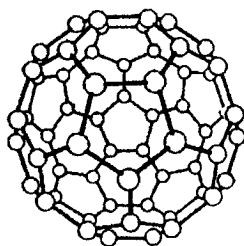


Рис. 1.11. Молекула C_{60}

1985 р. Гарольдом Крото та Ричардом Смолі був відкритий фулерен – $0D$ -структура, що складається з 60 атомів вуглецю. 1996 р. це відкриття було удостоєне Нобелівської премії з хімії. 1991 р. Інжима виявив нову, $1D$ -структуру вуглецю – продовгуваті трубчасті вуглецеві утворення, названі *нанотрубками*. Розробка Кретчмером та Хоффманом технології масового отримання нанотрубок стала початком їх систематичних досліджень.

Основним елементом таких структур є графеновий шар – поверхня, викладена правильними п'яти-, шести- та семикутниками (тобто пентагонами, гексагонами і гептагонами) з атомами вуглецю C у вершинах. У випадку фулеренів така поверхня має замкнуту сферичну або сфероїдальну форму (рис. 1.11), де кожний атом зв'язаний із трьома сусідами через sp^2 -зв'язок. Найбільш поширена молекула фулерена C_{60} складається з 20 гексагонів і 12 пентагонів, в якій міститься 60 атомів вуглецю. Її поперечний розмір – 0,714 нм. За певних умов молекули C_{60} можуть упорядковуватися та утворювати молекулярний кристал. За кімнатної температури кристал фулерена (фулерит) має гранецентровану кубічну решітку, параметр якої рівний 1,41 нм.

Структура C_{60} і його кристалів

Молекула C_{60} була названа фулереном по імені архітектора і винахідника Р.Бакмінстера Фуллера, що сконструював геодезичне склепіння, що нагадувало

структуру C_{60} . Початково молекулу назвали бакмінстерфулереном, але цю назву C_{60} було скорочено до фулерена.

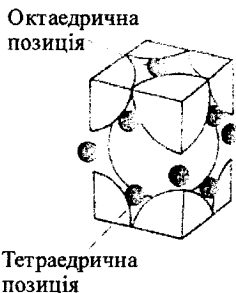


Рис. 1.12. Елементарна комірка кристалічної решітки фулерена C_{60} , легованого лужними атомами

Ці сфероподібні молекули можуть об'єднуватися у твердому тілі з утворенням гранецентрованої (ГЦК) кристалічної решітки, показаної на рис.1.12. Відстань між центрами найближчих молекул в гранецентрованої решітці, що утримуються слабкими Ван-дер-Вальсовими силами, складає близько 1 нм. Оскільки C_{60} рочиняється в бензолі, його монокристал можна виростити при повільному випаровуванні розчину C_{60} в бензолі.

В ГЦК – структурі фулеренів 26% об'єму елементарної комірки пустує, так що лужні атоми можуть легко розміститися в пустотах між сферичними молекулами речовини. Якщо C_{60} і металевий калій помістити у відкачану трубку і нагріти до 400°C , то пари калію дифундують в пустоту з утворенням з'єднань K_3C_{60} . C_{60} – діелектрик, а при легуванні лужними атомами стає провідником. На рис.1.12. показано положення лужних атомів в решітці, де вони займають два вільних тетраедричних положення і велику октаедричну пустоту(в розрахунку на одну молекулу C_{60}). В тетраедричній позиції лужний атом має чотири найближчих сусіди із молекул C_{60} , а в октаедричній - шість. При легуванні C_{60} калієм до утворення K_3C_{60} атоми калію іонізуються до K^+ , а їх електрони зв'язуються з C_{60} , який стає від'ємним іоном. C_{60}^{3-} . Таким чином,

кожна молекула C_{60} отримус три зайвих електрони, слабо зв'язаних з молекулою, і вони здатні рухатися по кристалу з C_{60} . В такому випадку говорять, що C_{60} допований електронами.

Надпровідність в C_{60}

Надпровідність – це стан речовини, при якому електричний опір зразка стає рівним нулю, а магнітне поле в нього проникати не може. Останнє проявляється як зменшення магнітної сприйнятливості χ зразка до значення $\chi = -1$. А.Ф. Хебард з групою вчених в Bell Telephone Laboratory легував кристал C_{60} калієм за описаною вище методикою і виявив перехід його в надпровідний стан при температурі 18 К.

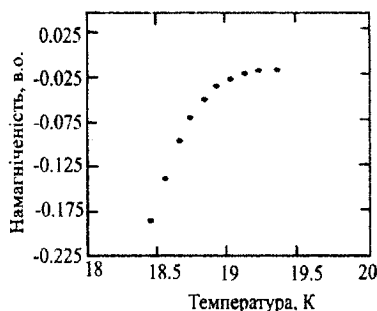


Рис. 1.13. Залежність кривої намагніченості K_3C_{60} від температури, що демонструє перехід у надпровідний стан

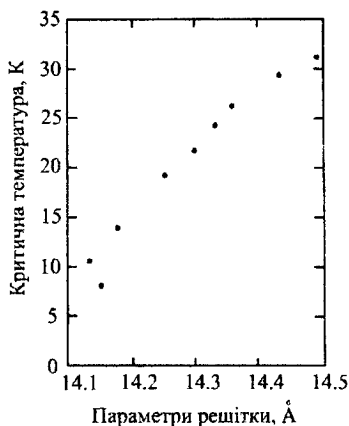


Рис. 1.14. Залежність температури надпровідного переходу сполуки Cs_2RbC_{60} від параметра решітки

На рис.1.13. показано зменшення намагніченості, що є ознакою наявності надпровідної фази. Було виявлено, що решітку з C_{60} можна легувати багатьма лужними атомами, а температура надпровідного переходу може бути збільшена до 33 К для Cs_2RbC_{60} . При збільшенні радіуса атома домішки параметр кубічної решітки з C_{60} збільшиться, а з ним збільшиться і критична температура

надпровідного переходу. На рис.1.14 показана залежність температури переходу від параметра решітки.

В мас-спектрах були виявлені і фулеренові молекули з числом атомів більше, ніж 60, такі як C_{70} , C_{76} , C_{80} , і C_{84} . Додекаедрична молекула вуглецю C_{20} була синтезована при дисоціації $C_{20}HBr_{13}$ в газовій фазі. Молекула $C_{36}H_4$ була отримана шляхом випаровування графіта під дією імпульсного лазера. Була виявлена тверда фаза C_{22} , в якій молекули C_{20} зв'язані проміжним атомом вуглецю. Є сподівання, що такі молекули при відповідному легуванні можуть мати високі температурні надпровідні переходи.

Японські дослідники змогли створити кулясті структури з кремнію. Однак на відміну від вуглецю сам кремній не може утворювати замкнуті структури, а формує замкнуту структуру навколо атома вольфраму у вигляді гексагональної решітки. Потенційним застосуванням таких структур є компоненти квантових комп'ютерів, хімічні каталізатори і нові надпровідники.

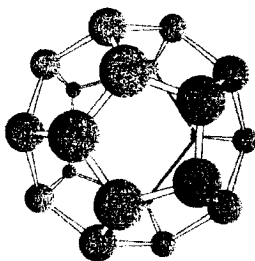


Рис. 1.15. Теоретично прогнозована структура молекули N_{20}

Існує багато теоретичних передбачень стабільних замкнутих структур із інших атомів. Наприклад, показано, що кластер N_{20} буде стабільним у випадку утвореної ним додекаедричної структури (рис.1.15). Розрахунки також показали, що цей кластер буде дуже потужною вибуховою речовиною, приблизно в 3 рази потужнішою від найбільш енергоємних сучасних матеріалів. Однак синтез N_{20} може виявитися дуже складним.

Вуглецеві нанотрубки являють собою протяжні структури зі згорнутих в одношарову або багатшарову трубку графенових шарів. У більшості випадків окрема трубка називається *одношаровою нанотрубкою*. Нанотрубки, що складаються з коаксіальних графітових циліндрів, називаються *багатшаровими нанотрубками*. Діаметр отриманої нанотрубки – 0,714 нм, що є діаметром молекули фулерена C_{60} . Відстань між шарами багатшарової нанотрубки практично завжди становить 0,34 нм, що відповідає віддалі між шарами у графіті. Довжина таких утворень сягає десятків мікрон і на кілька порядків перевищує їхній діаметр (рис. 1.16). Нанотрубка переважно закінчується півсферами, що нагадують половину молекули фулерена.

Властивості нанотрубки визначаються кутом орієнтації графенової площини щодо осі трубки. На рис. 1.16 наведено дві можливі високосиметричні структури нанотрубок – типу „зигзаги” та типу „крісло”. Проте в реальних умовах більшість нанотрубок не володіє високосиметричними формами, а гексагони в них закручуються по спіралі навколо осі трубки. Ці структури називають *хіральними*. Хіральну структуру характеризують кутом хіральності θ_0 - кутом між лінією осі нанотрубки та лінією, що з’єднує два сусідні атоми вуглецю.

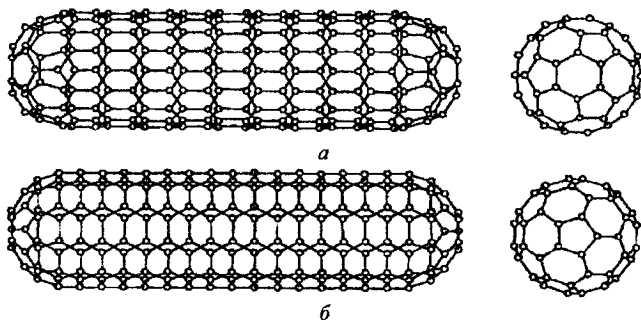


Рис. 1.16. Іdealізовані моделі одношарових нанотрубок з орієнтаціями типу “зигзаг” (а) та типу “крісло” (б)

Існує декілька схем побудови нанотрубки із графенового шару. Розглянемо точки А і В на рис. 1.17, а. Вектор трансляції, що з'єднує А і В, визначається як $\vec{c}_b = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, де n, m – цілі числа, a_1, a_2 – базисні вектори в графеновій площині. Трубка утворюється в результаті скручування графенового шару та з'єднання точок А і В. Тоді вона визначається однозначно єдиним вектором \vec{c}_b . Індекси хіральності одношарової трубки однозначно визначають її діаметр:

$$d = \frac{|\vec{c}_b|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1.1)$$

де $a = \sqrt{3} \cdot d_{c-c}$ – стала решітки.

Зв'язок між індексами та кутом хіральності задається співвідношенням

$$\theta_c = \arctg\left(-\sqrt{3} \frac{m}{2n+m}\right). \quad (1.2)$$

Нанотрубки типу „zigzag” визначаються кутом $\theta_c = 0^\circ$, що відповідає вектору $(n, m) = (n, 0)$. В них зв'язки С-С проходять паралельно до осі трубки (рис. 1.17, а).

Структура типу „крісло” характеризується кутом $\theta_c = \pm 30^\circ$, що відповідає вектору $(n, m) = (2n, -n)$ або (n, n) . Ця група трубок з С-С зв'язками, перпендикулярними до осі трубки (рис. 1.17, б). Решта комбінацій формує трубки хірального типу з кутами $0^\circ < \theta_c < 30^\circ$. Крок спіралі P залежить від кута θ_c .

Під час аналізу структурних особливостей виникає питання про мінімально можливий діаметр нанотрубки, а також про можливість синтезу і стабільного існування нанотрубок з таким діаметром. Спочатку діаметр нанотрубки пов'язувався з діаметром відповідної молекули фулерена, що замикає цю трубку. Таке припущення добре узгоджується, зокрема, з тим фактом, що найбільш поширена нанотрубка зі структурою „крісло” та індексами хіральності $(10, 10)$ має діаметр $\sim 1,3$ нм, як і в молекули фулерена C_{24} , яка також має підвищену стабільність. Проте до недавнього часу не було

виявлено стабільних високо-симетричних нанотрубок діаметром 0,47 і 0,39 нм, які повинні були замикатися молекулами фулеренів C_{36} і C_{20} .

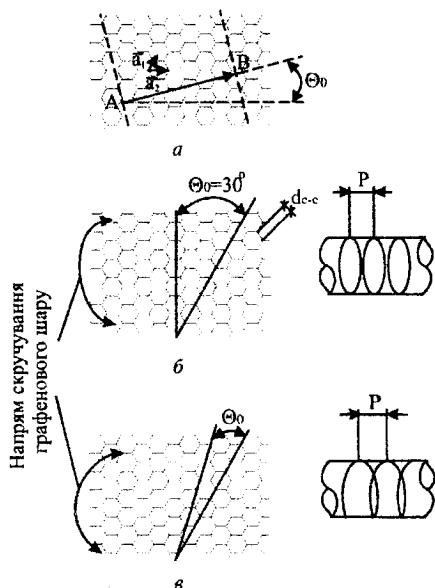


Рис. 1.17. Утворення вуглецевих нанотрубок скручуванням графенових площин у циліндр, з'єднуючи точку А з В θ_0 - кут хіральності (а); трубка типу "крісло", $s_h=(4,4)$ (б); залежність кроку P від кута θ_0 (в)

Багат шарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно більшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди поперечної структури багат шарових нанотрубок зображені на рис. 1.18. Циліндрична структура – сукупність коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок наведена на рис. 1.18, а. Інший різновид цієї структури, показаний на рис. 1.18, б, є сукупністю вкладених одна в одну коаксіальних призм. Остання з наведених структур (рис. 1.18, в) нагадує згорток. Реалізація тієї чи іншої структури в конкретній експериментальній ситуації залежить

від умов синтезу нанотрубки.

Дослідження багат шарових нанотрубок показали, що відстані між шарами можуть мінятися від стандартної величини, 0,34 нм, до її подвоєного значення, 0,68 нм, що вказує на наявність дефектів у нанотрубках, коли один із шарів практично відсутній.

Значна частина багат шарових нанотрубок може мати в перерізі форму багатокутника, так що ділянки плоскої поверхні межують з ділянками поверхні високої кривизни.

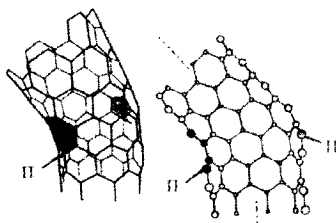
Ці поверхні містять краї з високим ступенем sp^3 -гібризованого вуглецю, які визначають багато властивостей нанотрубок.



а б в
Рис. 1.18. Моделі поперечних структур багатoshарових нанотрубок:

циліндрична (а); шестигранна призма (б); згорток (в)

Інший тип дефектів, що часто спостерігається на графеновій поверхні багатoshарових нанотрубок, пов'язаний з впровадженням у поверхню, що складається переважно з гексагонів, деякої кількості пентагонів або гептагонів. Наявність таких дефектів у структурі нанотрубок призводить до порушення їх циліндричної форми. Причому впровадження пентагону спричиняє опуклий вигин, тоді як впровадження гептагону сприяє виникненню крутого ліктеподібного вигину. Отже, подібні дефекти спричиняють виникнення вигнутих та спіралевидних нанотрубок, причому наявність спіралей з постійним кроком свідчить про більш чи менш регулярне розміщення дефектів на поверхні нанотрубки. Було встановлено, що „крісельні” трубки можуть з'єднуватися з трубками „zigzag” за допомогою ліктового з'єднання, до складу якого входить пентагон (II) із зовнішньої сторони лікта та гептагон з його внутрішньої сторони. Як приклад, на рис. 1.19 наведено з'єднання (5,5) крісельної трубки та (9,0) трубки „zigzag”.



а б
Рис. 1.19. Ілюстрація „ліктового з'єднання” між (5,5) типу „крісло” та (9,0) „zigzag” - трубкою. Перспективний рисунок з пентагональним та гексагональним заштрихованими кльцями (а); структура спроектована на площину симетрії лікта (б)

Вуглецеві трубки поєднують у собі властивості молекул і твердого тіла та інколи розглядаються як проміжний стан між ними. Вже перші дослідження

вуглецевих нанотрубок виявили їхні незвичайні властивості. Деякі з них для одношарових нанотрубок наведені в табл. 1.1.

Електричні властивості одно-шарових нанотрубок значною мірою визначаються їх хіральністю. Численні теоретичні розрахунки виявили загальне правило визначення типу провідності: трубки з (n, n) завжди металічні; трубки з $n - m = 3j$ (j – ненулове ціле число), є напівпровідниками з малою шириною забороненої зони; решта нанотрубок є напівпровідниками з великою шириною забороненої зони. Теоретичні розрахунки підтверджують металічний характер крісельної нанотрубки (n, n) , незалежно від викривлення поверхні. Зі збільшенням радіуса трубки R ширина забороненої зони для напівпровідників з великою і малою шириною зменшується за законом $1/R$ та $1/R^2$ відповідно.

Висока механічна міцність вуглецевих трубок у поєднанні з їхньою електропровідністю дозволяють використовувати їх як зонди в скануючих зондових мікроскопах з роздільною здатністю, що на кілька порядків перевищує роздільну здатність звичайних мікроскопів.

Нанотрубки володіють високими емісійними характеристиками: густина струму автоелектронної емісії в них за кімнатної температури становить $\sim 0,1 \text{ А}\cdot\text{см}^2$ при напрузі $\sim 500 \text{ В}$. Це відкриває можливість створення на їх основі дисплеїв нового покоління.

В нанотрубках з відкритим кінцем має місце капілярний ефект. Їх здатність втягувати в себе розплавлені метали та інші рідкі речовини відкриває перспективу створення електропровідних структур у вигляді ниток діаметром близько нанометра.

Перспективним є використання нанотрубок у хімічній технології. Це пов'язано, з одного боку, з їхньою високою питомою поверхнею і хімічною стабільністю, а з іншого, - з можливістю приєднання до поверхні нанотрубок різних радикалів, які можуть служити надалі або каталітичними центрами, або зародками різних хімічних перетворень.

Деякі властивості одношарових нанотрубок

Властивості	Одношарові вуглецеві нанотрубки	Порівняння з відомими даними
Характерний розмір	Діаметр від 0,6 до 1,8 нм	Роздільна здатність електронної літографії 7 нм
Густина	1,33...1,40 г/см ³	Алюмінію 2,7 г/см ³
Пружність	Пружно згинається під будь-яким кутом	Метали і волокна розламуються по межах зерен
Густина струму	Оцінюють до 1ГА/см ²	Для мідних дрітків 1МА/см ²
Автоемісія	При 1...3 В та на відстані 1 мкм	Для молібденової голки 50...100 В
Теплопровідність	6000, Вт/мК	Алмаз, 3320 Вт/мК

При утворенні на основі багаторазово скручених між собою випадково орієнтованих спіралевидних структур нанотрубок всередині в них виникає значна кількість нанопорожнин, доступних для проникнення зовні рідин або газів. В результаті, питома поверхня матеріалу з нанотрубок, виявляється близькою до відповідної величини для індивідуальної нанотрубки. У випадку одношарової нанотрубки така питома поверхня становить аж $\sim 600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, що створює можливість використання нанотрубок в якості поруватого матеріалу у фільтрах, апаратах хімічної технології тощо. На сьогодні запропоновано різні варіанти вуглецевих нанотрубок у газових сенсорах, які широко використовуються в екології, енергетиці, медицині та сільському господарстві. Створено газові сенсори на основі зміни термо-ЕРС або опору в результаті адсорбції молекул різних газів на поверхні нанотрубок.

Широкого розповсюдження набули не тільки вуглецеві нанотрубки. Наприклад, бороазотні (ALBN), як і вуглецеві нанотрубки, можна хімічно модифікувати шляхом введення у порожнину трубки атомів інших елементів, зокрема, металів. При цьому властивості нанотрубки можуть істотно змінитися. Шляхом квантово-механічних розрахунків методом лінійної комбінації атомних орбіталей встановлено, що введення калію всередину бороазотної трубки хоч практично не збурює енергетичної структури електронних станів в ній, проте додає один електрон у зону провідності, і трубка стає металічною.

Нанотрубки на основі $TiBN$ також характеризуються металічною провідністю. Заборонена зона в незаповненій трубці під час інтеркаляції (впровадженні) атомів перехідних металів звужується від 3,1 до 1 еВ. Зниження концентрації атомів титану призводить до зміни типу провідності нанотрубки з напівпровідникового на металічний. Це можна використати для створення гетеропереходів *широкозонний напівпровідник – метал* та на їх основі різних наноелектронних пристроїв, здатних функціонувати при високих температурах. Наприклад, для створення діода достатньо одну половину трубки заповнити металом, а іншу залишити незаповненою. В такій системі струм протікатиме лише в одному напрямку – від металічного кінця до напівпровідникового.

Недавно відкрито ще один клас нанотрубок – карбонітрид бору, BC_2N . Визначити розміщення різних атомів у графеноподібному шарі BC_2N за допомогою рентгенівської дифракції не вдається через подібність перерізів розсіювання атомів бору, вуглецю й азоту. Проте ймовірно, що зв'язки $C-C$ і $C-N$ у реагентах не руйнуються в процесі синтезу. Тому переважно розглядаються ті варіанти внутрішньшарового атомного впорядкування, в яких зберігається цілісність фрагментів C_2 і CN . Таких структурних моделей для шаруватого гібриду складу BC_2N можна виділити три.

В першій із них кожний атом C має найближчими сусідами по одному атомів C , B і N , а кожний атом B (N) – два C і один N (B). При цьому кути між зв'язками близькі до 120° , а довжини зв'язків можна подати як суму радіусів відповідних атомів. В іншій структурній моделі кожний атом C з'єднаний з двома C і одним B або N , а кожний B (N) – з одним C і двома N (B), утворюючи W -подібні вуглецеві та бороазотні ланцюжки. В третій моделі кожний атом C з'єднаний з одним C і двома B або N , а кожний B (N) – з двома C і одним N (B). Істотна (~15%) різниця довжин зв'язків $C-C$ і $C-N$ призводить до великих структурних напружень.

Крісельні типи, що відповідають цим трьом шаруватим структурам, мають вигляд, наведений на рис. 1.20. Структура $BC_2N-I-(n,n)$ допускає існування нанотрубок лише з парними n , а тому тут зображена трубка $BC_2N-I-(6,6)$. Для трубок $BC_2N-II-(n,n)$ і $BC_2N-III-(n,n)$ можливі також і непарні значення $n=5$, аналогічні до тих вуглецевих та боразотних трубок, що розглядалися вище.

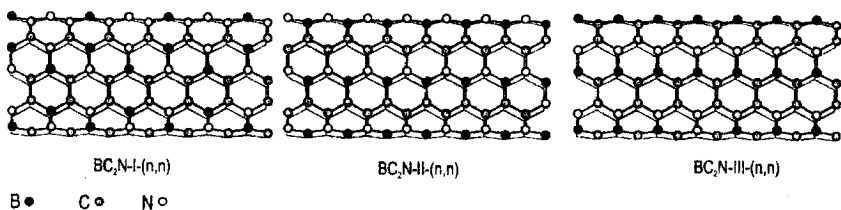


Рис. 1.20. Нанотрубки BC_2N крісельного типу

Електронна структура нанотрубки $BC_2N-I-(6,6)$ визначає металічний характер провідності. Відстань від рівня Фермі до дна валентної зони становить 2,6 еВ. Нанотрубка $-(5,5)$ – вузькозонний напівпровідник з шириною забороненої зони ~ 1 еВ і шириною валентної зони 21,5 еВ. Нанотрубка моделі BC_2N-III має вужчу оптичну щілину (0...0,5 еВ), а ширина валентної зони в ній становить 27,5 еВ через значну (більше 5 еВ) щілину між s - і p -станами. В цілому, карбонітрид бору є матеріалом з менш вираженою іонністю зв'язків, ніж нітрид бору. Отже, типовий характер зонної структури для BC_2N – металічний або вузькозонно-напівпровідниковий.

В розрахунках зонної структури гіпотетичної нанотрубки $GaAs(5,5)$, що є ізоелектронним та ізоструктурним аналогом бороазотної нанотрубки, відстань $Ga-As$ вибирали такою, як і в об'ємному сфалеритоподібному $GaAs$ – 2,44 Å. Встановлено, що ширина валентної зони становить 10,6 еВ; переважно s -зона шириною 2, 7 еВ відділена від переважно p -частини валентної зони щілиною в 4,5 еВ. Отримана зонна діаграма є або

напівметалічною з невеликим (0,1 еВ) перекриттям зон, або має заборонену щільну шириною 0,1...0,3 еВ (об'ємна кубічна фаза – напівпровідник зі щільною 1,43 еВ).

Як згадувалося вище, наявність широкої забороненої зони в бороазотних нанотрубках зумовлена іонною складовою хімічного зв'язку. Хімічний зв'язок у *GaAs* менш іонний, ніж у *BN*. Відповідно, перехід від *BN* до *GaAs* повинен призводити до зменшення або зникнення забороненої зони в нанотрубках.

Розглянемо ще одну неорганічну нанотрубку конфігурації (5,5). Як відомо, об'ємний нітрид алюмінію – напівпровідник із шириною забороненої зони більше 5 еВ і гексагональною решіткою типу вюрциту. З розрахунків виявилось, що ширина валентної зони нанотрубки рівна 17,3 еВ, низькоенергетична *s*-частина валентної зони шириною 1,56 еВ відділена від переважно *p*-частини щільною шириною 10,3 еВ. Ширина забороненої зони становить 3,76 еВ.

Теоретичний розгляд електронної будови нанотрбок на перших початках проводився для випадку ізольованих одностінних нанотрбок, тобто нанотрбок, що не взаємодіють з довкіллям. Проте властивості вуглецевих нанотрбок міняються у випадку переходу від ізольованих нанотрбок до суцільного аналогу. Наприклад, у джгутах з металічних вуглецевих нанотрбок і в багатошарових нанотрубках взаємодія між окремими нанотрубками призводить до утворення щілини між зайнятими та вільними рівнями. У плівках із напівпровідникових вуглецевих нанотрбок з підвищенням тиску спостерігається зменшення ширини оптичної щілини. До того ж нанотрубки в наноелектронних пристроях не ізольовані, а знаходяться в контактi з кристалами. При цьому нанотрубка міститься на кристалічній підкладці і, очевидно, взаємодіє з нею, а кінці нанотрбок повинні сильно взаємодіяти з металевими електродами для забезпечення доброго електричного контакту.

Окрім ізольованих нанотрубок розрізняють також нанотрубки, впроваджені в кристалічну матрицю, наприклад, у канали цеоліту. Останнім часом виник інтерес до створення гібридних пристроїв, в яких нанотрубка знаходиться в контакті зі звичайними об'ємними напівпровідниками. Прикладом таких гібридних систем можуть служити електронні елементи, що складаються з одностінної вуглецевої нанотрубки, зануреної в епітаксійно вирощену напівпровідникову гетероструктуру.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Дати визначення *наночастинки, наноструктури*.
2. Умовний поділ частинок за розмірами виглядає так:...
3. Чи залежить енергія іонізації кластера від кількості атомів в ньому?
4. Проаналізувати структуру фуллерена.
5. Яким способом можна міняти властивості фуллерена?
6. Розміри нанотрубок.
7. Можливі типи нанотрубок.
8. Привести приклади унікальних фізичних властивостей нанотрубок.
9. Чи можливі якісь інші, крім вуглецевих, нанотрубки?
10. Назвати найбільш поширені галузі практичного застосування нанотрубок.

Розділ 2. КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ ОСНОВИ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Глибоке розуміння поведінки наноб'єктів неможливе без залучення до них квантово-механічного розгляду. Нижче ми розглянемо той мінімум положень квантової теорії, які певною мірою дозволять досягнути такого розуміння.

2.1. Гіпотеза де Бройля

Важливим етапом становлення квантової теорії була гіпотеза, запропонована 1923 р. французьким фізиком Луї де Бройлем. До того часу ні у кого не виникало сумнівів про подвійну природу світла – світло одночасно є і хвилею, і частинкою (корпускулою). В залежності від явища, пов'язаного зі світлом, та чи інша його сторона проявляється в різній мірі. Так, для пояснення інтерференційних явищ, потрібно залишити хвильові уявлення про світло, а для пояснення фотоефекту та ін. – корпускулярні. Таку подвійну природу світла назвали *корпускулярно-хвильовим дуалізмом*.

Геніальність гіпотези де Бройля з її глибокими наслідками у твердженні, що *корпускулярно-хвильовий дуалізм має місце не лише для світла, а й для частинок*.

Уявити собі, наприклад, електрон як частинку (корпускулу) нескладно. Складніше уявити електрон як хвилю. Згідно з формулою де Бройля будь-яка частинка масою m , що рухається зі швидкістю v , поводить себе і як хвиля довжини

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}, \quad (2.1)$$

де $p = mv$ – нерелятивістський імпульс, $\hbar = h/2\pi$ – зведена постійна Планка, h – постійна Планка.

Така хвиля називається *хвилею де Бройля*.

Виникає запитання: якщо будь-яке тіло поводить себе і як хвиля, то чому ми не спостерігаємо хвильові властивості оточуючих нас тіл? Покажемо, що гіпотеза де Бройля не суперечить поняттям класичної фізики.

Проаналізуємо величину де Бройлівської хвилі для частинки масою $m = 10$ г, що рухається зі швидкістю $v = 1$ м/с. Неважко показати, що у цьому випадку $\lambda = 6,62 \cdot 10^{-31}$ м. Така довжина хвилі настільки мала, що не може бути зафіксована найчутливішими існуючими приладами, а тому ми не відчуваємо хвильових проявів такої частинки. З (2.1) випливає, що значення довжини хвилі буде тим більшим, чим менша маса частки і чим повільніше вона рухається. Наприклад, для електрона, що рухається зі швидкістю, яка відповідає кінетичній енергії 150 еВ, його де Бройлівська довжина хвилі буде становити приблизно $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м, що співмірне з величиною міжатомних відстаней у кристалічній ґратці. Саме такі оцінки були поштовхом для пошуків експериментального підтвердження гіпотези де Бройля. Відомо, що інтерференційні властивості світла, зокрема, дифракція, спостерігається, коли розміри "оптичного" приладу співмірні з довжиною хвилі. Тому співмірність довжини хвилі, що відповідає енергії 150 еВ, і постійної ґратки в кристалі наштотувало на припущення про можливість спостереження дифракції електронів на кристалічній ґратці.

Таке експериментальне дослідження було проведено Девісоном і Джермером 1927 р. У їх досліді розглядалося відбивання потоку електронів від поверхні монокристалічного нікелю. Аналіз результатів розподілу інтенсивності такого потоку повністю збігався з формулою Вульфа–Брегга, що описує відбивання X -променів від кристалічної поверхні, – виключно хвильове явище. Збіг експериментально отриманої Девісоном і Джермером довжини хвилі з передбаченою теоретично можна розглядати як блискуче підтвердження гіпотези де Бройля.

Того ж таки 1927 р. Томсон спостерігав дифракційну картину під час проходження електронного пучка через металеву фольгу. Пізніше інтерференційні і дифракційні явища спостерігалися і для інших "частинок" – протонів, нейтронів та ін., з чого випливало, що корпускулярно-хвильовий

дуалізм, який спочатку приписували лише світлу, є загальною властивістю всіх об'єктів.

2.2. Рівняння Шредінгера

Відомо, що переважна більшість ефектів і явищ мікроелектроніки визначаються поведінкою електронів. Сама поведінка електронів описується рівнянням Шредінгера, яке має такий вигляд

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi, \quad (2.2)$$

де $i = \sqrt{-1}$ – уявна одиниця; \hat{H} – оператор Гамільтона (гамільтоніан) системи, є оператором енергії, якщо він не залежить від часу t . Для нерелятивістського руху частинки з масою m такий оператор складається з двох операторів:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r, t) \quad (2.3)$$

операторів кінетичної (1-й доданок) і потенційної (2-й доданок) енергій.

В (2.3) ∇ – оператор “набла”, який у декартовій системі координат має такий вигляд:

$$\nabla = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}.$$

Тут \vec{e}_i – орт вздовж i -ої координатної вісі ($i=x, y, z$). Тоді

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

$\psi = \psi(r, t)$ в (2.2) – хвильова функція. Якщо відомий вигляд оператора Гамільтона, то (2.2) дозволяє визначити таку функцію для будь-якого моменту часу, якщо відоме її значення в початковий момент. Отже, рівняння Шредінгера виражає принцип причинності в квантовій механіці.

Рівняння Шредінгера (2.2) було геніальною здогадкою його автора. Сталася вона 1926 р.

Хвильова функція – один з розв'язків рівняння (2.2). Вона має допоміжне значення і використовується для обчислення значень фізичних величин, які знаходяться в стані, що описується такою функцією. Фізичний зміст має не сама хвильова функція, а такий математичний образ

$$|\psi(x)|^2 dx \equiv \psi^*(x)\psi(x)dx,$$

що є величиною пропорційною до ймовірності того, що в результаті вимірів ми знайдемо значення координати частинки системи в області $(x; x+dx)$ простору ($\psi^*(x)$ – функція комплексно спряжена до $\psi(x)$; тут і нижче, поки не наголошено протилежне, x – змінна довільної розмірності).

Якщо інтегрування за всіма координатами по всій області їх зміни від $\psi^*(x)\psi(x)$ призводить до збіжного результату, а саме,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = A_0,$$

то введенням функції $\psi'(x) = \psi(x)/\sqrt{A_0}$ остання рівність переписеться так:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi'(x)|^2 dx = 1. \quad (2.4)$$

Така рівність називається умовою нормування, A_0 – константою нормування, а $\psi'(x)$ – нормованою функцією.

Далі індекс при хвильовій функції опустимо, тоді для нормованих функцій $|\psi(x)|^2 dx$ визначає ймовірність $dW(x)$ значень координати частинки в інтервалі $[x, x+dx]$, яку позначаємо $\rho(x)$. У цьому разі величину

$$\rho(x) \equiv \frac{dW(x)}{dx} = |\psi(x)|^2 \quad (2.5)$$

називають *густиною ймовірності*.

Хвильова функція стану повинна бути:

- неперервною і володіти неперервною першою похідною;
- однозначною;
- скінченною.

Останнє твердження вимагає

$$\begin{aligned} \psi(x) &\rightarrow 0 \\ x &\rightarrow \pm\infty \end{aligned}$$

Для опису стану частинки дуже важливим є *принцип суперпозиції станів*, що складається з двох тверджень:

1. Хвильові функції $\psi(x)$ і $a\psi(x)$ (a – постійна) описують один і той самий стан. Звідси випливає істотна відмінність між хвилею і хвильовою функцією стану. Множення функції, що описує хвилю, на постійну величину призводить до зростання амплітуди коливання, в той час як хвильова функція стану при аналогічному множенні залишається незмінною з точки зору фізики. Хоча умова нормування (2.4) накладає обмеження на зростання такої амплітуди, принцип суперпозиції станів дозволяє використовувати одне, найпростіше значення нормуючого множника.

Окрім того, принцип суперпозиції станів, вказує на невизначеність фазового множника функції стану. Дійсно, якщо $\psi(x)$ задовольняє (2.4), то і

$$\varphi(x) = \psi(x)\exp(i\alpha),$$

задовольнятиме (2.4) (α – фазовий множник). Насправді така невизначеність усувається, оскільки у випадку аналізу фізичних величин, так чи інакше, фігурує не $\psi(x)$, а добуток $\psi(x)\psi^*(x)$, для якого фазовий множник неістотний.

2. Якщо реалізуються стани, що описуються хвильовими функціями $\psi_1(x)$ і $\psi_2(x)$, то частинка може знаходитися також у *змішаному стані* $\psi(x)$

$$\psi(x) = a\psi_1(x) + b\psi_2(x).$$

Тут a і b – постійні, причому $|a|^2$ описує імовірність знаходження частинки в стані $\psi_1(x)$, $|b|^2$ – в стані $\psi_2(x)$. З умови нормування (2.4) випливає

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Отже, опис стану мікрочастинки принципово відрізняється від задання стану класичної частинки, для якої достатньо знати координату і імпульс в певний, один і той самий, момент часу, а також прикладену до неї силу, і далі,

розв'язуючи рівняння руху (рівняння Лагранжа) або систему рівнянь Гамільтона, можна отримати повну інформацію про стан частинки в той чи інший момент часу. Опис стану квантової частинки вимагає знання хвильової функції.

Наступна істотна відмінність між класичною і квантовою фізикою – задання фізичної величини. В квантовій механіці фізичні величини задаються відповідними операторами. Один з них – розглянутий вище оператор Гамільтона. Оператор кінетичної енергії в ньому містить оператор імпульсу

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (2.6)$$

з компонентами $-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z}\right)$.

Вище в (2.3), в записі оператора Гамільтона, з врахуванням (2.6) отримаємо, що 1-ий доданок дорівнює $\frac{\hat{p}^2}{2m}$.

Знання нормованих функцій $\psi(x)$ дозволяє обчислити середнє значення фізичної величини (координати, імпульсу, енергії тощо), що описується відповідним оператором \hat{A} . Дійсно, якщо прийняти до уваги, що $|\psi(x)|^2$ (див. (2.5)) – густина імовірності, то, згідно теорії імовірності, середнє значення оператора \hat{A} в стані $\psi(x)$ запишеться у вигляді

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx.$$

Зазначимо, що для того, щоб середні значення операторів фізичних величин були дійсними, оператори повинні бути *ермітовими* (*ермітово-спряженими*), тобто такими, що задовольняють умову

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \hat{A} \psi_j(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j(x) [\hat{A}^* \psi_i]^* dx.$$

2.3. Рівняння на власні значення. Неперервний і дискретний спектри

Для того, щоб описати стан частинки в стаціонарних умовах – побудувати хвильову функцію, необхідно розв'язати *рівняння на власні функції* і *власні*

значення оператора фізичної величини \hat{A} , який описує певні накладені на частинку фізичні умови (взаємодії, поля). Таке рівняння має вигляд:

$$\hat{A}\psi = A\psi, \quad (2.7)$$

де A у правій частині (2.7) – деяка постійна величина. Один з прикладів такого рівняння, як буде показано нижче, містить $\hat{A} = \hat{H}$.

Під час розв'язання (2.7) можуть мати місце два суттєво відмінні випадки:

1. Постійна A пробігає всі можливі значення, тобто оператор \hat{A} має *неперервний спектр*.

2. Постійна A набуває лише певних значень – оператор \hat{A} має *дискретний спектр*, тобто фізична величина, що відповідає такому операторові, може приймати лише певні значення. Позначимо кожне з них своїм індексом A_n . Тоді (2.7) набуває вигляду:

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n.$$

Один і той самий оператор фізичної величини за різних умов може мати як неперервний, так і дискретний спектр.

Окрім того, слід розрізняти *вироджені* і *невироджені* випадки: відповідність кожному власному значенню однієї хвильової функції стану $\psi_n(x)$ – *невироджений* випадок; і сукупності s хвильових функцій $\psi_n(x)$ – *вироджений* випадок (s -кратне виродження).

Власні функції операторів фізичної величини мають ряд важливих властивостей.

Власні функції операторів з дискретним неvirодженим спектром є, перше, ортонормованими, а саме:

$$\int \psi_n^*(x) \cdot \psi_m(x) dx = \delta_{n,m},$$

де $\delta_{n,m}$ – символ Кронекера

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases},$$

а по-друге, хвильові функції операторів з дискретним спектром утворюють повну (замкнену) систему функцій $\{\psi_n(x)\}$, по якій можна розкласти будь-яку іншу функцію $F(x)$:

$$F(x) = \sum_n a_n \psi_n(x),$$

де коефіцієнти розкладу a_n мають такий вигляд

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \psi_n^*(x) dx.$$

Як зазначалося вище, такі коефіцієнти мають статистичний зміст: їхній квадрат модуля – імовірність з якою частинка, що описується хвильовою функцією $F(x)$, знаходиться в стані $\psi_n(x)$. Очевидно, що

$$\sum_n |a_n|^2 = 1.$$

3. Для сукупності змінних $\{x\}$, має місце також рівність

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x - x'),$$

де $\delta(x - x')$ – дельта - функція Дірака з такою властивістю

$$\int_a^b \delta(x - c) f(x) dx = \begin{cases} f(c), & c \in (a, b) \\ 0, & c \notin (a, b) \end{cases}$$

де $f(x)$ – деяка аналітична функція.

2.4. Стаціонарне рівняння Шредінгера

Розглянемо стаціонарну задачу, коли досліджувана система не міняється з часом. У цьому випадку у рівнянні Шредінгера (2.2) гамільтоніан системи не залежить від часу, а діє лише на просторові змінні, тобто $\hat{H} = \hat{H}(x)$, а функцію стану $\psi(x, t)$ можна подати як добуток функцій, одна з яких залежить тільки від просторових змінних, а інша – лише від часу, а саме:

$$\psi(x, t) = \varphi(x) \chi(t).$$

Підставимо її в (2.2), пам'ятаючи, що частинна похідна по часу діє лише на функцію $\chi(t)$, а похідна по просторовій змінній – на $\varphi(x)$:

$$i\hbar\varphi(x)\frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t)\hat{H}(x)\varphi(x).$$

Таке рівняння дає змогу розділити змінні, тобто подати його так, що у рівнянні ліва його частина залежить тільки від t , а права – від x , а саме:

$$i\hbar\frac{1}{\chi(t)}\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(x)}\hat{H}\varphi(x). \quad (2.8)$$

Таке розділення рівняння рівнозначне існуванню двох рівнянь, утворених з лівої і правої частин (2.8), що дорівнюють одній і тій самій постійній величині E – енергії системи (зміст такої постійної витікає з рівняння, утворене з правої частини рівняння (2.8)). Остаточним результатом розділених рівнянь є хвильова функція

$$\psi_E(x,t) = \exp\left\{-i\frac{Et}{\hbar}\right\}\varphi_E(x),$$

де $\varphi_E(x)$ – розв'язок стаціонарної частини рівняння (2.8), а саме:

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x),$$

або з врахуванням гамільтоніана (2.3) у стаціонарному випадку

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x)\right)\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (2.9)$$

Рівняння Шредінгера придатне для опису поведінки *будь-якого* тіла, включаючи і нанооб'єкти. Проте для опису макротіл (умовність між поділом тіл на мікротіла та макротіла стане зрозумілою нижче) користуються класичною теорією, основою якого є рівняння Ньютона. Таке рівняння математично набагато простіше, а його результати практично не відрізняються від результатів, отриманих для макротіла з розв'язку для нього стаціонарного рівняння Шредінгера. Що стосується опису мікротіл то в переважній більшості класичний підхід для цього непридатний. Тому надалі для опису квазічастинок

зокрема, електрона в стаціонарних процесах, ми будемо користуватися стаціонарним рівнянням Шредінгера.

Все різноманіття ефектів і явищ, зокрема і в наноструктурах будь-якої геометричної форми, криється у вигляді оператора потенціальної енергії $U(x)$ одного і того самого стаціонарного рівняння Шредінгера. Єдина непереборна проблема, яка виникає при розв'язку такого рівняння, є відсутність точного знання вигляду такого оператора. Це змушує кожного разу користуватися певними наближеннями, моделями. Проте навіть такі кроки дозволяють зафіксувати принципово нові результати, відмінні від результатів класичної фізики, в залежності від конкретного вигляду оператора потенціальної енергії. Нижче ми це проілюструємо на прикладах поведінки мікрочастинки в потенціальній ямі, в полі кристалічної матриці та в явищі тунельного ефекту.

Частинка у потенціальній ямі. Розглянемо стаціонарне рівняння Шредінгера, що описує частинку в одновимірній прямокутній потенціальній ямі висотою U_0 і завширшки a (рис.2.1) у відсутності будь-яких взаємодій з нею.

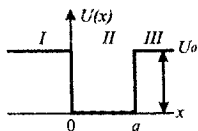


Рис. 2.1. Модель прямокутної потенціальної ями

Аналітичний вираз потенціалу такої ями виглядає так:

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & -\infty < x \leq 0 & \text{I область} \\ 0, & 0 \leq x \leq a & \text{II область} \\ U_0 & a \leq x < \infty & \text{III область} \end{cases}$$

Поділ області зміни $U(x)$ на I, II, III спричинений її неаналітичністю.

Така прямокутна потенціальна яма є хорошим наближенням, зокрема, такого реального об'єкта як гетероструктура. Насправді будь-яка

гетероструктура є трьохвимірним об'єктом. Але її розміри у площині мають макроскопічний характер, а тому, як буде зрозумілим з приведених нижче міркувань, вони не спричиняють якихось особливих квантово-механічних проявів.

Під час аналізу поведінки частинки в прямокутній потенціальній ямі розрізняють:

- зв'язані стани частинки – випадок ями з $U_0 > E$ (E – повна енергія частинки);
- вільний стан частинки – випадок з $E > U_0$.

Розглянемо випадок зв'язаних станів частинки, тобто коли $E < U_0$. З погляду класичної механіки за такої умови частинка повинна перебувати виключно в ямі і може набувати довільні (але, зрозуміло, менші від U_0) значення енергії. Квантова теорія заперечує такий висновок. Вона твердить про можливість лише дискретних – зв'язаних станів. Переконаємося в цьому. Покажемо, що ймовірність перебування частинки поза межами ями відмінна від нуля.

Для областей I, III стаціонарне рівняння Шредінгера має такий вигляд:

$$\frac{d^2 \psi_i(x)}{dx^2} - \beta_0^2 \psi_i(x) = 0, \quad i = I, III \quad (2.10)$$

$$\text{з } \beta_0 = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar},$$

а для області II

$$\frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + k^2 \psi_{II}(x) = 0$$

$$\text{з } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Для областей I, III розв'язок (2.10) можна подати у вигляді

$$\psi_i(x) = a_i e^{\beta_0 x} + b_i e^{-\beta_0 x}, \quad i = I, III. \quad (2.11)$$

а для області II

$$\psi_{II}(x) = a_{II}e^{ikx} + b_{II}e^{-ikx}. \quad (2.12)$$

Тут a_i, a_{II}, b_i, b_{II} – деякі постійні величини.

Вид хвильових функцій (2.11), (2.12) нагадують один одного. Відмінність лише в передекспоненціальних множниках і – важливо – в показниках експонент: замість “ ik ” в I чи III в II – “ β_0 ”. Згідно з формулою Ейлера ($e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$), розв’язок II – гармонічна функція, тоді як в I і III – експоненційно-змінна функція.

Визначимо постійні в (2.11), (2.12), спираючись на властивості хвильових функцій. Умова нормування вимагає, щоб у хвильовій функції в області I $b_I = 0$, а в області III – $a_{III} = 0$. Тоді

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= a_I e^{\beta_0 x} \\ \psi_{III}(x) &= b_{III} e^{-\beta_0 x}. \end{aligned}$$

Далі скористаємося властивістю неперервності та гладкості хвильової функції. “Зшивання” хвильових функцій з областей I і II в точці $x = 0$ дає таке рівняння:

$$a_{II} + b_{II} = a_I, \quad (2.13)$$

а ψ_{II} і ψ_{III} в точці $x = a$

$$b_{III} e^{-\beta_0 a} = a_{II} e^{ika} + b_{II} e^{-ika}.$$

Умова гладкості хвильової функції (тобто збігу похідної від хвильової функції в будь-якій точці при прямуванні до неї ліворуч та праворуч) в точці $x = 0$ призводить до рівняння

$$a_I \beta_0 = a_{II} ik - b_{II} ik,$$

а в точці $x = a$

$$b_{III} \beta_0 e^{-\beta_0 a} = a_{II} i k e^{ika} + b_{II} i k e^{-ika} \quad (2.14)$$

Останні чотири рівняння є системою лінійних відносно шуканих $a_i, a_{II}, b_{II}, b_{III}$ рівнянь, нетривіальний розв’язок якої можливий за умови рівності нулю детермінанта, складеного з коефіцієнтів при невідомих. Розкриваючи такий

детермінант, можна встановити, що його рівність нулю може реалізуватися лише за умови

$$(k^2 + \beta_0^2) \sin ka + 2\beta_0 k \cos ka = 0. \quad (2.15)$$

Це рівняння, беручи до уваги визначення $k \left(k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \right)$, – трансцендентне відносно E , а отже, допускає лише числовий розв’язок. Його корені визначають дозволені значення енергії частинки, що перебуває у потенціальній ямі – *зв’язані стани*. Незалежно від глибини ями в ній присутній по крайній мірі один зв’язаний стан.

Як можна переконатися, розв’язок системи лінійних рівнянь (2.13)–(2.14) відносно a_I , a_{II} , b_{II} , b_{III} показує їх ненульове значення. Отже, хвильова функція, що описує частинку, відмінна від нуля в усіх трьох визначених нами областях. Іншими словами, ймовірність її перебування поза межами самої ями також відмінна від нуля. Величина такої ймовірності істотно залежить від співвідношення між енергією самої частинки та висотою бар’єра, і вона експоненційно спадає в міру віддалення від області ями. Будь-яке “проникнення” частинки поза область ями неможливо пояснити з позиції класичної теорії і є суто квантовим ефектом. Суто квантовим ефектом є також згадане вище твердження про енергію частинки – не довільне її значення, як твердить класична теорія, а лише ті дискретні, які задовольняють (2.15).

Розглянемо отримані вище результати для часткового випадку – частинки в нескінченно глибокій потенціальній ямі. Мовою математики нескінченно глибока потенціальна яма – це умова $U_0 \gg E$. При цьому $\psi_I(x)$, $\psi_{III}(x)$ дорівнюють нулю, і частинка перебуває виключно в самій ямі. Користуючись перетворенням Ейлера, перепишемо хвильову функцію в області II так:

$$\begin{aligned} \psi_{II}(x) = a_{II}e^{ikx} + b_{II}e^{-ikx} &\rightarrow a_{II}\cos kx + ia_{II}\sin kx + b_{II}\cos kx - ib_{II}\sin kx \rightarrow \\ &\rightarrow A_{II}\cos kx + B_{II}\sin kx, \end{aligned}$$

де використані позначення $A_{II} = a_{II} + b_{II}$, $B_{II} = i(a_{II} - b_{II})$.

З умов зшивання хвильових функцій на границях областей, тобто в $x = 0$ та $x = a$, де функції дорівнюють нулю, отримується система рівнянь відносно A_{II} і B_{II} :

$$\begin{cases} A_{II} = 0 \\ A_{II} \cos ka + B_{II} \sin ka = 0 \end{cases}$$

Оскільки B_{II} не може дорівнювати нулю (інакше при $A_{II} = 0$ і $B_{II} = 0$ $\psi(x) \equiv \psi_{II}(x) = 0$ і, таким чином, ми заперечували б існування частинки, яку розглядаємо), то система має розв'язок

$$\sin ka = 0.$$

Така рівність реалізується за умови

$$ka = n\pi, \quad (n - \text{квантове число; } n = 1, 2, \dots).$$

Тут опущено значення $n = 0$, яке не заперечується математикою, проте з погляду фізики це автоматично означало б $\psi(x) \equiv \psi_{II}(x) = 0$, тобто відсутність частинки.

Звідси

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad (2.16)$$

де введений біля E індекс n вказує на квантовий характер енергії.

З умови нормування хвильової функції встановимо константу B_{II} :

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx \rightarrow \int_0^a |\psi_{II}(x)|^2 dx \rightarrow B_{II}^2 \int_0^a \sin^2 kx dx \rightarrow \frac{a}{2} B_{II}^2.$$

Отже, хвильова функція

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x.$$

(Тут ми опустили індекс "II", а дописали індекс "n", який згідно з (2.16), визначає енергетичний стан частинки – її квантовий стан).

Квантовий стан з найнижчою енергією (у нашому цьому випадку з $n = 1$) називається *основним станом*.

Згідно з формулою (2.16)

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad (2.17)$$

тобто енергія в основному стані відмінна від нуля.

Стани з $n > 1$ називаються *збудженими*. На рис.2.2 наведено хвильові функції, відповідні їм ймовірності для основного та двох найнижчих збуджених

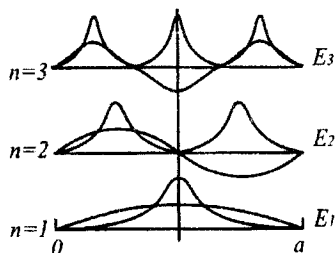


Рис.2.2. Хвильові функції (товсті лінії) та густина ймовірності (тонкі лінії) для основного стану ($n = 1$) та двох найнижчих збуджених станів ($n = 2, 3$) в нескінченній потенціальній ямі завширшки a

станів ($n = 2, 3$). З нього видно, що залежно від квантового стану ймовірність просторового перебування в ямі істотно міняється. Зокрема, якщо ймовірність перебування частинки в основному стані найбільша посередині ями, то тут для першого збудженого стану ($n = 2$) вона дорівнює нулю.

Існування дискретних рівнів енергії характерне для всіх задач, в яких рух

частинок обмежений у просторі.

Як видно із (2.17), дискретність енергетичних станів тим більш помітна, чим менша ширина ями і маса частинки. Тому у цьому відношенні важливою характеристикою є відстань, ΔE_n , між сусідніми ($n + 1$) і n -м рівнями енергії. З рівності (2.17) абсолютну відстань між рівнями можна записати як

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+1). \quad (2.18)$$

Відносна відстань між тими самими рівнями визначається рівнянням:

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2}. \quad (2.19)$$

Як випливає з рівностей (2.18), (2.19), абсолютна відстань між рівнями зростає зі збільшенням n , а відносна відстань, навпаки, зменшується зі

збільшенням квантового числа. Для великих ($n \gg 1$) значень квантового числа ці рівності набувають вигляду $\Delta E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n}{ma^2}$ та $\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2}{n}$, відповідно.

Розглянемо двовимірну задачу. Нехай частинка знаходиться в двовимірній нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі з координатами $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$. До об'єктів, що описуються такою моделлю можна віднести дріт з поперечним перерізом у вигляді прямокутника з площею поперечного перерізу $a \cdot b$. При малих значеннях розмірів перерізу – це модель нанодрота.

Гамільтоніан в області перебування частинки має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

або

$$\hat{H}(x, y) = \hat{H}_1(x) + \hat{H}_2(y) \quad (2.20)$$

Запишемо хвильову функцію $\psi(x, y)$ у вигляді добутку, в якому кожна з функцій залежить лише від однієї змінної

$$\psi(x, y) = F(x)\Phi(y). \quad (2.21)$$

При цьому стаціонарне рівняння Шредингера набуває вигляду

$$\Phi(y)\hat{H}_1(x)F(x) + F(x)\hat{H}_2(y)\Phi(y) = E\Phi(y)F(x),$$

де з під дії оператора винесено функції змінних, на які ця дія не поширюється.

Помножимо останню формулу на $\{F(x)\Phi(y)\}^{-1}$ (для області перебування частинки, цей добуток не дорівнює нулеві) і запишемо постійну E як суму постійних $E_1 + E_2$:

$$\frac{1}{F(x)} \hat{H}_1(x)F(x) + \frac{1}{\Phi(y)} \hat{H}_2(y)\Phi(y) = E_1 + E_2. \quad (2.22)$$

Очевидно, (2.22) розпадається на два незалежні рівняння

$$\hat{H}_1 F(x) = E_1 F(x) \quad \text{і} \quad \hat{H}_2 \Phi(y) = E_2 \Phi(y).$$

Іншими словами, адитивність гамільтоніана (2.22) щодо змінних призводить до системи незалежних щодо змінних рівнянь. Хвильова функція такого стану записується як добуток відповідних хвильових функцій (2.22).

Беручи такий висновок до уваги, хвильова функція для двовимірної потенціальної ями запишеться так:

$$\psi_{nl}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi ly}{b}\right),$$

де $n, l = 1, 2, 3, \dots$, а енергетичний спектр частинки

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left\{ \frac{n^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} \right\}.$$

Інший важливий різновид двохмірної потенціальної ями є яма з криволінійним поперечним перерізом. Якщо такий переріз круг з радіусом a , то потенціал, записаний у полярних координатах, має вигляд:

$$U(\rho) = \begin{cases} U_0, & \rho \geq a \\ 0, & \rho \leq a \end{cases}$$

де ρ і φ – полярні координати ($\rho = (x^2 + y^2)^{1/2}$, $\text{ctg}\varphi = x/y$).

Аналогічні міркування можна поширити на тривимірну прямокутну яму – коли частинка просторово обмежена, а саме в об'ємі $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c$. У цьому разі хвильова функція

$$\psi_{nlk} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi ly}{b}\right) \sin\left(\frac{\pi kz}{c}\right),$$

де c – ширина ями в напрямку z , числа n, l, k – квантові числа, які нумерують відповідні рівні, а енергія частинки

$$E_{nlk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left\{ \frac{n^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} + \frac{k^2}{c^2} \right\}.$$

де кожне з n, k, l приймає незалежно значення $1, 2, 3, \dots$

Як бачимо, частинка в безмежно глибокій потенціальній ямі будь-якої розмірності володіє дискретним спектром.

Оскільки, згідно (2.18), віддаль між енергетичними рівнями обернено пропорційна до квадрата розміру ями, то чим більший простір перебування частинки, тим густіше розташовані її енергетичні рівні. Отже, для дуже великої ями енергетичні рівні будуть розташовані настільки близько, що неможливо зауважити лінійчатий характер спектру. У такому випадку говорять, що спектр частинки є *квазінеперервним*.

Тунельний ефект. *Тунельний ефект* – проходження квантової частинки через потенціальний бар'єр – ще одне квантово-механічне явище, яке не піддається нашій уяві. Дійсно, важко собі уявити, щоб частинка, з енергією нижчою від висоти бар'єру, падаючи на нього, могла пройти через нього. Нижче переконаємося, що твердження квантової механіки на таку можливість позитивне.

Для розуміння суті тунельного ефекту достатньо розв'язати стаціонарне рівняння Шредінгера з простим модельним бар'єром, потенціал якого є

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & x \in [0, l] \\ 0 & x \notin (0, l) \end{cases}$$

і його вигляд зображений на рис.2.3.

Нехай енергія частинки $E < U_0$. Аналогічно до підходу, застосованого вище, запишемо

(з точністю до позначень) такі рівняння Шредінгера:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) = 0 \text{ в областях } I - x < 0, III - x > l,$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + n^2 k^2 \psi(x) = 0 \text{ в області } II - x \in [0, l] \quad (2.23)$$

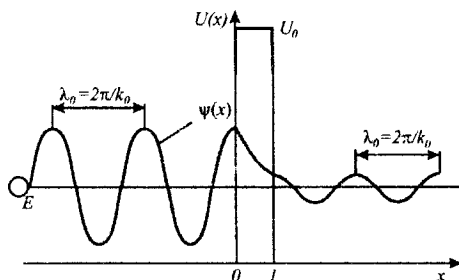


Рис.2.3. Прямокутний потенціал бар'єра висотою U_0 і шириною l . Частинка з енергією $E < U_0$ падає на бар'єр зліва. Певна порція хвилі частинки відбивається від бар'єра (її на рисунку не показано), а деяка порція хвилі, з меншою амплітудою, ніж у падаючої, але з тією самою довжиною хвилі λ_0 появляється праворуч від бар'єра

Тут, як і вище, $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, а в (2.23) ми ввели аналогічно до того, як це робиться в оптиці, показник заломлення n (не плутати з головним квантовим числом!):

$$n = \sqrt{\frac{E - U_0}{E}}.$$

Відповідними розв'язками рівнянь в I та III областях є:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.24)$$

$$\psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + Ke^{-ikx}. \quad (2.25)$$

В цих виразах зміст доданків такий самий, як і у задачі частинки в потенціальній ямі: перший з них можна розглядати як падаючу хвилю, а другий – як відбиту. Оскільки нижче ми розглядатимемо рух частинки зліва направо, то при цьому в III області відбитої хвилі не існує. Цей факт врахуємо рівністю $K = 0$.

Аналогічно для області II розв'язок має такий вигляд:

$$\psi_{II}(x) = \alpha e^{iknx} + \beta e^{-iknx}. \quad (2.26)$$

Математична суть тунельного ефекту – знайти відносну частку ймовірності перебування частинки у III області щодо ймовірності у I області – імовірність тунелювання. Відношення інтенсивності цієї хвилі до інтенсивності падаючої на бар'єр, $D = \left| \frac{C}{A} \right|^2$, тобто імовірність частинки просочитися через бар'єр, носить назву *коефіцієнт прозорості бар'єра*. Оскільки D не абсолютна, а відносна величина, то в ній можна прийняти $A = 1$ і тоді $D = |C|^2 \rightarrow CC^*$.

Використовуючи умову неперервності хвильових функцій та її перших похідних на границях областей, а саме

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0), \quad \left. \frac{\partial \psi_I(x)}{\partial x} \right|_0 = \left. \frac{\partial \psi_{II}(x)}{\partial x} \right|_0,$$

$$\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l), \quad \left. \frac{\partial \psi_{II}(x)}{\partial x} \right|_l = \left. \frac{\partial \psi_{III}(x)}{\partial x} \right|_l,$$

отримаємо систему однорідних рівнянь щодо п'яти невідомих коефіцієнтів у виразах для хвильових функцій (2.24) – (2.26), тобто A, B, α, β, C . З розв'язку такої системи рівнянь отримуємо

$$C = \frac{4ne^{-ikl}}{(1+n)^2 e^{mkl} - (1-n)^2 e^{-mkl}}. \quad (2.27)$$

Як зазначалося вище, ми аналізуємо випадок $E < U_0$. При цьому, згідно з визначенням, $n = \sqrt{\frac{E-U_0}{E}}$, n уявне. Подамо його в такому вигляді

$$n = is \left(s = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}} \right). \text{ Тоді з (2.27)}$$

$$C = \frac{4ise^{-ki}}{(1+is)^2 e^{-ksl} - (1-is)^2 e^{ksl}}.$$

У знаменнику, для більшого, ніж довжина хвилі, бар'єра другий доданок значно менший від другого. Знехтуємо ним. При цьому

$$D = \frac{16s^2}{(1+s^2)^2} e^{-2ksl} = D_0 e^{-2ksl}$$

або, використовуючи визначення k і n ,

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}l}. \quad (2.28)$$

З точки зору класичної теорії за умови $\frac{E}{U_0} < 1$ коефіцієнт проходження дорівнює нулю – частинка не може подолати бар'єр. Висновок отриманого квантово-механічного результату – принципово відмінний: навіть у випадку $\frac{E}{U_0} < 1$ частинка здатна проходити бар'єр.

Аналіз формул (2.28) дозволяє встановити ті параметри, які визначають коефіцієнт прозорості, а саме:

- маса частинки. Її зростання веде до спадання D . Тому для класичної частинки (випадок великої маси) $D \approx 0$;

- ширина бар'єра. Її збільшення призводить до спадання коефіцієнта прозорості;

- висота бар'єра або, точніше, різниця ($U_0 - E$). Її зростання веде до зменшення імовірності проходження частинки через бар'єр.

Приведені фактори вказують, що, в принципі, тунельний ефект, який реально можна спостерігати, можливий лише для випадку певних геометричних розмірів самого бар'єра (l), енергетичних характеристик як бар'єра (U_0), так і бомбардуючої частинки (E), її маси. Для будь-якої частинки, з макрочастинками включно, тунельний ефект можливий, проте для макрочастинок він настільки малий, що зафіксувати його експериментально неможливо.

2.5. Квантова теорія водневоподібних атомів

Ще одна квантово-механічна задача, яка розглядає водневоподібні атоми, дозволяє отримати аналітичні розв'язки. Найпростішим водневоподібним атомом є атом водню. Атом водню – це система з ядра і електрона, що обертається навколо нього. Кулонівська взаємодія між ними в трьохмірному просторі описується потенціальною енергією

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

де r – відстань між електроном і ядром. Та обставина, що ця енергія залежить саме від відстані, і не залежить від напрямку, в якому знаходиться електрон по відношенню ядра, є дуже важливою особливістю, яка і дозволяє розв'язати задачу аналітично. Потенціал подібного типу називають *сферично-симетричним*. Такий потенціал має місце для будь-якого атома з зарядовим числом Z - атома з зарядом ядра $+Ze$, в полі якого обертається єдиний електрон. Це і є *водневоподібний атом*. Для нього потенціал має вигляд

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Таким чином, для отримання енергетичних рівнів та хвильових функцій електрона у водневоподібному атомі необхідно розв'язати стаціонарне рівняння (2.9). При цьому виявляється особливо цінною сферична симетричність потенціалу. В ній гамільтоніан (2.3) у випадку стаціонарної задачі в сферичній системі координат (z, θ, φ) має такий вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2 \hat{\Lambda}}{2mr^2} + U(r),$$

де

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Незважаючи на більш громіздкий вигляд такого гамільтоніана у порівнянні з компактним гамільтоніаном (2.3), він при розгляді стаціонарного рівняння Шредінгера дозволяє розділити його за змінними r, ϑ, φ , що спрощує математичну сторону задачі. Не вдаючись в деталі математичних розрахунків, обмежимося розглядом найважливіших результатів задачі, і пояснимо їх фізичний зміст.

Теорія диференціальних рівнянь твердить, що приведені рівняння має розв'язки, що забезпечують однозначні, скінченні і неперервні хвильові функції такого виду

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.29)$$

лише за умови, що власні значення для так званих зв'язаних станів є такі:

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.30)$$

Представлення хвильової функції (2.29) у вигляді добутку так званої радіальної $R_{nl}(r)$ та кутової $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ складових можливе лише за умови розділення змінних в рівнянні Шредінгера, що допускає сферично-симетричний потенціал. З (2.30) випливає, що зв'язані квантові стани (про це свідчить знак мінус E_n) – це набір дискретних енергетичних рівнів. n – головне квантове

число. Найнижчий рівень E_1 , що відповідає мінімально можливій енергії, – основний, а всі останні ($E_n > E_1$, $n = 2, 3, \dots$) – збуджені. Такі рівні зображені на рис.2.4.

При $n \rightarrow \infty$ $E_n \rightarrow 0$, електрон покидає ядро і його рух стає вільним. Енергія іонізації водневоподібного атома рівна

$$E_i = -E_1 = \frac{mZ^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$$

Для атома водню вона становить 13.55 еВ.

Індекси в хвильовій функції $\gamma_m(\varphi)$ – це орбітальне (чи азимутальне, l) та магнітне (m) квантові числа. Поява орбітального квантового числа є наслідком того, що момент імпульсу L електрона квантується, і визначається формулою

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

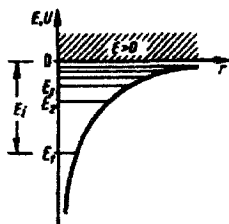


Рис.2.4. Енергетичні стани в воднеподібному атомі

Орбітальне квантове число не довільне, а при заданому n приймає n значень, а саме: $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

З розв'язку рівняння Шредінгера випливає також, що вектор \vec{L} момента імпульсу електрона може мати лише такі орієнтації в просторі, при яких його проекція L_z на напрямок зовнішнього магнітного поля, прикладеного вздовж OZ , приймає квантовані значення, кратні \hbar :

$$L_z = \hbar m,$$

де магнітне квантове число m при заданому l може приймати $(2l+1)$ значення $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$

Наявність квантового числа m призводить у магнітному полі до розщеплення рівня з орбітальним квантовим числом l на $2l+1$ підрівнів. Таке розщеплення носить назву *ефект Зесмана*.

Приведений вище зв'язок між квантовими числами дозволяє встановити число різних станів, що відповідає заданому n , а саме:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Для електрона існує четверте квантове число – *спінове*, яке приймає два значення, образно кажучи, *спін-вверх* і *спін-вниз* для кожного квантового стану. Таким чином, з врахуванням спіна число різних станів буде $2n^2$.

Якщо пригадати, що квадрат модуля хвильової функції описує густину розподілу електрона в просторі, то в даному випадку *квантові числа n і l характеризують розмір і форму електронної хмаринки, а квантове число l – орієнтацію хмаринки в просторі* (див. рис. 2.5).

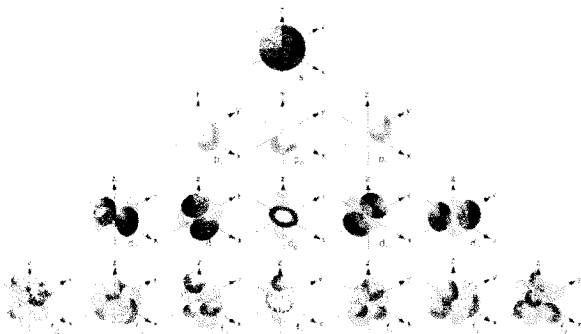


Рис. 2.5. Атомні орбіталі з $l = 0, 1, 2, 3$ чи відповідно s -, p -, d -, f -стани

За термінологією, прийнятій в спектроскопії, стан електрона з квантовим числом $l = 0$ називають *s-станом* (чи *s-електроном*), з $l = 1$ – *p-станом*, з $l = 2$ – *d-станом*, з $l = 3$ – *f-станом* і т. д. Значення головного квантового числа вказують перед умовним позначенням орбітального квантового числа. Наприклад, електрони в станах $n = 3$ і $l = 0$ і 1 позначаються відповідно символами $3s$ і $3p$.

Для електрона, як і для будь-якого ферміона, має місце *принцип Паулі* (чи *принцип заборони Паулі*), який твердить, що багаточастинковій системі не взаємодіючих *ферміонів*, ніякі дві частки не можуть описуватися *хвильовими функціями* з однаковим набором усіх *квантових чисел*. Класифікація за квантовими числами з використаннями цього принципу дозволяє описати Періодичну систему елементів, оптичні переходи і багато іншого.

2.6. Квантова теорія молекули

Спираючись на результати попередніх розділів, ми можемо перейти до більш складного квантово-механічного об'єкта - молекули. Звісно, нас і далі буде цікавити інформація, що випливає з розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера (2.5) – хвильові функції та власні значення системи. Іншими словами, що стосується математичного забезпечення задачі, то воно залишилося (та й залишається для будь-якого об'єкта) тим самим, що і вище. Різниця між конкретними задачами криється у вигляді оператора потенціальної енергії. Вище ми в цьому переконалися, розглядаючи задачі з потенціалом прямокутної ями, потенціального бар'єру, з центрально-симетричним потенціалом.

Розглянемо найпростішу – двохатомну молекулу. Отримані при цьому результати дозволять, крім іншого, зрозуміти те, що мовою хіміків називають *хімічний зв'язок* – термін вживаний для опису молекул чи кристалічних тіл.

Отже, хай є два атоми *A* і *B*. Гамільтоніан, що описує їх в загальному випадку (в системі одиниць $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$) виглядає так:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \right) - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}}, \quad (2.31)$$

де

- перші два доданки (дужки) – гамільтоніани ізольованих атомів;
- 3-ій і 4-й доданки – кулонівська електрона з чужим ядром

($r_{B1}(r_{A2})$ – радіус-вектор електрона на атомі A щодо атома B (радіус-вектор електрона на атомі B щодо атома A));

- 5-й і 6-й доданки – кулонівська взаємодії електронів та ядер відповідно.

Розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера з двома першими доданками для випадку атома водню ми отримали вище. Формально вони залишаються такими, коли атоми A і B розсунути нами нескінчену відстань. В загальному випадку кожен з електронів на A чи B описується на мові бра-векторів $|\alpha\rangle$ чи $|\beta\rangle$ та відповідними їм дискретними станами (рівнями). При зближенні атомів за певних умов зсув цих рівнів, за рахунок перекриття хвильових функцій, може стати таким, що загальна енергія системи $A+B$ буде меншою, ніж сумарна енергія ізольованих A і B . Таким чином, при цьому утворюється термодинамічно вигідна система, $A+B$, - молекула.

Існує ряд наближених методів квантово-механічного розрахунку молекул. Один з досить поширених для опису енергії *заповнених* електронних станів в молекулах та кристалах є *метод комбінації атомних орбіталей* (ЛКАО, LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Такий метод особливо ефективний, якщо зміни станів, спричинених взаємодією, незначні по відношенню до станів ізольованих атомів.

Суть ЛКАО полягає в поданні хвильової функції α -го стану молекули (чи кристалічного тіла) ψ_α у вигляді суперпозиції атомних орбіталей $|i\rangle$, тобто

$$\psi_\alpha = \sum_i c_i |i\rangle, \quad (2.32)$$

де $|i\rangle \in \{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$ - базисні функції, а c_i - деякі невідомі константи (взагалі кажучи, комплексні), які визначають вміст $|i\rangle$ -ї орбіталі в молекулярній хвильовій функції.

Рівняння на власні значення для молекули, що описується гамільтоніаном (2.31) розв'язати неможливо оскільки неможливо знайти функцію ψ , для якої

$\frac{\hat{H}\psi}{\psi}$ буде постійною і незалежною від положення електрона. Тому усереднимо

$\hat{H}\psi$ по всьому простору:

$$\int \psi^* \hat{H}\psi d^3x = \int \psi^* E\psi d^3x,$$

звідки

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi d^3x}{\int \psi^* \psi d^3x} \quad (2.33)$$

Навіть в рамках ЛКАО існують різні наближення. В одному з них ігнорують самоузгодженістю рухів електронів в молекулі. Якщо в молекулі два електрони, то довільний з них уникає перебувати в області, зайнятій іншим електроном. Отже, рухи електронів скорельовані. Якщо таку кореляцію зігнорувати, то результуюча хвильова функція виражається через координату одного електрона. Такі хвильові функції називаються *молекулярними орбіталями*.

Для наочності розглянемо двохатомну молекулу, використовуючи двохмірний базис $|1\rangle, |2\rangle$ - атомні орбіталі двох різних атомів. При цьому, згідно з (2.32), молекулярна хвильова функція

$$\psi = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle. \quad (2.34)$$

Підставляючи (2.34) у вираз (2.33), отримаємо

$$E = \frac{\int (c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle)^* H (c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle) d^3x}{\int (c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle)^* (c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle) d^3x} \Rightarrow \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}, \quad (2.35)$$

де остаточний вираз отриманий після розкриття дужок та використання позначень

$$H_{11} = \int \langle 1|H|1\rangle d^3x, \quad (2.36)$$

$$H_{12} = \int \langle 1|H|2\rangle d^3x, \quad (2.37)$$

$$H_{22} = \int \langle 2|H|2\rangle d^3x. \quad (2.38)$$

Інтеграли типу H_{ij} (в нас H_{11}, H_{22}) називають *кулонівськими*. Вони є долями енергії молекули, пов'язаними з атомними функціями. Проте це не енергетичні рівні атомів, оскільки розрахунок H_{ij} ведеться на гамільтоніані молекули, а не окремих атомів. Лише при взаємному віддаленні атомів H_{ij} будуть прямувати до значень незбурених атомних рівнів. H_{ij} ($i \neq j$, в нас H_{12}) – *резонансний інтеграл (енергія ковалентного зв'язку)*, а S_{ij} – *інтеграл перекриття*.

Для визначення коефіцієнтів c_1, c_2 використовується *варіаційний принцип*, що дозволяє знайти стійку систему, тобто систему з мінімальною енергією.

Варіаційна процедура полягає в прирівнюванні до нуля частинних похідних від E з (2.33) по кожному з коефіцієнтів c_1, c_2 . Згрупувавши члени для випадку задачі (2.35), отримаємо

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

тобто систему двох лінійних однорідних рівнянь.

Нетривіальний розв'язок такої системи відносно c_1, c_2 можливий лише за умови при певних значеннях енергії, а саме, тих, що є розв'язками так званого секулярного детермінанта

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

Тут $|\dots|$ – детермінант.

Розкриваючи стандартним чином такий детермінант, отримуємо квадратне рівняння відносно E , а отже, два корені. (В загальному випадку кількість коренів співпадає з розмірністю секулярного детермінанта, тобто з кількістю врахованих базисних атомних орбіталей).

Застосуємо отримані результати до найпростішої молекули – молекули водню. Основний атомний стан водню – $1s$. В припущенні $S_{ij} = \delta_{ij}$ (δ_{ij} - символ Кронекера) і приймаючи до уваги, що в даному випадку $H_{11} = H_{22} = \varepsilon_{1s}$ та $H_{12} = H_{21}$, отримуємо

$$\varepsilon_b = H_{11} - H_{12} = \varepsilon_{1s} - H_{12} \quad (2.40)$$

$$\varepsilon_a = H_{11} + H_{12} = \varepsilon_{1s} + H_{12} \quad (2.41)$$

так звані зв'язуючий та антизв'язуючий стани (індекси b та a від англійських слів *bonding* та *antibonding* – зв'язуючий та антизв'язуючий, відповідно). Як видно, $\varepsilon_b < \varepsilon_a$, отже, саме ε_b відповідає стабільному молекулярному станіві.

Підставляючи (2.40) в (2.39) з врахуванням умови нормування хвильової функції (2.34), $c_1^2 + c_2^2 = 1$, отримуємо $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Стандартний графічний вигляд зв'язуючих та антизв'язуючих станів поданий на рис.2.6.



Рис.2.6 Схематичне зображення симетричної (а) та антисиметричної (б) хвильових функцій молекули водню

Слід зазначити, що процедура знаходження енергії запропонованим методом (див. (2.35)) – непростий навіть для молекули водню. Якщо прийняти до уваги вигляд гамільтоніану, то будь-який інтеграл $H_{ij} = \int \langle \hat{H} | j \rangle \langle j | d^3x$ розбивається на ряд непростих інтегралів. Зрозуміло, що кількість подібних інтегралів росте як тільки перейти до складніших

молекул, наприклад, BCl_3 чи при врахуванні кількості станів, за якими проводиться розклад (2.32) (чим менша кількість базисних орбіталей, тим простіші розрахунки, хоч при цьому понижується їх точність). Тому розрахунки методом ЛКАО застосовуються до невеликих молекул.

Таким чином, ми отримали важливий висновок, що утворення молекули з двох атомів водню супроводжується розщепленням їхніх $1s$ -станів на два стани, енергетично розділених на величину $2H_{12}$ - подвоєну величину енергії ковалентного зв'язку.

Атом водню є унікальним у порівнянні з будь-яким іншим атомом. Як зазначалося вище, його валентний стан - $1s$ -стан, тоді як літій, натрій та інші елементи 1-ї групи періодичної системи мають валентними як s -стани, так і p -стани. Тому більш строгий аналіз використання методу ЛКАО вимагає обов'язкового включення в розклад (2.32) p -станів.

2.7. Іонний та ковалентний типи хімічного зв'язку

За компонентами, що утворюють молекулу, слід розрізняти два їх типи: 1) *гомеополярні* та 2) *гетерополярні*. Гомеополярні молекули утворюються тотожними молекулами - $Li_2, Be_2, C_2, N_2...$ До них, зрозуміло, відноситься і молекула водню, H_2 .

Гетерополярні молекули утворюються різними атомами, отже, в них $H_{11} \neq H_{22}$. В якості прикладу відмінностей результатів у порівнянні з молекулою водню при розгляді гетерополярної молекули розглянемо молекулу LiH . Для неї у випадку двох базисних станів та за умови $S_{ij} = \delta_{ij}$ рівняння (2.39) переписуться так:

$$\begin{cases} c_1 (\varepsilon_s^{(1)} - E) + c_2 H_{12} = 0 \\ c_1 H_{21} + c_2 (\varepsilon_s^{(2)} - E) = 0 \end{cases}, \quad (2.42)$$

тобто замість ідентичних значень ε_s у випадку атомів водню у молекулі

водню тут введені дві різні енергії - $\varepsilon_s^{(1)}$ для низькоенергетичного стану та $\varepsilon_s^{(2)}$ для високоенергетичного. Різниця між цими станами,

$$V_s = \frac{1}{2}(\varepsilon_s^{(2)} - \varepsilon_s^{(1)}),$$

носить назву *енергії іонного зв'язку*.

З розв'язку секулярного детермінанта, що випливає з рівняння (2.42), отримуємо

$$\varepsilon_b = \tilde{\varepsilon} - \sqrt{H_{12}^2 + V_s^2}, \quad (2.43)$$

$$\varepsilon_a = \tilde{\varepsilon} + \sqrt{H_{12}^2 + V_s^2}, \quad (2.44)$$

де $\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\varepsilon_s^{(2)} + \varepsilon_s^{(1)})$ - середнє значення між станами $\varepsilon_s^{(1)}$ та $\varepsilon_s^{(2)}$.

$\varepsilon_b, \varepsilon_a$ - зв'язуючі та антизв'язуючі стани відповідно. Густина зарядів на різних атомах, які являють собою вирази $e|\psi_a|^2$ та $e|\psi_b|^2$ в зв'язуючих та антизв'язуючих станах, різна. Той атом, де така густина вища, називають *аніоном*, а той, де нижча - *катионом*.

Такий перерозподіл заряду спричиняє утворення дипольного моменту і є причиною назви зв'язку між атомами - *іонним*. Ступінь іонності визначається співвідношенням між ваговими множниками в розкладі типу (2.32) c_1 та c_2 чи, точніше, c_1^2 та c_2^2 .

Якщо підставити (2.43) в (2.42), отримаємо

$$c_1 = \frac{H_{12}}{\sqrt{H_{12}^2 + V_s^2} - V_s} c_2.$$

Якщо хвильові функції атомів не перекриваються, то ймовірність перебування електрона на атомі 1 (на атомі 2) дорівнює $\frac{c_1^2}{c_1^2 + c_2^2}$ ($\frac{c_2^2}{c_1^2 + c_2^2}$), що випливає з теореми про середнє. Можна твердити, що ймовірність перебування електрона на атомі 1 (на атомі 2) дорівнює $(1 + \alpha_p)/2$ ($(1 - \alpha_p)/2$), де

безрозмірна величина є *ступінню іонності*.

$$\alpha_p = \frac{V_3}{\sqrt{H_{12}^2 + V_3^2}} \quad (2.45)$$

Іншим важливим поняттям у мові хімічного зв'язку є так звана *ступінь ковалентності*

$$\alpha_c = \frac{H_{12}}{\sqrt{H_{12}^2 + V_3^2}} \quad (2.46)$$

З (2.45), (2.46) випливає рівність $\alpha_p^2 + \alpha_c^2 = 1$. Відмінність від нуля кожного з α_c, α_p є суттю *іонно-ковалентного зв'язку*.

В утворенні будь-яких інших двохатомних, окрім H_2 , гомеоплярних молекулах (Li_2, Be_2, \dots) беруть участь, крім s -станів, p - та вищі стани. Якщо обмежитися додатково p -станами, то слід врахувати орієнтований в просторі їхній характер. Як показано на Рис.2.5, хвильова функція s -станів є сферично-симетричною. Її кутова частина (саме вона визначає її орієнтацію) $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$.

Коли ж мова заходить про p -стани, то їхня орієнтація визначається так:

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi).$$

З таких функцій можна утворити лінійну комбінацію, які, згідно принципу суперпозиції, мають право на існування. Зокрема, три нові нормовані хвильові функції

$$|p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,+1}(\theta, \varphi)) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi,$$

$$|p_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,+1}(\theta, \varphi)) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi,$$

$$|p_z\rangle = Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

будуть орієнтовані вздовж відповідних координат прямокутної декартової

системи координат (рис.2.5). Саме ці кутові частини в хвильових функціях p -станів разом з s -станами нижче будуть використані в створенні молекулярних станів методом ЛКАО.

Щоб відчутти наслідки при розгляді енергетичного стану залучення крім s -стану ще й p -станів в гомеополярних молекул, зупинимося спочатку на аналогічні прояви в гетерополярних молекулах, атоми яких мають валентні електрони різного типу – хай один s -стан та один p -стан, конкретно, p_x -стан. Такі атоми утворюють два зв'язки, що підтверджується існуванням молекул $ZnCl_2, ZnBr_2 \dots$ Утворимо з вихідних атомних орбіталей дві нові хвильові функції:

$$\psi_1 = a_1 |s\rangle + c_1 |p_x\rangle \quad \text{та} \quad \psi_2 = a_2 |s\rangle + c_2 |p_x\rangle. \quad (2.47)$$

Для встановлення величин коефіцієнтів a_1, a_2, c_1, c_2 скористаємося

- умовою ортонормованості, тобто $\int \psi_i^* \psi_j d^3x = \delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2$);
- умовою еквівалентності функцій ψ_1, ψ_2 .

Хвильові функції, утворених з атомних орбіталей різного типу, з такою еквівалентністю називаються *гібридними хвильовими функціями*

Зі сферичного характеру s -станів та умови їхньої еквівалентності витікає

$|a|^2 = \frac{1}{2}$ і $a = a_1 = a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Далі з умови нормування для молекулярної функції ψ_1 ,

$$\int \psi_1^* \psi_1 d^3x = 1,$$

після підстановки вигляд такої функції (див. (2.47)) з врахуванням ортонормованості s - та p_x - станів, отримаємо

$$a^2 + b_1^2 = 1 \quad \text{звідки} \quad b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

З врахуванням ортогональності молекулярних функцій ψ_1 та ψ_2 ,

$\int \psi_1^* \psi_2 d^3x = 0$, отримаємо рівняння

$$a^2 + b_1 b_2 = \frac{1}{2} + \frac{b_2}{\sqrt{2}} = 0 \quad \text{звідки} \quad b_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Після підстановки отриманих значень коефіцієнтів в молекулярні функції (2.47),

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}|s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} + \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos\theta, \quad (2.48)$$

$$\text{і } \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} - \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos\theta. \quad (2.49)$$

Видно, що обидві гібридні хвильові однаково описують зарядовий розподіл з єдиною різницею, що ψ_1 описує таку орієнтацію вздовж осі oz , а ψ_2 - напрямку вздовж Ox . Ця обставина і визначає лінійчасту форму молекули типу $ZnCl_2$.

Прoаналізуємо таку величину як міцність зв'язку гібридних функцій у порівнянні зі зв'язками, утвореними електронами у незмінних s - та p_x -станах. Міцність зв'язку пропорційна самим хвильовим функціям. Отже, максимальні значення гібридних функцій

$$(\psi_1)_{\max} = (\psi_2)_{\max} = \frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{8\pi}} = 0.544,$$

тоді як для відповідно s - та p - станів

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = 0.282, \quad (2.50)$$

$$|p_x\rangle_{\max} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} = 0.488. \quad (2.51)$$

З порівняння (2.50) і (2.51) витікає, що через вище перекриття хвильових функцій p_x -стану, ніж хвильових функцій s - стану, і міцність зв'язку p_x -станів вища, ніж s -станів. Проте міцність зв'язків в цих обох випадках поступаються за величиною міцності зв'язків, утворених гібридними хвильовими функціями. Тому потенціальна вигідність утворення зв'язку належить саме гібридним функціям, а не електронам в незмінному s - чи p_x -стані.

Задача. Встановити вміст s -орбіталей в гібридизованій молекулярній функції для найнижчого стану двохатомної гомеоплярної молекули C_2 .

Вказівка. Запишемо хвильову функцію молекули C_2 у вигляді (див. (2.32))

$$\psi = a_1 |s1\rangle + a_2 |s2\rangle + b_1 |p_x1\rangle + b_2 |p_x2\rangle.$$

Тоді рівняння, аналогічне до (2.39), набуває такого вигляду

$$\begin{cases} (\varepsilon_s - E)a_1 + V_{ss\sigma}a_2 + 0 + V_{sp\sigma}b_2 = 0 \\ V_{ss\sigma}a_1 + (\varepsilon_s - E)a_2 - V_{sp\sigma}b_1 + 0 = 0 \\ 0 + V_{sp\sigma}a_2 + (\varepsilon_p - E)b_1 + V_{pp\sigma}b_2 = 0 \\ V_{ss\sigma}a_1 + 0 - V_{pp\sigma}b_1 + (\varepsilon_p - E)b_2 = 0 \end{cases} \quad (*)$$

де прийняті позначення:

$$\varepsilon_s = \int \langle s1 | \hat{H} | s1 \rangle d^3x = \int \langle s2 | \hat{H} | s2 \rangle d^3x,$$

$$\varepsilon_p = \int \langle p_x1 | \hat{H} | p_x1 \rangle d^3x = \int \langle p_x2 | \hat{H} | p_x2 \rangle d^3x,$$

$$V_{ss\sigma} = \int \langle s1 | \hat{H} | s2 \rangle d^3x,$$

$$V_{sp\sigma} = \int \langle s1 | \hat{H} | p_x2 \rangle d^3x = \int \langle s2 | \hat{H} | p_x1 \rangle d^3x,$$

$$V_{pp\sigma} = \int \langle p_x1 | \hat{H} | p_x2 \rangle d^3x = \int \langle p_x2 | \hat{H} | p_x1 \rangle d^3x.$$

Тут \hat{H} - гамільтоніан системи. Нулі в системі рівнянь (*) є результатом ортогональності відповідних пар атомних функцій на одному і тому самому атомі молекули.

Розв'язки системи (*) можуть бути як симетричні, так і антисиметричні. Отже, будуть існувати розв'язки $a_1 = a_2$ і $b_1 = -b_2$ (або $a_1 = -a_2$ і $b_1 = b_2$). Врахування такої обставини в (*) зводить систему до двох рівнянь з двома невідомими щодо E . Знайшовши розв'язки, E_1, E_2 , для меншого з них, згідно методів лінійної алгебри, знайдіть a_1, a_2, b_1, b_2 . Математичний зміст сформульованої задачі - вміст s -орбіталей в гібридизованій молекулярній функції - знаходження відношення $\frac{a_1^2 + a_2^2}{a_1^2 + a_2^2 + b_1^2 + b_2^2}$.

2.8. Елементи зонної теорії твердого тіла

Розглянемо поведінку електрона в кристалічній матриці. Спочатку ми зосередимося на прикладі нескінченного ідеального кристалу. Як і вище, така

інформація міститься в розв'язку стаціонарного рівняння Шредингера, і як вище, через відсутність знання оператора потенціальної енергії потрібно підшукати таку модель, яка б максимально відтворила реально існуючу ситуацію.

Потенціальна енергія електрона у кристалі є результатом його взаємодії з вузлами кристалічної матриці та усіма електронами – як локалізованими у вузлах, так і вільними. Нагадаємо, що структура кристалу являє собою чітке просторове розташування атомів. Для її опису використовують поняття *кристалічної ґратки*. Якщо з довільно вибраного вузла в ґратці спрямувати вектори \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , до трьох найближчих сусідів, то побудувавши на них паралелепіпед (рис.2.7), отримаємо те, що називають *елементарною коміркою кристала*.

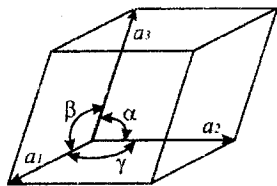


Рис. 2.7. Елементарна комірка кристала

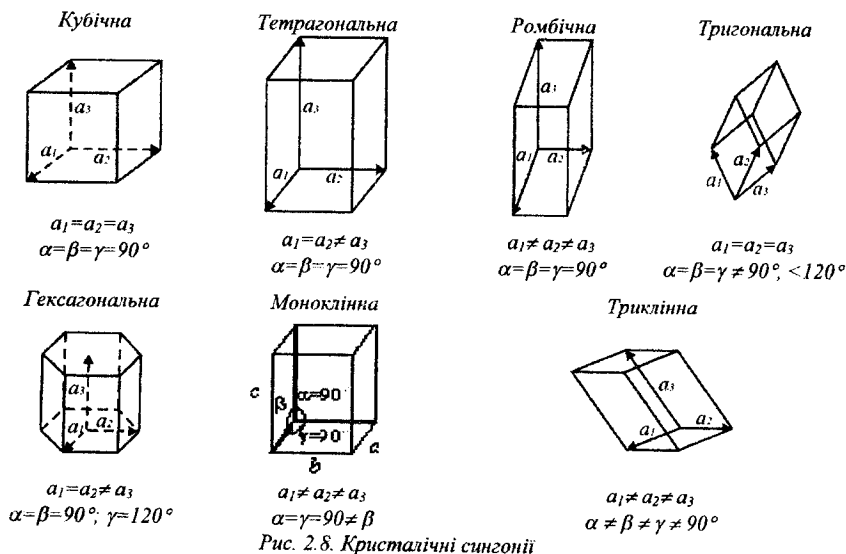
Модулі (a_1 , a_2 , a_3) таких векторів, тобто розміри ребер – *постійні ґратки* та кути α , β і γ між ними називають *параметрами елементарної комірки*.

Залежно від симетрії (співвідношення розмірів базисних векторів \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , і кутів α , β і γ між ними) розрізняють 7 систем або *сингоній*. Форми і характерні співвідношення параметрів простих елементарних ґраток наведені на рис. 2.8. Використовуючи комбінації таких ґраток, можна отримати будь-яку з ґраток, що існують в природі.

Для встановлення *якісного* характеру поведінки електрона у кристалі достатньо вибрати будь-яку кристалічну структуру. Як зазначалося вище, ми почнемо розгляд з ідеального кристалу. Коли мова заходить про ідеальний кристал, то це означає, що він володіє як геометричною досконалістю у розташуванні вузлів, так і ідентичністю атомів у вузлах. З точки зору потенціалу у такому кристалі

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}), \quad (2.52)$$

де $\vec{a} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ – вектор трансляції (n_1, n_2, n_3 – цілі числа), \vec{r} – радіус-вектор.



Іншими словами, потенціальна енергія електрона в ідеальному кристалі інваріантна щодо зсуву на довільний вектор трансляції. Тому, коли порівняти з врахуванням умови (2.52) стаціонарне рівняння Шредінгера для періодичного потенціалу

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})\right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

з аналогічним рівнянням, в якому зроблений зсув $\vec{r} \Rightarrow \vec{r} + \vec{a}$,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r} + \vec{a})\right) \psi(\vec{r} + \vec{a}) = E \psi(\vec{r} + \vec{a}),$$

то доходимо висновку, що $\psi(\vec{r})$ і $\psi(\vec{r} + \vec{a})$ задовольняють одному і тому самому рівнянню Шредінгера, а отже,

$$|\psi(\vec{r} + \vec{a})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.53)$$

електрон з однаковою ймовірністю може бути виявлений біля будь-яких еквівалентних точок $\vec{r} + \vec{a}$. Інакше кажучи, ймовірнісний розподіл електрона у кристалі володіє такою самою трансляційною симетрією, як і потенціал.

Рівність (2.53) певною мірою дозволяє передбачити вид хвильової

функції. Можна переконатися, що розв'язком стаціонарного рівняння Шредінгера з періодичним потенціалом, створеним періодично впорядкованими атомами у вузлах, є функція

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.54)$$

де $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ деяка функція, конкретний вигляд якої залежить від виду кристалу, але з такою загальною властивістю

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}). \quad (2.55)$$

Іншими словами, функція (2.54) є добутком плоскої хвилі (експонента) та модулюючого множника, періодичного з періодом ґратки. Така функція носить назву *функція Блоха*. В ній вектор \vec{k} – так званий *квазіімпульс* (або хвильове число), що вказує на його певну аналогію зі звичайним імпульсом.

Для розгляду задачі про електрон в нескінченному кристалі її проводять лише в одному з паралелепіпедів розмірами $L_1 \times L_2 \times L_3 = N_1 a_1 \times N_2 a_2 \times N_3 a_3$ (N_1, N_2, N_3 – деякі досить великі цілі числа), на які умовно поділений кристал. Щоб усунути відмінності в умовах електрона в об'ємі такого паралелепіпеда і на його поверхні, необхідно задовільнити умову того, що хвильові функції у відповідних точках, що розділені на $\vec{L} = (L_1, L_2, L_3)$, були однаковими, тобто

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_1, y, z) = \psi(x, y + L_2, z) = \dots = \psi(x, y + L_2, z + L_3) = \psi(x + L_1, y + L_2, z + L_3) \quad (2.56)$$

(2.56) – так звані *умови Борна-Кармана*.

(2.54) сумісно з (2.56), призводить до такого співвідношення:

$$u_{\vec{k}}(x, y, z) e^{i k_x x} e^{i k_y y} e^{i k_z z} = u_{\vec{k}}(x + L_1, y + L_2, z + L_3) e^{i k_x (x + L_1)} e^{i k_y (y + L_2)} e^{i k_z (z + L_3)} \Rightarrow$$

$$u_{\vec{k}}(x, y, z) e^{i k_x x} e^{i k_y y} e^{i k_z z} e^{i k_x L_1} e^{i k_y L_2} e^{i k_z L_3}$$

що можливе за умови $e^{i k_x L_1} e^{i k_y L_2} e^{i k_z L_3} = 1$. Така умова тотожна вимозі

$$k_x N_1 a_1 = 2n_1 \pi; \quad k_y N_2 a_2 = 2n_2 \pi; \quad k_z N_3 a_3 = 2n_3 \pi,$$

де n_i ($i = 1, 2, 3$) – цілі числа, що приймають N_i значень $n_i \in [0, N_i - 1]$.

Отже, квазіімпульс \vec{k} володіє координатами $\vec{k} = \left(\frac{2n_1\pi}{N_1 a_1}, \frac{2n_2\pi}{N_2 a_2}, \frac{2n_3\pi}{N_3 a_3} \right)$. Оскільки

кожне з N_i – нескінченно велике, то \vec{k} є практично неперервною функцією n_i .

Важливою характеристикою енергетики електрона у кристалі є залежність енергії від квазіімпульсу $E(\vec{k})$ – закон дисперсії, який результатом розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера з періодичним потенціалом. Оскільки \vec{k} практично неперервний, то така залежність – спектр значень – називається квазінеперервним.

Значна кількість ефектів в провідниках успішно пояснюються поведінкою вільних електронів. Через їх здатність рухатися в ідеальному металі практично без перешкод такі електрони поведуть себе як газ, який називають фермі-газом.

Кінетична енергія газу $E(p) = \frac{p^2}{2m}$ (тут імпульс \vec{p} , відповідно до квантової механіки $\vec{p} = \hbar\vec{k}$).

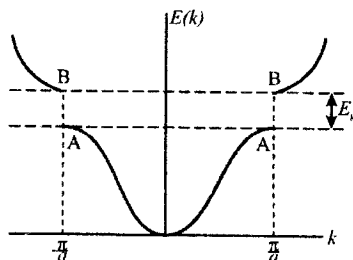


Рис. 2.9. Залежність енергії E від квазіімпульсу k для одновимірного ланцюжка атомів

На рис. 2.9 зображений закон дисперсії для одновимірної решітки з однакових іонів. Він має параболічний характер, а саме $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ у всьому інтервалі значень $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$ (a – постійна ґратки), що носить назву *першої зони Бріллюена*, за винятком області поблизу її межі. Важливим результатом цієї моделі є виникнення щілини шириною E_g за рахунок розривів при значеннях квазіімпульсу k , кратних π/a , внаслідок чого шкала енергій електрона

розбивається на області дозволених енергій – *дозволені зони енергій*, і заборонених енергій – *заборонені зони енергій*. Така ситуація виникає внаслідок бреггівського відбивання. Дійсно, розглянемо решітку як набір паралельних атомних площин на відстані постійної ґратки одна від одної. Різниця ходу двох хвиль, відбитих від сусідніх площин, становить $2a \sin \theta$, де θ – кут між хвильовим вектором і площинами. Якщо різниця ходу рівна половині довжини хвилі, то в результаті інтерференції відбитих хвиль вони гасяться, внаслідок чого не можуть поширюватися в решітці, що і є причиною виникнення енергетичної щілини. Тут ми використовуємо хвильову природу електрона, який є одночасно як хвилею, так і корпусулою (*корпускулярно-хвильовий дуалізм*). При цьому електрон володіє де бройлівською довжиною хвилі.

Оскільки електрон володіє різними значеннями k_x, k_y та k_z ($k_x = 2n_1 \frac{\pi}{a_1}$, $k_y = 2n_2 \frac{\pi}{a_2}$, $k_z = 2n_3 \frac{\pi}{a_3}$) через різні в загальному випадку значення постійних кристалічної ґратки a_1, a_2, a_3 , то різними будуть значення хвильових чисел, при яких відбуваються розриви кривої $E(\vec{k})$ на інтервали енергій, які відповідають значенням дозволених і заборонених зон для кожного з кристалографічних напрямків.

Розглянемо закон дисперсії $E(\vec{k})$ в околі деякої точки \vec{k}_0 , в якій реалізується її, $E(\vec{k})$, екстремум (у випадку, що на рис.2.9, це точка $\vec{k}_0 = 0$, так звана точка Γ). Якщо ця зона не вироджена, то $E(\vec{k})$ можна розкласти в ряд Тейлора. З точністю до квадратичних членів отримаємо

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\substack{k_i = k_{i0} \\ k_j = k_{j0}}} (k_i - k_{i0})(k_j - k_{j0})$$

Для точки Γ такий розклад переписується так:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\substack{k_i = k_{i0} \\ k_j = k_{j0}}} k_i k_j$$

З урахуванням взаємозв'язку між \vec{k} і \vec{p} , а саме $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, 2-ий доданок набуває такого вигляду:

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k_x=k_x, k_y=k_y} \frac{1}{\hbar^2} p_i p_j = \sum_{ij} \frac{1}{m_{ij}^*} p_i p_j,$$

де

$$m_{ij}^* = \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k_x=k_x, k_y=k_y} \frac{1}{\hbar^2} \right)^{-1}$$

m_{ij}^* має розмірність маси і називається тензором *ефективної маси* електрона. У випадку ізотропного кристалу, що характеризується однаковими параметрами ґратки, тобто $a_1 = a_2 = a_3 = a$, а основна область кристалу – куб зі стороною Na , отримуємо $m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^*$, а m_{ij} з індексами, що не збігаються, дорівнюють нулю.

Ефективна маса не є масою в звичайному розумінні. Введення такого поняття зручне для опису руху електрона в періодичному полі кристалу. Особливість закону дисперсії у цьому випадку полягає в тому, що біля екстремальних його значень він задовільно описується квадратичною функцією вигляду, зокрема, для ізотропного кристалу:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2,$$

де E_0 – рівень відліку енергії електрона.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Суть гіпотези де Бройля. Вона поширюється лише на мікрочастинку чи на будь-яке тіло?
2. Записати вираз для довжини хвилі де Бройля.
3. Яку інформацію дає розв'язок стаціонарного рівняння Шредінґера?
4. Який зміст виразу $|\Psi|^2$ (Ψ - хвильова функція)?
5. Яка особливість енергетичного стану частинки в нескінченно глибокій потенціальній ямі? Як впливає ширина ями на енергетичні стани?

6. Як формулюється явище «тунельний ефект» мовою квантової механіки?
7. Чи залежить тунельний ефект від геометричних розмірів бар'єра та його висоти, енергії бомбардуючої частинки? Якщо залежить, то як?
8. Що є основним станом в атомі водню? Збудженими станами?
9. Що характеризують головне n , орбітальне, l , та магнітне m , квантові числа?
10. Які можливі значення квантових чисел l та m при заданому значенні n ?
Перерахувати їх для $n=3$.
11. Що таке «зв'язуючі» та «антизв'язуючі» стани в двохатомній молекулі?
Що твердить принцип Паулі?
12. Яку проблему вирішує умова Борна -Кармана при розгляді електронних станів в кристалі?
13. Що таке закон дисперсії в теорії кристалу?
14. Що таке функція Блоха?
15. Що дає введення поняття «ефективна маса»?

РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ У НАНООБ'ЄКТАХ

3.1. Густина станів у 0D-, 1D- та 2D- нанооб'єктах

При абсолютному нулі температур, $T = 0K$, електрони Фермі-газу рівномірно заповнюють всі вузли в просторі (k_x, k_y, k_z) - від $k = 0$ до поверхні сфери з радіусом k_F , якому відповідає так звана енергія Фермі E_F .

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}.$$

При температурах $T > 0K$ в околі рівня Фермі шириною $\sim kT$ відбуваються зміни в заповненні станів, спричинені переходами електронів у стани з вищими, ніж E_F , енергіями.

Кількість електронів dN , що володіють енергією в інтервалі $[E, E + dE]$, пропорційна величині енергетичного інтервалу dE , тобто

$$dN = D_o(E)dE.$$

Тут коефіцієнт пропорційності $D_o(E)$ носить назву *густини енергетичних станів*, інакше кажучи, $D_o(E) = dN/dE$. Вигляд $D_o(E)$ залежить від розмірності кристалу. На рис. 3.1 та 3.2 зображені заповнення енергетичних станів та їхня густина для 1-, 2- та 3-мірних кристалів, які можна розглядати як моделі квантового дроту, квантової ями та об'ємного кристалу відповідно. Аналітичний вигляд густин станів в таких випадках виглядають так:

$$D_o(E) \sim \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{E}}, & 1D \\ const, & 2D \\ \sqrt{E}, & 3D \end{cases}$$

(тут, як і вище, використані позначення 1D-, 2D-, 3D для об'єктів одно-, двох- та трьохмірної розмірності, відповідно).

Видно, що в одновимірних (1D) об'єктах густина станів зменшується з ростом енергії, в двовимірних вона постійна, а в трьохмірних збільшується з

ростом E . Така істотна відмінність у поведінці $D_0(E)$ є причиною різної поведінки фізичних характеристик металів чи напівпровідників різної розмірності.

Поширимо приведений вище аналіз на наноб'єкти. Почнемо з об'ємного кристалу, в якому, по-перше, відмовимося від умов Борна-Кармана в одному з кристалографічних напрямків (нехай oz) і, по-друге, зменшимо розмір основної області у цьому напрямку. Зменшення розміру кристалу є, фактично, утворенням пластини, яку можна моделювати

потенціальною ямою. Якісний характер проявів такої моделі – дискретність електронного спектру електрона, а разом з цим і його локалізація – був продемонстрований вище. Що стосується поведінки електрона в пластині вздовж осей ox і oy , то він поводить себе як вільна, делокалізована частинка. В цілому, коли говорити мовою густини електронних станів, то в такому об'єкті вона буде двохмірною.

Аналогічно, якщо обмежити основну область кристалу в двох кристалографічних напрямках (нехай вздовж ox та oy), то це можна розглядати як квантовий дріт. Його можна моделювати квантовими ямами вздовж ox та oy , що також призведе до появи локалізованих станів. Вздовж осі oz електрон поводить себе як вільна частинка з одномірною густиною станів.

Нарешті, якщо обмежити основну область кристалу вздовж всіх трьох напрямків, то утвориться так звана *квантова точка*, де електрон буде локалізованим, а його стани – це дискретні рівні. Мова густини станів тут незастосовна або застосовна з певними застереженнями. На рис. 3.2. наведено густини станів та заповнення станів, що відповідають таким густинам, для чотирьох типів квантових структур.

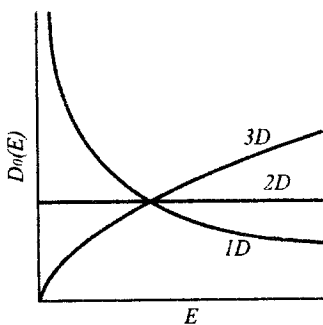


Рис. 3. 1. Густина станів в об'єктах різної вимірності

Таким чином, ми переконалися в істотній залежності густини станів від розмірності кристалів, а отже, як частковий випадок, від геометрії наноб'єкта. Додамо, що коливання ґратки можна описати рухом квазічастинок – фононів і ввести аналогічно до електронної густини енергетичних станів фононів.

До цього часу при розгляді такої складної структури як, наприклад, кристал для отримання якісної поведінки електрона в ньому нам достатньо було не конкретного виду потенціалу, а лише врахування його періодичного характеру. Проте для кількісного характеру потрібен конкретний, хай і наближений, вигляд потенціалу.

Потенціальна енергія, що фігурує в стаціонарному рівнянні Шредінґера, будь-якої реальної системи складається з енергії взаємодії електронів між собою, ядер між собою і електронів з ядрами, а отже, є функцією координат всіх електронів і всіх ядер. Проте строге розв'язання такого рівняння неможливе навіть у разі руху навколо одного ядра двох електронів. Тому приймають ряд допущень, для отримання хоч би наближених рішень.

Першим допущенням є відоме *адіабатичне наближення*, при якому ядра в системі вважають нерухомими.

Другим допущенням є *одноелектронне наближення*, при якому замість взаємодії вибраного електрона з іншими електронами і ядрами окремо, розглядають його рух у деякому результуючому полі заряду інших електронів

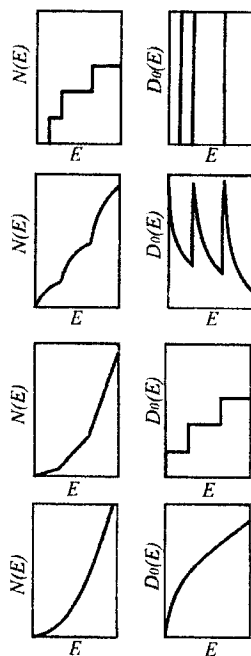


Рис. 3.2. Кількість електронів (ліворуч) відповідному типі квантової структури, що володіє густиною станів, приведеною справа (зверху-вниз: квантова точка, квантовий орбіт, квантовий лист, об'ємний кристал)

та ядер. Це дозволяє описати рух електрона *одноелектронним* рівнянням Шредінгера

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U(\vec{r})) \psi(\vec{r}) = 0, \quad (3.1)$$

де $U(\vec{r})$ – потенціальне поле, створене вузлами кристалічної решітки (ядром і валентними електронами) та вільними електронами щодо довільно вибраного електрона.

Проте вигляд $U(\vec{r})$, відомий лише для декількох модельних задач, а для реальних задач – практично ніколи. Тому розв'язок (3.1) завжди вимагає певних наближень. До нього ми вже зверталися у попередньому розділі. Отриманий там висновок про енергетичні стани електрона як зони дозволених значень, розділених зонами заборонених значень, було наслідком розгляду електрона як вільної частинки, поміщеної в періодичне поле кристалічної решітки. Це так зване *наближення майже вільного електрона*.

Розглянемо схематично полярне за змістом до наближення майже вільного електрона - *наближення сильного зв'язку*. Таке наближення має ряд різновидів, які широко застосовуються до розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера (3.1). В цьому наближенні відправною точкою є знання хвильової функції валентних електронів, тобто розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E_a - U(\vec{r})) \varphi(\vec{r}) = 0, \quad (3.2)$$

де $U(\vec{r})$ – потенціальна енергія електрона у довільному ізольованому атомі; $E_a, \varphi(\vec{r})$ – відповідно енергія та хвильова функція електрона. Відомо, що в ізольованому атомі і енергія, і хвильова функція характеризуються квантовими числами n, l, m та спіновим квантовим числом s , тобто $\varphi_{nlms}(\vec{r})$, і тоді формально $E = E_{nlms}$. У випадку системи з N ізольованих атомів, з яких надалі ми утворимо кристал, вона володіє N кожного з енергетичних рівнів E_{nlms} (за кількістю атомів у кристалі). Якщо розглядати стан з деяким фіксованим значенням

орбітального квантового числа l , то, згідно квантової механіки, в ньому у кожному з ізолюваних атомів можуть знаходитися (з врахуванням спіну) $2(2l + 1)$ електронів, а для системи з N незв'язаних атомів - $2N(2l + 1)$. Іншими словами, для такої системи має місце $2N(2l + 1)$ -е виродження.

Утворення кристалічної решітки формально зводиться до взаємного зближення атомів до відстаней постійної решітки. При цьому слід враховувати взаємодію кожного з атомів з атомами, що його оточують. Мовою потенціалу, він буде дорівнювати $U(\vec{r}) - \sum_q U(\vec{r} - \vec{r}_q)$, тобто різниця між повним потенціалом з рівняння (3.1) і потенціалами ізолюваних атомів, поміщених у точки з радіусами-векторами \vec{r}_q (q - номер атома). Таке зближення атомів супроводжується розщепленням енергетичних рівнів електронів, зокрема для приведеного випадку на $2N(2l+1)$ близько розташованих підрівнів, які утворюють *дозволену енергетичну зону*. Ступінь розщеплення (відстань між підрівнями) тим більша, чим щільніше розташовані атоми. Чим вищий енергетичний рівень, тим більша величина розщеплення, а отже, ширша дозволена енергетична зона. Нижні енергетичні рівні, які відповідають електронам внутрішніх оболонок атомів, розщеплюються настільки слабо, що їх можна вважати виродженими. Зони дозволених енергій розділені між собою *забороненими енергетичними зонами*. Переважна більшість фізичних електронних явищ визначається двома дозволеними зонами – найвищою заповненою електронами, *валентною*, зоною та найнижчою порожньою – зоною *провідності*.

Очевидно, розв'язки рівняння Шредінгера за двома приведеними нами наближеннями будуть різними. Наближення сильноз'язаних електронів коректніше описує стан електронів на внутрішніх оболонках атомів, тобто локалізованих біля ядер у їх сильному полі, і більш грубо – стан валентних, а тим більше збуджених у вищі енергетичні стани, електронів. Навпаки, наближення майже вільних електронів правильніше описує стан “вільних” електронів і менш

точно – електронів на внутрішніх оболонках атомів. Проте обидва ці підходи дають однозначний якісний висновок про енергетичну поведінку електрона – його зонний характер.

Надання конкретних кількісних значень параметрів потенціалу дозволяє дістати кількісні значення енергетичних станів електрона у кристалі. Приведені вище наближення з успіхом можна застосовувати до інших об'єктів, включаючи і наноб'єкти.

Вище стверджувалося про вплив густини станів на фізичні характеристики об'єктів. Приведемо деякі з них, які особливо чутливі до густини станів.

Теплоємність твердого тіла C - це кількість тепла, переданого кристалу для підвищення його температури на один градус. Вона переважно визначається енергією, необхідною для збудження коливань ґратки, а, отже, фононою густиною станів $D_{ph}(E)$. В металах за низьких температур стає істотним внесок від електронної густини станів $D_0(E)$ на рівні Фермі, а саме $C_w = \pi^2 D_0(E_F) k_B T / 3$ (C_{el} - електронна складова теплоємності).

Магнітна сприйнятливість $\chi = M/H$ - міра намагніченості M , спричиненої дією зовнішнього магнітного поля H в одиниці об'єму зразка. Внесок електронів провідності в χ , що називається *сприйнятливістю Паулі*, задається виразом $\chi_{el} = \mu_B^2 D_0(E_F)$, де μ_B - магнетон Бора. Тобто χ_{el} , як і електронна теплоємність, пропорційна густині станів на рівні Фермі $D_0(E_F)$, і не залежить від температури.

Інший приклад. Після зняття збудження кристалу, що спричинило перехід електрона з його зв'язаного стану у вільний стан, відбувається зворотній процес – перехід електрона зі збудженого стану у зв'язаний стан – так званий *процес рекомбінації*. Такий перехід супроводжується випромінюванням кванта світла. Його інтенсивність також пропорційна густині станів $D_0(E)$.

Крива густини станів $D_0(E)$ як на рівні Фермі, так і в ширшому діапазоні енергій, досить корисна при дослідженні фотосемісійних спектрів, концентрації носіїв в напівпровідниках, оптичного поглинання, ядерного магнітного резонанса (ЯМР), ефекта ван Альфена — де Гааза, енергетичної щільності в надпровідниках, джозефсонівських переходів та ін.

Приведений вище розгляд переконує, що поведінку *будь-якої* частинки і, зокрема, електрона, можна отримати з розв'язку стаціонарного рівняння Шредингера. Проблема в кожній конкретній задачі пов'язана з відсутністю точного знання вигляду потенціальної енергії.

Вище ми звернули увагу на якісні результати поведінки частин в залежності від розмірів системи, що розглядається. Знання такої залежності особливо важливе для розуміння процесів, які мають місце у нанооб'єктах.

Строгу відповідь про поведінку електрона у наноструктурі і в даному випадку дає розв'язок стаціонарного рівняння Шредингера для всієї системи частинок (ядер і електронів), які утворюють наноструктуру.

Для кристалічної наноструктури зони дозволених значень енергії електронів, що мають місце в об'ємних кристалах, перетворюються в набір дискретних рівнів, у випадку одномірного кристалу відстань між якими може перевищувати термічну енергію kT . Тоді ця дискретність може бути зафіксована експериментально. Якщо товщину нанооб'єкта зменшити настільки, що вона стане співмірною з довжиною хвилі де Бройля, то задача про поведінку електрона у наноструктурі нагадує задачу "електрон в потенціальній ямі", яка розглядалася вище. Таку видозміну електронного спектра називають *квантовим розмірним ефектом*. В даному випадку середня енергія буде визначатися не стільки хімічною природою атомів, скільки розміром наночастинки.

Зазначимо, що квантовий розмірний ефект в напівпровідниках проявляється при більших розмірах нанооб'єкта, ніж в металах, через більшу

довжину хвилі електронів і дірок, яка може сягати мікрметра, тоді як в металах лише порядку 0.5 нм. Більш того, виявляється, що різні фізичні параметри наноб'єкта сягають їхніх об'ємних значень при різних розмірах наноб'єкта. Іншими словами, розміри наноб'єкта, при якому відбувається перехід до поведінки об'ємного матеріалу, залежить від фізичної характеристики, що досліджується.

3.2. Одноелектронне тунелювання в системі квантових точок

Багато законів макроскопічної фізики виявляються невірними в мезоскопії. Наприклад, відомі закони складання опорів при їхньому паралельному і послідовному вмиканнях в мезоскопії не мають місця і замінюються на більш складні.

Перш ніж перейти до аналізу явищ в популярних $2D$ -наносистемах, розглянемо $0D$ -системи – квантові точки, які є зручними модельними системами для вивчення багаточастинкових ефектів в обмежених фермі-системах. Проаналізуємо дані досліджень провідності в них. В таких дослідженнях особливо проявляється дискретна природа електрона через так звану *кулонівську блокаду*. Таке явище можна спостерігати у схемі, зображеній на рис.3.3. У ній струм протікає від стоку (*Source*) до витoku (*Drain*) заряду. Зміною напруги на затворі (*Gate*) $U_g > 0$ регулюється потенціал квантової точки.

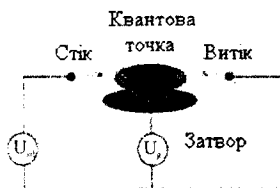


Рис.3.3. Схема, в якій проявляється квантова блокада

Квантова точка оточена потенціальними бар'єрами, а тому струм в колі можливий за рахунок тунелювання. Оскільки квантова точка слабо зв'язана з

оточенням, то поведінку в ній можна розрахувати як для ізольованої системи. Його спектр має дискретну структуру (див. рис. 3.4) і його заповнення відбувається з дотриманням принципу Паулі.

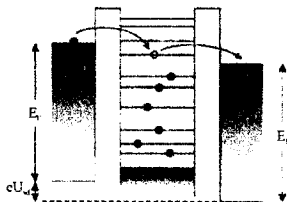


Рис. 3.4. Модельна енергетична структура, що відповідає схемі на рис. 3.3.

Розглянемо випадок $T = 0$. Зрозуміло, що при малій напрузі U_{sd} електрон може тунелювати лише за умови, що рівень Фермі в електродах співпадатиме з дискретним станом електрона в квантовій точці. Оскільки положення дискретних рівнів залежить від потенціалу затвора U_g , то можна зробити висновок, що струм в колі відмінний від нуля не при всіх значеннях напруги на затворі. (Така ситуація має місце і при скінчених температурах, якщо kT набагато менша, ніж ΔE - відстані між сусідніми дискретними станами).

Проте, крім тунелювання, потрібно враховувати кулонівську енергію електронів у квантовій точці при встановленні рівноваги з оточенням. Припустимо, що в квантовій точці локалізовано N електронів, тобто її заряд становитиме $Q(N) = -eN$. Згідно електростатики енергія квантової точки $E(N)$ при заданому U_g має такий вигляд:

$$E(N) = \frac{Q^2(N)}{2C} - Q(N)U_g = \frac{e^2 N^2}{2C} - eNU_g,$$

де C — електрична ємність квантової точки.

Загальна ж енергія N електронів

$$E(N) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + U(N),$$

де сумування ведеться по дискретних станах, зайнятих електронами.

Тоді тунелювання N -го електрона з рівня Фермі електрода в квантову точку, якщо в ній $N-1$ електрон, за вимоги, що до і після тунелювання сумарна енергія всієї системи залишається незмінною, одне і те саме значення, можливе за виконання умови:

$$E_F + E(N-1) = E(N)$$

З використанням приведених вище формул можна знайти $U_g = U_g(N)$, для яких буде виконуватися остання рівність:

$$eU_g(N) + E_F = \varepsilon_N + \frac{e^2}{C} \left(N - \frac{1}{2} \right)$$

Таким чином, при зміні напруги на затворі повинні спостерігатися піки провідності квантової точки, між якими провідність дорівнює нулеві. Це і є *ефект кулонівської блокади*. Інтервал ΔU_g між сусідніми піками визначається з рівняння

$$e\Delta U_g = \Delta\varepsilon + \frac{e^2}{C},$$

де $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N$ - відстань між сусідніми дискретними станами в квантовій точці.

На рис.3.5 представлений струм в колі з квантовою точкою.

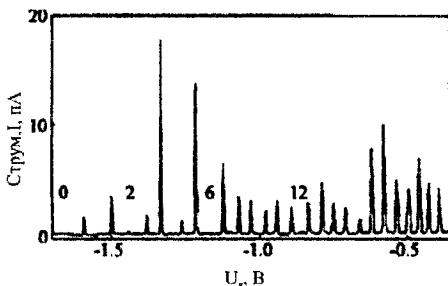


Рис.3.5. Осциляції струму в структурі з квантовою точкою з діаметром $\sim 0,5$ мкм. Виміри проводились при температурі $T = 10^{-3}$ К. Цифри на рисунку вказують на число електронів N в області кулонівської блокади.

3.3. Особливості кінетики у мезоскопічних системах

При розгляді ефектів Холла, магнетоопору часто користуються класичною теорією, яка спирається на припущення про слабке розсіювання і задовільно описує ці явища в чистих, слабо неупорядкованих макроскопічних об'єктах. Проте коли ступінь безладу в кристалі або концентрація дефектів в ньому росте, виникають нові ефекти, що виходять за рамки можливостей опису їх класичною теорією. Зокрема, якщо в макрооб'єктах опір провідника росте з температурою, то для широкого класу неупорядкованих систем – падає, коли його питоме значення ρ переважає деяку величину, що лежить в діапазоні 80...180 мкОм·см. Звідси випливає висновок, що ми маємо справу з ефектом, який виходить за рамки класичної теорії. Нагадаємо, що формула Друде для питомої провідності

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (3.3)$$

справедлива лише у випадку, коли хвиля де Бройля для електрона, $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$, набагато менша від довжини вільного пробігу, $l = v_F\tau$, або іншими словами,

$$k_F l \gg 1 \text{ чи } E_F \tau \gg l. \quad (3.4)$$

Вище n – концентрація електронів, e – заряд електрона, m – маса електрона, τ – час життя, v – швидкість руху електрона, k – квазіімпульс. (Тут індекс “F” вказує на те, що аналіз ведеться для електрона на рівні Фермі).

З урахуванням того, що концентрація $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$, (3.3) можна переписати так:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} k_F^2 l, \quad (3.5)$$

а умову (3.4)

$$\sigma\lambda_F \approx 5 \times 10^{-5} k_F l \text{ Ом}^{-1} \gg 5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}.$$

Для питомого опору, $\rho = 1/\sigma$,

$$\rho \ll 200 \text{ мкОм} \cdot \text{см} \cdot \lambda_F$$

(тут λ_F в ангстремах). При $\lambda_F \sim 5 \text{ \AA}$ (такий порядок величини характерний для

більшості металів) $\rho \ll 10^{-3}$ Ом-см. Отже, застосовність квазікласичної теорії стає сумнівною навіть коли ρ досягає 100 мкОм-см. Для напівпровідників та напівметалів вона залишається застосовною при набагато більших ρ .

Умова (3.4) називається *критерієм Йоффе-Регеля*. Для металів при $k_F l < 1$ (іншими словами, при $\rho > 10^{-3}$ Ом-см) має місце принципово новий режим, для опису якого потрібно відмовитися від блохівських функцій, а скористатися функціями локалізованих станів. В результаті інтенсивних досліджень 80-х років минулого століття було встановлено і у багатьох випадках підтверджено експериментально, що низькорозмірні структури володіють універсальним характером – вони *завжди* являються діелектриками, тобто їх питомий опір $\rho \rightarrow \infty$ як тільки $T \rightarrow 0$. Проте переконливого теоретичного обґрунтування такої поведінки на сьогодні нема. Більш того, деякі експерименти вказують на появу в двохірних структурах переходу “метал-діелектрик”, який суперечить обов’язковій діелектричній поведінці таких структур.

Ступінь безладу (непорядкованості) є важливою характеристикою і однією з можливих явищ локалізації електронів (див.нижче), а отже причин переходу метал-діелектрик. Проте існує ряд інших можливих механізмів переходу, спричинених ефектами зміни зонної структури, електрон-електронної взаємодії, екситонних ефектів, явищ автолокалізації електронів через їх взаємодію з коливаннями ґратки. Всі ці механізми можуть діяти одночасно, взаємовпливаючи один на одного.

Далі з метою ілюстрації суті локалізації розглянемо задачу про невзаємодіючі електрони в полі заданого постійного неперіодичного потенціалу.

3.4. Явище локалізації. Локалізація електронів в тонких дротах

Ідея локалізації електрона втілена в модель системи з періодичним потенціалом з випадковою його модуляцією. Така модель була запропонована Андерсоном (P.W.Anderson, 1958). Згідно з нею, електрон на

деякому вузлі з радіусом-вектором \vec{R}_i , володіє енергією ε_i , а t_{ij} - інтеграл електронного переміщення на вузлах \vec{R}_i та \vec{R}_j . Одна з них або обидві характеристики розглядаються як випадкові величини. Якщо випадково змінною величиною є ε_i , то це так званий *діагональний безлад*, а якщо t_{ij} - *недіагональний безлад*. Якщо розглядати $t_{ij} = U = \text{const}$, а область зміни величини ε_i рівною $2W$, то безрозмірне відношення $\frac{W}{U}$ може служити мірою безладу. При цьому при розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера для електрона Андерсоном було показано, що достатньо сильний безлад призводить до появи локалізованого на \vec{R}_i стану, коли ε_i дуже велике (за абсолютною величиною) у порівнянні з його типовим значенням. Хвильова функція електрона $\psi(\vec{r})$ є локалізованою з деякою характерною довжиною ξ_i , причому значення $\psi(\vec{r})$ від центра локалізації може бути істотно немонотонним і нерегулярним: воно може супроводжуватися спалахами та осциляціями.

Внаслідок безладу електронні стани появляються в забороненій зоні. Стани поблизу середини дозволеної зони колективізовані, тоді як ближче до країв дозволеної зони вони можуть бути локалізовані. Локалізовані і колективізовані стани відділені одні від одних, але при збільшенні відношення $\frac{W}{U}$ при деякому $\left(\frac{W}{U}\right)_c$, всі стани стають локалізованими - відбувається *перехід Андерсона* і, як наслідок, система стає діелектриком при $T = 0$ К. Коли ступінь безладу $\frac{W}{U}$ стає малою, можна застосовувати звичайну теорію слабого розсіювання. Малим параметром при цьому є величина $\frac{1}{k_r l}$. Концепція слабого розсіювання стає незастосовною, якщо не виконується умова (див. вище) $k_r l \gg 1$. Цей факт послужив основою концепції мінімальної провідності.

$$\text{Для } 3D\text{-кристалу} \quad \sigma_{min} = C \frac{e^2}{\hbar} k_F,$$

де C – деяка константа, зі значеннями в межах $0,01 \dots 0,05$; σ_{min} – характерна провідність, при якій стають важливими ефекти локалізації. Для металічних систем, де k_F порядку декількох обернених ангстремів, питомий опір 10^{-3} Ом·см.

Вернемося до тунельного ефекту, який забезпечує так звану *тунельну провідність*. Розглянемо два бруски провідних матеріалів, притиснутих один до одного. На їхній межі, як правило, є діелектрична плівка (напр., окисел провідника) малої товщини, тобто бар'єр. Якщо тунелювання через такий бар'єр настільки мале, що його можна вважати за збурення, то середній час життя електрона у лівому бруску, τ_L , до його переходу в інший брусок визначається *золотим правилом Фермі*:

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle I^2 \rangle D_R(E_F),$$

де $\langle I^2 \rangle$ – середнє значення квадрату матричного елемента тунельного переходу, $D_R(E_F)$ – густина станів у правому бруску. Якщо ввести $D_L(E_F)$ – густину станів у лівому бруску, то при накладанні напруги U зліва існує $eUD_L(E_F)$ станів, здатних протунелювати направо протягом часу τ_L , що породить струм

$$I = e^2 D_L(E_F) \tau_L^{-1} U.$$

Тоді контактана G – величина, обернена до повного опору зразка – буде дорівнювати

$$G = \frac{e^2 D_L(E_F)}{\tau_L} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \langle I^2 \rangle D_L(E_F) D_R(E_F). \quad (3.6)$$

Формула (3.6) справедлива для систем довільної розмірності лише якщо спектр кінцевих станів є неперервним. Це є важливим зауваженням, бо через скінченні розміри правого зразка його стани будуть дискретними. Проте переважно через взаємодію бруска з навколишнім середовищем ці дискретні рівні розмиваються настільки, що можна припустити систему розмитих рівнів як систему неперервних рівнів.

Перша рівність в (3.6) носить досить загальний характер. Хай ми маємо великий зразок. Поділимо його на кубічні блоки з довжиною ребра L_0 . Типова відстань b між енергетичними рівнями в околі рівня Фермі для блока дорівнює оберненому числу станів (на одиницю енергії) на довжині L_0 : $b = D_L^{-1}(E_F)$.

Визначимо енергетичний масштаб $U_L = \frac{\pi \hbar}{\tau_L}$, пов'язаний з характерною частотою переносу електронів між двома сусідніми блоками (τ_L - час життя електрона в одному з блоків до його переходу на сусідній). Тоді безрозмірний кондактанс $g_L = \frac{G_L}{(e^2 / \pi \hbar)}$ можна подати так:

$$g_L = \frac{U_L}{b}. \quad (3.7)$$

Таке співвідношення обґрунтував Таулес, зауваживши, що дифузія електронів на довжині L_0 являє собою випадкове блукання з кроком L_0 і характерним часом τ_L , у зв'язку з чим коефіцієнт дифузії можна записати у вигляді:

$$D_L \sim \frac{L_0^2}{\tau_L}.$$

Поки має місце класична дифузія, D_L не залежить ні від розміру L_0 , ні від $\tau_L = \frac{L^2}{d_L}$ - часу дифузії через блок. Згідно теоретичних розрахунків, локалізація (іншими словами, квантові ефекти) змушує D_L зменшуватися в міру зростання L_0 . Для металів питома провідність σ_L блоку з розмірами L_0 визначається зі співвідношення Айнштайна:

$$\sigma = e^2 \left(\frac{dn}{dE} \right) d,$$

(тут $\frac{dn}{dE}$ - густина станів, E - енергія) і кондактанс в d -вимірному просторі буде описуватись такою залежністю:

$$G_L \sim \sigma_L L_0^{2-d}.$$

Безрозмірний кондактанс g_L є важливим фізичним параметром, приведеної вище блочної (чи так званої *скейлінгової*) картини. При $g_L \gg 1$ стани в сусідніх блоках сильно гібридизовані між собою, тоді як в протилежному випадку, $g_L \ll 1$, - сильно локалізовані всередині одного блоку. Тому, зокрема, якщо $g_L \rightarrow 0$ при $L_0 \rightarrow \infty$, то масштаб довжини, при якій $g_L \sim 1$, визначає довжину локалізації ξ .

Аналіз формули Таулеса (3.7) для довгого (L_0) тонкого дроту перерізом A дозволив зробити певні висновки. Для реального дроту характерний "поперечний розмір" \sqrt{A} набагато більший від атомної відстані a , але менший від деякого "макроскопічного розміру". В цій ситуації звичайний закон Ома, $G_L \sim L_0^{-1}$, має місце щонайбільше в обмеженому діапазоні довжин L_0 . Дійсно, припустимо, що $G_L \sim L_0^{-1}$. Тоді для $L_0 > L_c$, де L_c визначається з умови $G_{L_c} \equiv \frac{e^2}{2\hbar}$, отримаємо $g_L < 1$. Це означає, що локалізація проходить на масштабі L_c , який і є довжиною локалізації ξ для даної системи. Іншими словами, закон Ома (який дійсно справедливий для звичайних тонких дротів при скінчених температурах) при $T \rightarrow 0$ справедливий лише доки опір всього дроту залишається меншим від ~ 10 кОм. Для довжин L_0 більших від ξ , опір при $T \rightarrow 0$ повинен рости експоненційно зі збільшенням L_0 . Величину ξ можна оцінити, вважаючи, що $G_L \sim L_0^{-1}$ при $a, l < L_0 < \xi$ (l - середня довжина вільного пробігу). Для заданого питомого опору ρ умова для визначення ξ має вигляд $\frac{2\hbar}{e^2} \approx \frac{\rho \xi}{A}$ і, в результаті,

$$\xi \approx \frac{2\hbar}{e^2} A \sigma \approx \frac{2}{3\pi^2} (Ak_F^2) l, \quad (3.8)$$

де для останньої рівності була використана формула (3.5). Для перерізу дрота порядку атомного розміру формула (3.8) дає $\xi \sim l$. Припущення про те, що $G_L \sim L_0^{-1}$ при $L_0 \ll \xi$, по крайній мірі, узгоджується з інтуїтивними уявленнями про дроти.

Звичайно ж, відомо, що опір тонкого дроту не росте за експонентою зі збільшенням L_0 . Проте ніхто не міряв опору при $T = 0$ К. Отриманий вище висновок про подібний ріст справедливий, коли температура настільки низька, що електрон протягом його руху на відстані більші від ξ не відчуває впливу температурних ефектів. Таулесом була висунута гіпотеза, яка пізніше була експериментально підтверджена, що характерний час непружного розсіювання τ_φ стає дуже великим при $T \rightarrow 0$ К і в багатьох випадках його можна подати так:

$$\tau_\varphi \sim T^{-p},$$

де p - додатна постійна.

Таулес також провів детальний аналіз низькотемпературного транспорту в тонкому дроті. Як тільки температура стає настільки малою, що $\tau_\varphi > \frac{\xi^2}{D}$ (D - коефіцієнт дифузії) рух електрона буде дифузійним процесом, який контролюється локалізацією, тобто випадковим блуканням з кроком ξ і характерним часом стрибка τ_φ . Тому

$$D \sim \frac{\xi^2}{\tau_\varphi}, \sigma \sim \tau_\varphi^{-1} \sim T^p,$$

звідки випливає, що при низьких температурах провідність прямує до нуля за степеневим законом.

3.5. Закономірності зміни оптичних явищ у напівпровідниках при переході від масивного кристалу до нанорозмірного

Сучасні досягнення електроніки спираються в основному на знання в галузі фізики напівпровідників мікроскопічних розмірів. Проте перехід від *мікро* до *нано* - це вже не кількісний, а якісний перехід щодо фізичних характеристик.

З самого початку можна було припустити, що розмірні ефекти (так званий *скейлінг*) повинні мати істотні прояви саме в напівпровідниках.

Наприклад, об'ємний CdS є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони 2,4 еВ при температурі 300 К. Типовий діаметр екситона в ньому $\sim 5,8$ нм. Отже, в наноструктурах з CdS з розмірами 1...6 нм буде проявлятися ефект квантового запирання, що і підтвердилося на експерименті.

Подібна ситуація спостерігалася і в ZnS . Його ширина забороненої зони 3,6 еВ при 300 К, а борівський діаметр екситона ~ 5 нм. Отже, в наночастинках ZnS має відчутний розмірний ефект в нанометровому масштабі.

Якщо для опису енергетичного спектру в напівпровідникових наночастинках об'єднати наближення ефективної маси для кінетичної енергії як електрона, так і дірки та електростатичний потенціал в рамках класичної континуальної теорії поляризації тунелювання електронів і дірок за межі наночастинки у випадку бар'єру скінченної висоти, то для безмежно високого бар'єру отримується наступний вираз для ширини забороненої зони у квантовій точці (точніше, сфери з радіусом R):

$$E_R = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} - 0,248 E_{Ry}^*, \quad (3.9)$$

де E_g - ширина забороненої зони ідеального напівпровідника, m_e, m_h - ефективні маси електрона і дірки, відповідно, у напівпровіднику з діелектричною проникливістю ϵ . Ефективне значення постійної Рідберга має вигляд:

$$E_{Ry}^* = 13605,8 \frac{1}{\epsilon^2 m_0} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1},$$

(тут m_0 - маса електрона).

Як видно, вираз (3.9), отриманий для випадку нескінченного бар'єра, дозволяє оцінювати зміну ширини забороненої зони зі зміною розміру наночастинки. Проте така оцінка завищує щільності для малих розмірів наночастинки. Можливими поправками до моделі може бути врахування скінченності поверхневого бар'єра, що дозволяє носіям тунелювати за межі наночастинки. Інша поправка може мати місце за рахунок врахування вищих

електронних та нижчих діркових зон. Безумовно, що ці поправки якимось чином будуть впливати на залежність ширини забороненої зони від розмірів наночастинки. На жаль, поки що густина станів наночастинки з врахуванням згаданих поправок не розрахована.

Інтенсивні дослідження оптичних явищ квантових точок виявили особливо відчутні їхні відмінності від аналогічних в об'ємних кристалах у випадку наночастинок з напівпровідникового матеріалу. Особливо це помітно в області екситонного поглинання.

Відомо, що екситон - це нейтральна щодо заряду, зв'язана пара електрона з діркою у напівпровіднику, яка утворюється під дією опромінення з енергією, що не перевищує ширину забороненої зони даного напівпровідника. Електрон і дірка, що утворюють екситон, зв'язані між собою кулонівськими силами і знаходяться на відстані багатьох параметрів ґратки. Екситон можна розглядати як водневоподібний атом, структура рівнів якого добре відома з квантової механіки. Спричинені світлом переходи між цими рівнями породжують серію ліній у спектрі поглинання, які можна нумерувати головним квантовим числом рівнів атома водню. На рис. 3.6 показаний оптичний спектр поглинання оксиду міді (Cu_2O), в області екситонного поглинання, що є результатом переходів під дією світла між рівнями екситона як водневоподібного атома. Особливо цікавим є поведінка такого спектру при зменшенні кристалу до нанорозмірів, менших або співмірних з радіусом електрон-діркової пари у екситоні.

На рис. 3.7 показані спектри поглинання наночастинок $CdSe$ двох розмірів, виміряні при температурі 10 К. Видно, що межа поглинання – найменша енергія поглинання - зсувається в область вищих енергій зі зменшенням розмірів наночастинки. З того факту, що такий перехід визначається шириною щілини, витікає, що щілина збільшується зі зменшенням частинки.

Радіус екситона визначає міру локалізації електрона в наночастинці. З порівняння розмірів наночастинки d з радіусом екситона a_{eff} можна виділити

два режими щодо локалізації, а саме: слабу локалізацію, при $d > a_{eff}$ (але не $d \gg a_{eff}$) і сильну, при $d < a_{eff}$. При $d \gg a_{eff}$ локалізація відсутня.

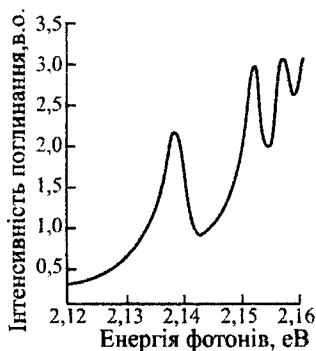


Рис. 3.6. Спектр екситонного оптичного поглинання Si_2O

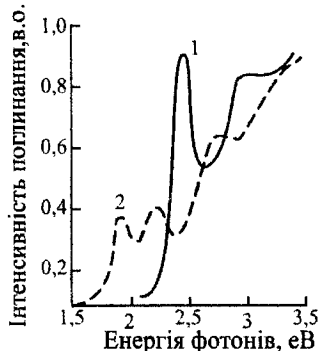


Рис. 3.7. Спектр оптичного поглинання наночастинок $CdSe$ з розмірами 20 і 40 нм відповідно 1, 2

У випадку слабої локалізації екситони, так само як в об'ємних матеріалах, можуть вільно рухатися по ґратці, тоді як у випадку сильної локалізації такий рух неможливий. Зменшення розмірів наночастинок призводить до зростання взаємодії електрон та дірки, що утворюють екситон.

3.6. Ефект макроскопічного квантового тунелювання

Суперпарамагнетизм. На сьогодні отримано різноманітні наноструктури, зокрема, *надрешітки* чи *надґратки*. Надґратки є штучними нанофазними матеріалами – багат шаровими структурами з почерговими ультратонкими шарами (приблизно один або кілька нанометрів) з атомів певного сорту. Прикладом можуть бути надрешітки Ge/Si , Fe/Cr , Co/Cu тощо.

Особливо цікавими є магнітні нанокластери, оскільки наявність внутрішнього додаткового ступеня вільності – магнітного моменту – надає великої різноманітності їхнім властивостям і дозволяє керувати їхнім станом, що є цікавим з точки зору практичного застосування. У випадку магнітних матеріалів таке керування може здійснюватись зовнішнім магнітним полем.

Магнетизм – це, по суті, квантово-механічне явище. Магнітні властивості окремих атомів добре зрозумілі. Атоми багатьох елементів таблиці Менделєєва мають магнітний момент завдяки некомпенсованому спіну електронів. Серед них найбільшої уваги заслуговують атоми перехідних металів (*Fe, Co, Ni* тощо), лантаноїдів (рідкоземельних металів) і актиноїдів. Молекули, переважно, діамагнітні, хоча є й винятки (наприклад, молекула кисню). Щодо макроскопічних речовин, то їхні магнітні властивості вже не такі прості. Наприклад, властивості магнітних кристалів, що містять атоми перехідних або рідкоземельних металів, хоча детально вивчені, проте на сьогодні і тут залишається цілий ряд запитань. Справа в тому, що дальний магнітний порядок, який виникає в цих системах, не є результатом простої суперпозиції магнітних внесків окремих атомів. Магнітне впорядкування – це колективний квантово-механічний ефект, в основі якого лежить специфічна - *обмінна* - взаємодія між спінами атомів. Така взаємодія може індукувати в макроскопічних областях матеріалу паралельну орієнтацію спінів (феромагнетизм), антипаралельну в сусідніх вузлах решітки (антиферомагнетизм) або складніші форми магнітного впорядкування.

Магнетизм кластерів є проміжною ланкою між мікроскопічним магнетизмом індивідуальних і макроскопічним магнетизмом кристалічних і аморфних тіл. Тому магнітні кластери називають іноді *мезоскопічними* магнітами. Принципове значення вивчення мезоскопічних елементів полягає в тому, воно дає можливість зрозуміти особливості переходу від мікроскопічних закономірностей до макроскопічних; ці дослідження важливі також для вивчення і встановлення граничних властивостей мезооб'єктів, а отже, визначення можливих меж мініатюризації електронних приладів і елементів пам'яті.

Більш як 50 років тому, в процесі вивчення доменної структури феромагнетиків виникло запитання: чи можна створити зразки магнітовпорядковані, але без доменної структури? Що це дасть? Адже наявність доменної структури дуже ускладнює поведінку магнітних тіл, оскільки багато важливих властивостей, пов'язаних із нею, залежать від таких факторів як

дефекти матеріалу, форма зразка, механічні напруження, стан поверхні тощо. Ці складні для контролю фактори впливають на процес намагнічування, магнітопружні, кінетичні, високочастотні, оптичні характеристики. Припускалось, що в зразках без доменної структури подібний вплив буде виключений.

Об'єм магнітного матеріалу розбивається на макроскопічні домени через намагання системи досягнути мінімуму повної енергії, яка складається з декількох складових – магнітостатичної, магнітопружної, обмінної взаємодії та магнітної анізотропії. Магнітна анізотропія (залежність магнітних властивостей від напрямку в зразку) породжується тим, що внутрішньокристалічне поле неоднакове вздовж різних кристалографічних осей, і тому магнітний момент атома прагне зорієнтуватися вздовж певного вигідного напрямку, який знижує енергію. Обмінна взаємодія примушує всі елементарні магнітні моменти орієнтуватися паралельно один до одного, проте такий однорідно намагнічений магнітний стан характеризується великою магнітостатичною енергією. Утворення доменів з відмінними напрямками вектора намагніченості (у зразку досить великих розмірів) цю енергію знижує. Проте між доменами виникають перехідні області – доменні стінки, а їхній внесок в енергію стає все вагомішим зі зниженням лінійних розмірів системи.

За теоретичними підрахунками критичний розмір зразка, нижче від якого існування доменів у ньому енергетично не вигідне, становить приблизно 10 нм для класичних феромагнетиків типу *Fe*, *Ni*, *Co*, а утворення доменної стінки супроводжується втратою енергії, яка в різних матеріалах змінюється в межах $10^5 \dots 10^3$ Дж/м².

У найпростішому випадку густина енергії E в однодоменому зразку є алгебраїчною сумою густин енергії магнітної анізотропії і взаємодії магнітного моменту з зовнішнім полем H :

$$E = K \sin^2 \theta + MH \cos \theta. \quad (3.10)$$

Тут K – константа одновісної магнітної анізотропії, M – намагніченість, θ – кут між вектором намагніченості \vec{M} та віссю z , вибраною вздовж осі легкого

намагнічування (*легкої осі*). Нескладно знайти можливі стійкі орієнтації магнітного моменту, що відповідають мінімумам енергії (3.10) як функції кута θ . За відсутності зовнішнього магнітного поля та за його наявності ця залежність має різний вигляд. Якщо напруженість зовнішнього поля невелика ($H < H_c < 2K/M$), то в обох випадках орієнтація має два мінімуми, що відповідають двом протилежним орієнтаціям вектора намагніченості, паралельним до легкої осі ($\theta=0$ і $\theta=\pi$), і один максимум. Проте тільки за відсутності поля енергія в мінімумах однакова і рівна нулю, а за наявності поля ця симетрія порушується. Один мінімум енергії ($\theta=0$) відповідає метастабільному стану, а інший ($\theta=\pi$) – рівноважному. Енергетичний бар'єр, що розділяє ці два стани, залежить від величини поля H . Якщо збільшувати зовнішнє поле, то після досягнення критичного значення $H = H_c$ бар'єр зникає. Магнітний момент, якщо він знаходився в стані $\theta=0$, переорієнтовується в протилежному напрямку, $\theta=\pi$, тобто орієнтується вздовж зовнішнього магнітного поля. Цей процес називають *перемагніченням*, а поле H_c – *полем перемагнічення*. Згідно моделі перемагнічення однодомених частинок Стонера-Вольфарта процес їх перемагнічення відбувається когерентно: всі спіни частинки повертаються так, що постійно залишаються орієнтованими паралельно один до одного. Проте дослідження останніх років показали, що така картина перемагнічення не зовсім точна: перехідний процес перемикавання проходить некогерентно – не всі спіни повертаються одночасно. Зокрема, проведено ряд комп'ютерних досліджень процесів перемагнічення малих частинок. Такі дослідження дуже актуальні оскільки основою пристроїв пам'яті, сенсорів, елементів для зчитування інформації є малі магнітні об'єкти (наприклад, тонкі одно- чи багатопарові прямокутні смужки товщиною ~ 10 нм). Якщо розмір частинки досить малий, величина бар'єра між мінімумами енергії може стати співмірною з тепловою енергією. В цьому випадку істотно зростає ймовірність спонтанної переорієнтації магнітного моменту під впливом теплових флуктуацій. Процес

термостимульованого переходу з метастабільного стану в стабільний називають *релаксацією*. Неель розглянув поведінку ансамблю частинок в достатньо сильному магнітному полі. Він показав, що, зокрема, після вимкнення поля залишкова намагніченість $M(t)$ зменшується з часом за експоненційним законом

$$M(t) = M(0) \exp(-t / \tau), \quad (3.11)$$

де $M(0)$ – початкове значення намагніченості, параметр τ – час релаксації.

Це нагадує процес релаксації в парамагнетиках, проте тут є суттєва різниця: в парамагнетиках час релаксації $\tau \sim 10^{-7} \dots 10^{-12}$ с, тоді як для малих магнітних частинок він на багато порядків вищий. Обидві системи відрізняються також значенням спіну частинок s . У випадку парамагнетика $s \sim 1$ елементарний магнітний момент атома $\mu = 2\mu_B$, де μ_B – магнетон Бора. В ансамблі надмалих частинок кожна з них має величезний повний спін $\Sigma \gg 1$, а, отже, величезний магнітний момент $\mu = 2\mu_B \Sigma \gg \mu_B$: типові значення $\mu \sim (103 - 104)\mu_B$. Неель назвав матеріали, які можна розглядати з точки зору магнетизму як ансамблі незалежних малих магнітних частинок, *супермагнетиками*, а їх квазіпарамагнітну поведінку – *суперпарамагнетизмом*. Основна характеристика, що визначає швидкість магнітної релаксації Γ (або τ^{-1}) супермагнетика зі зниженням температури T змінюється так:

$$\tau^{-1} = f_0 \exp(-\Delta U / kT), \quad (3.12)$$

де ΔU – висота енергетичного бар'єра, яка виражається через об'єм частинки V і константу магнітної анізотропії K : $\Delta U = KV$; характерне значення множника f_0 для магнітних частинок $\sim 10^{-9} \dots 10^{-10}$ с⁻¹.

Проте більш прискіпливе дослідження температурної залежності швидкості магнітної релаксації ультрамалих частинок не підтверджує залежність (3.12), згідно з якою з наближенням температури до абсолютного нуля ця величина повинна також прямувати до нуля. Насправді швидкість

релаксації прямує до ненульової межі. Цей факт дослідники пов'язують з процесом макроскопічного квантового тунелювання намагніченості, коли при досить низькій температурі магнітний момент може переорієнтуватися в результаті вже не теплової флуктуації, а ефекту тунелювання, про який йшлося вище.

Швидкість квантового тунелювання $v_{\text{тун}}$ нагадує співвідношення для швидкості термостимульованого процесу

$$v_{\text{тун}} = f_0 \exp(-B).$$

де B - деяка константа, яка у найпростішому випадку бар'єра прямокутної форми товщиною Δx і висотою ΔU дорівнює

$$B = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\Delta U} \Delta x.$$

Висоту енергетичного бар'єра ΔU для магнітного моменту можна змінювати зовнішнім магнітним полем, а саме:

$$\Delta U = KVw^2,$$

де введено безрозмірний параметр $w = (1 - H/H_c)$. Таким чином, зміною магнітного поля можна створити сприятливі умови для квантового тунелювання.

Обчислення дають таку оцінку для B :

$$B = \frac{8}{3} \Sigma w^{3/2},$$

де $\Sigma = M/2\mu_B$ (Σ - повний спін частинки).

Існує перехід (*кросовер*) від режиму термостимульованої релаксації до процесу квантової релаксації. Характерну температуру T^* такого переходу можна визначити, прирівнюючи відношення $\Delta U/kT$ в показнику експоненти (3.12) до B . В результаті отримаємо

$$T^* = \frac{\Delta U}{kB} = \frac{3\mu_B Kw^{1/2}}{8kM}.$$

З цієї формули випливає, що для підвищення температури кросовера необхідно вибирати частинки досить малого розміру (≤ 5 нм) із матеріалів з малою намагніченістю M і високою константою магнітної анізотропії K . Рідкоземельні магнітні матеріали і деякі ферити володіють такими властивостями. Припускаючи $M=300$ Гс, $K=10^{-3}$ Дж/м², $R=4$ нм, отримуємо $B=104 \cdot w^{3/2}$. Поблизу поля перемагнічення, коли $w \sim 2 \cdot 10^{-2}$, константа $B \sim 30$ і температура переходу $T' \sim 2,5$ К, швидкість квантової релаксації є $\Gamma \sim 10^{-2}$ с⁻¹ (тобто квантове розмагнічування такої частинки) відбувається приблизно протягом хвилини. Оскільки при цьому відбувається когерентне тунелювання великої кількості спінів, тому цей ефект і носить назву *макроскопічного квантового тунелювання*.

Відкриття макроскопічного квантового тунелювання – одне з найбільш вражаючих досягнень фізики конденсованого стану кінця ХХ ст. Воно надзвичайно важливе для розуміння закономірностей переходу від класичних уявлень до квантової фізики – проміжної області, де досі залишається багато неясних питань. З іншого боку, наномагніти з їхньою характерною квантовою поведінкою є надзвичайно важливими базовими матеріалами квантової інформатики – нової наукової дисципліни ХХІ ст.

Ідея, що тунелювати через потенціальний бар'єр може не тільки матеріальна частинка, а деяка характеристика квантової системи (в даному випадку магнітний момент), одержала подальший розвиток. З'явились роботи, в яких досліджується тунелювання незвичайних і досить складних "об'єктів", в якості яких розглядаються особливості в розподілі поля спінової густини в кристали, плівці, нанодроті. Такими особливостями можуть бути доменні стінки, солітони, магнітні вихори. Типовий розмір подібних утворень 1...100 нм. Їх доцільно називати *магнітними квазічастинками*, оскільки їхні динамічні властивості нагадують властивості матеріальних частинок – як і останні, вони можуть мати масу, імпульс, енергію, швидкість тощо. Природно, що вони

можуть тунелувати і між станами з однаковою енергією, які відрізняються розподілами спінової густини. Можливе навіть тунельне народження магнітних квазічастинок з “вакууму”, яким служить у даному випадку просторово однорідний розподіл спінів. Важливо тільки, щоб виконувалися всі необхідні закони збереження: енергії, імпульсу, моменту імпульсу. Це дуже багата ефектами область, і головні відкриття тут ще попереду.

Властивість деяких магнітних кластерів (Mn_{12} , Fe_8 тощо) знаходиться в двох станах (явище бістабільності), які відрізняються, скажімо, орієнтацією магнітного моменту відносно деякого напрямку, дозволяє розглядати їх як природній запам'ятовуючий елемент, і в якому переходи між станами можна індукувати, наприклад, магнітним полем. Для характерної відстані між молекулами (~ 10 нм) щільність запису інформації в кластері з молекул перевищує 100 Гбіт/см². Проте при цьому, крім проблеми запису і зчитування, залишається ще одна перепона – обмежений час зберігання інформації. При температурі $1,5$ К час магнітної релаксації в системі з Mn_{12} , досягаючи значної величини $\sim 10^8$ с, все ще виявляється недостатнім для сучасних комп'ютерів.

Дуже цікавою є ще одна група магнітних молекул з дещо відмінним механізмом бістабільності. В деякій області зовнішніх параметрів ці молекули також можуть перебувати в двох різних електронних станах. Один з них (A) характеризується нульовим або малим значенням спіну, другий (B) – високим. В більшості випадків один із цих станів – основний, інший – метастабільний. Спінові переходи $A \rightarrow B$ виникають у випадку збігу їхніх енергетичних рівнів і можуть індукуватися світлом або магнітним полем. Така бістабільність реалізується, наприклад, у магнітних полімерах, що містять двовалентні іони заліза.

Щільність запису інформації та швидкодія комп'ютерів є важливими технічними характеристиками. Прогрес у вдосконаленні магнітних носіїв значною мірою був досягнутий завдяки використанню мілкозернистих магнітних середовищ з малою взаємодією між зернами, що забезпечує низький

рівень шумів. В результаті, щільність запису становить $(1...2) \cdot 10^7$ біт/см², а швидкодія (швидкість зчитування) - $(2 \cdot 10^6...10^9)$ біт/с. Стратегія підвищення щільності запису інформації ґрунтується на концепції *окрема частинка – окремий біт інформації*, тобто запис біта повинен здійснюватися на окрему частинку магнітного носія. Така система слабо зв'язаних між собою магнітних носіїв інформації називають *квантовим диском*. Проте при розмірі зерна ~ 10 нм починають діяти обмеження, пов'язані з його нестабільністю щодо теплових флуктуацій при кімнатній температурі. На наступному етапі потрібно буде враховувати обмежувальний вплив квантових флуктуацій, тобто спонтанних перемикань шляхом макроскопічного квантового тунелювання.

Квантові властивості магнітних молекул і магнітна мезоскопіка в цілому викликають інтерес у проблемі квантових комп'ютерів, а також у квантовій телекомунікації та криптографії.

Інформація у квантовому комп'ютері кодується в квантових бітах або *q-bitax*. Як і біт, *q-біт* реалізується в системі з двома станами (умовно 0 і 1), але, на відміну від першого, другий допускає суперпозицію цих станів, будучи, таким чином, більш “інформативним”. Принцип суперпозиції дозволяє обробляти інформацію паралельно, що колосально прискорює обчислення. Наприклад, квантовий комп'ютер, який оперує з 200 *q-бітами*, може досягти такого самого ефекту під час розкладання 400-розрядного числа на прості множники (що є важливою задачею криптографії), як і 2200 одночасних обчислень із класичними бітами. Неможливо уявити собі звичайний комп'ютер з такою кількістю процесорів.

Фізичною реалізацією *q-біта* може бути будь-яка дворівнева система (спін, фотон, атом, молекула, іон), хвильова функція якої визначає всі його значення. Повідомлення являє собою послідовність *N q-бітів*, тобто відповідає хвильовій функції *N* змінних, еволюція якої підпорядковується рівнянню Шредингера.

Найпростіший логічний елемент – оператор перетворення між чистими станами 0 та 1. Для спінової системи цьому оператору відповідає одна з матриць Паулі. Якщо в якості значень q -біта розглядається проекція спіну або поляризація фотона, то така операція являє собою поворот відповідного вектора на кут $\pi/2$. Квантовий комп'ютер у цілому є система певного набору комірок, стани яких кодуються q -бітами, і логічних елементів.

Фундаментальною перепорою у створенні квантового комп'ютера є втрата когерентності складної та надзвичайно заплутаної хвильової функції системи за рахунок взаємодії комп'ютера з довкіллям, яка руйнує основу паралельної роботи квантового комп'ютера – *квантові кореляції*. Зараз розробляються спеціальні схеми захисту квантової інформації від впливу довкілля.

Інша серйозна проблема – забезпечення введення та виведення інформації та керування логічними елементами на атомному рівні. Магнітні молекули тут є особливо перспективними, великий спін яких у поєднанні з бістабільністю забезпечує значну взаємодію як між собою, так і з зовнішніми приладами.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Що таке густина станів?
2. Чи є якісь відмінності між густинами станів для об'єктів одно-, дво- та трьохмірної розмірності? Якщо є, то які саме?
3. Яка фізична суть *наближення сильного зв'язку*? *наближення майже вільного електрона*? Яка різниця між ними?
4. Дозволені зони (зона провідності та валентна зона), заборонені зони.
5. Що розуміється під терміном *квантовий розмірний ефект*?
6. *Кулонівська блокада* як прояв квантово-розмірного квантування.
7. *Критерій Йоффе-Регеля*.
8. Теорія Андерсена опису явища локалізації електрона.

9. Чи справедливий закон Ома для нанороту?
10. Істотні зміни фізичних характеристик матеріалу при його переході від об'ємного до нанорозмірного стану.
11. Як реагує частота власного поглинання напівпровідника при зменшенні його розмірів до наномасштабних?
12. Що таке *наногратка (нанорешітка)*?
13. Особливості магнітного впорядкування в наноферромагнетиках.
14. Що таке *супермагнетики*?
15. Пояснити суть *макроскопічного квантового тунелювання*.
16. Що таке *магнітна квазічастинка*?
17. Позитивні сторони використанні мілкозернистих магнітних середовищ в якості високо ємного накопичувача інформації.
18. Що таке *квантовий диск*?
19. Кодування інформації в *квантових бітах (q-бітах)*.
20. Основні перепони створення *квантового комп'ютера*.

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ НАЧАЛА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛІВ

Супрамолекулярна хімія вважається молодого дисципліною, яка бере свій початок з кінця 60-х - початку 70-х років минулого століття. Проте її концепції і уявлення, а також багато простих (і не зовсім простих) супрамолекулярних хімічних систем були відомі майже з моменту зародження сучасної хімії. Велика частина супрамолекулярної хімії завдячує розвитку хімії макроциклів у другій половині 60-х років, минулого століття зокрема макроциклічних лігандів для катіонів металів. Можна ідентифікувати чотири фундаментальні системи (рис.4.1), отримані в групах Куртиса (N. Curtis), Буша (W. Busch), Ягера (E.-G. Jager) і Педерсена (C. Pedersen).

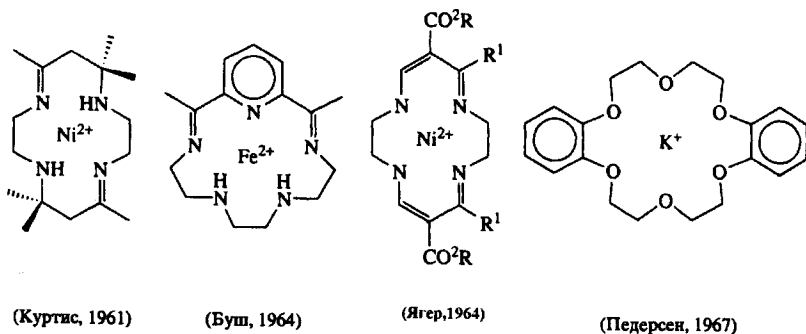


Рис. 4.1. Макроциклічні ліганди для катіонів металів

Концептуально можна розглядати ці системи як аналоги природних макроциклів (іонофорів, гемів, фталоціанінів та ін.). До них слід додати циклофани Д. Крама (50-і роки) і пізніше сферанди і карцеранди. Слід відмітити також величезний внесок Ж. - М. Лена, який отримав криптанди, у кінці 60-х років і ще відтоді продовжував плідно працювати в цій галузі.

Сьогодні супрамолекулярна хімія є однією з найбільш динамічних областей досліджень. Її міждисциплінарна природа призвела до широкої

співпраці між фізиками, фахівцями з комп'ютерного моделювання, кристалографами, хіміками-неорганіками і хіміками, котрі вивчають твердий стан, органіками-синтетиками, біохіміками і біологами. Естетична привабливість супрамолекулярних сполук та безпосередній зв'язок між наочним представленням, молекулярним моделюванням і поведінкою господарів і їхніх комплексів в експерименті до такої міри сприяли розвитку цієї області, що тепер вона є повноправним членом співтовариства хімічних дисциплін.

4.1. Комплементарність та термодинамічна і кінетична селективність, природа супрамолекулярних взаємодій

Метою дизайну супрамолекулярного „господаря” як в природі (ферменти, транспортні білки і тощо), так і в штучних системах є досягнення селективності – здатності відрізнити одного „гостя” від іншого. Залізовмісний гемовий транспортний білок - гемоглобін - в крові специфічно налаштований на селективне поглинання O_2 у присутності N_2 , води і CO_2 , а також таких речовин, як C , які зазвичай дуже міцно зв'язуються залізом. Можна легко оцінити спорідненість „гостя” до цього рецептора за допомогою константи зв'язування K , яка є термодинамічною константою рівноваги для процесу зв'язування

„господар” + „гість” \leftrightarrow („господар*гість”):

$$K = \frac{[\text{„господар*гість”}]}{[\text{„господар”}] [\text{„гість”}]} \quad (4.1)$$

Термодинамічна селективність (S) - це відношення константи зв'язування одного гостя до константи зв'язування іншого:

$$S = K_{\text{Гість1}} / K_{\text{Гість2}} \quad (4.2)$$

Суть такої селективності найлегше зрозуміти у поєднанні з такими важливими поняттями, як аналогія *замок-ключ*, *передорганізація* і *комплементарність*, а також з детальним знанням взаємодій *господар-гість*. Проте існує селективність іншого типу, пов'язана зі швидкістю перетворення конкуруючих субстратів в ході реакції. Це *кінетична селективність*; вона і є

основою для керування такими процесами, як супрамолекулярний (ферментативний) каталіз, виявлення і подача сигналів „гостеві”. У цьому сенсі говорять, що система селективна відносно того „гостя”, який найшвидше перетворюється, а не того, який найміцніше зв'язується. Насправді, в таких процесах великі константи зв'язування інгібують систему внаслідок уповільнення кінетики. Багато біохімічних ферментів селективні кішечно, і вивчення їх структури показує, що вони абсолютно комплементарні для бажаного (іноді перехідного) стану „гостя” у будь-який момент і зазвичай жорстко не переорганізуються, оскільки це повинно було б заважати швидкому каталізу. У штучних системах досягнення дозволеної в часі селективності (як при конструюванні імітаторів ферментів) - набагато важче завдання, оскільки вона вимагає адаптації „господаря” до потреб „гостя”, що змінюються, в процесі реакції.

Важливим фактором в утворенні супрамолекул є взаємодія між її компонентами.

Особливістю супрамолекулярної хімії є та, що серед її взаємодій завжди присутні нековалентні. Найбільш важливі нековалентні взаємодії розглянуті нижче з вказівкою їхніх приблизних енергій. При аналізі супрамолекулярної системи дуже важливо враховувати взаємну "гру" усіх цих взаємодій і ефекти, що відносяться як до „господаря”, так і до „гостя”, а також до їхнього оточення (наприклад, сольватація, кристалічна решітка, газова фаза і ін.).

Іон-іонні взаємодії ($100 - 350 \text{ кДж моль}^{-1}$). За величиною сили іонний зв'язок є зрівняним з ковалентним зв'язком (енергія зв'язку $100 \div 350 \text{ кДж моль}^{-1}$). Типове іонне тверде тіло - хлорид натрію (кухонна сіль), що має кубічну ґратку, в якій кожен іон натрію оточений шістьма аніонами хлору (рис. 4.2). Складно уявити собі NaCl як супрамолекулярну сполуку, але ця проста іонна ґратка ілюструє здатність катіону натрію організувати шість донорних атомів комплементу навколо себе, щоб максимізувати нековалентні іон-іонні взаємодії. Слід зазначити, що в розчині ґратчаста структура цього типу

розпадається із-за ефектів сольватації з утворенням часток, таких, як лабільний октаедричний іон $Na(H_2O)^+_6$.

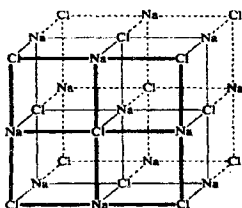


Рис. 4.2. Іонна ґратка NaCl

Набагато наочніший приклад супрамолекулярних іон-іонних взаємодій - взаємодія „господар” трис(метилен-1,3,5-діазабіциклооктан)-2,4,6-триметилбензолу, що несе заряд 3+ (рис. 4.3), з аніонами, наприклад з $Fe(CN)^-_3$ (рис. 4.4).

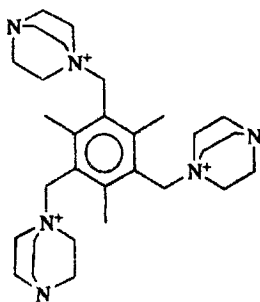


Рис. 4.3. Катіон трис(метилен-1,3,5-діазабіциклооктан)-2,4,6-триметилбензолу

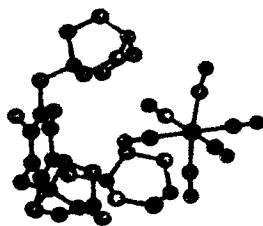


Рис. 4.4. Супрамолекулярні іон-іонні взаємодії на прикладі комплексу органічного катіона (що на рис. 4.13) з $Fe(CN)^-_3$

Іон-дипольні взаємодії ($50 - 200$ кДж моль $^{-1}$). Приклад іон-дипольної взаємодії - зв'язування іона Na^+ з такою полярною молекулою, як вода. Зв'язування цього типу спостерігається як в твердому стані, так і в розчині. Супрамолекулярну аналогію можна спостерігати в структурах комплексів катіонів лужних металів з макроциклічними (велике кільце) простими ефірами

– *краун-ефірами*, в яких ефірні атоми кисню грають ту саму роль, що і полярні молекули води. Неподілені електронні пари кисню притягуються до позитивного заряду катіона.

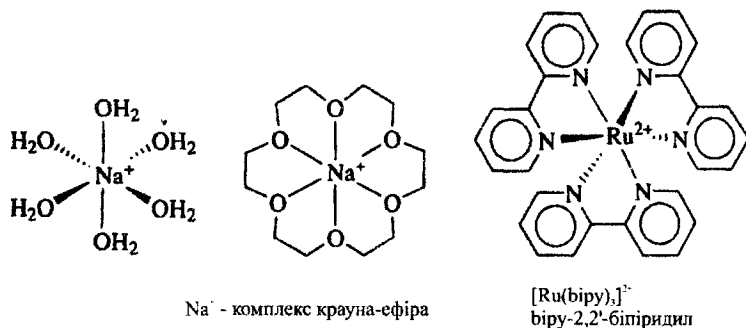


Рис. 4.5. Супрамолекулярні іон-дипольні взаємодії

Іон-дипольні взаємодії включають також координаційні зв'язки, які у разі взаємодій неполяризованих катіонів і сильних лугів за своєю природою переважно електростатичні. Координаційні зв'язки з істотною ковалентною складовою, як в біпїридил-рутенієвих комплексах ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$), також часто використовують в супрамолекулярних ансамблях.

Диполь-дипольні взаємодії ($5 - 50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Взаємна орієнтація одного диполя відносно іншого може призводити до значних взаємодій притягання завдяки узгодженню або двох полюсів сусідніх молекул (тип *a*), або одного диполя з іншим (тип *b*), як це показано на рис. 4.6. Така поведінка характерна для органічних карбонільних сполук в твердому стані і, згідно з розрахунками, передбачається, що енергія взаємодії за типом *b* рівна $\sim 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, що співмірне з помірно сильним водневим зв'язком. Проте точка кипіння кетонів (наприклад, ацетону (56°C)) говорить про відносно слабкі диполь-дипольні взаємодії цього типу в розчині.

Водневий зв'язок ($4 - 120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Водневий зв'язок можна розглядати як особливий вид диполь-дипольної взаємодії, в якій атом водню, приєднаний

до електронегативного атома (чи групи, що відриває електрон), притягується до диполя сусідньої молекули або функціональної групи. Завдяки своїй відносно сильній і спрямованій природі водневий зв'язок вважається *ключовою взаємодією* в супрамолекулярній хімії.

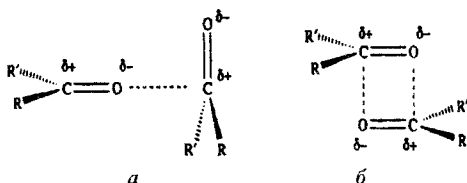


Рис. 4.6. Типи диполь-дипольної взаємодії у карбонілах

Прекрасним прикладом такої взаємодії є утворення димерів карбонової кислоти, яке призводить до зміщення ГЧ-частоти (*OH*) - валентних коливань від ~ 3400 до ~ 2500 cm^{-1} ; причому це зміщення супроводжується значним розширенням і посиленням смуги поглинання. Типова відстань *O...O* при водневому зв'язуванні рівна $2.50 \div 2.80$ Å, хоч взаємодії на відстані понад 3.0 Å теж можуть бути значними. Водневий зв'язок з великими атомами (наприклад, з хлором) зазвичай довший і може бути слабшим через понижену (в порівнянні з малими атомами) електронегативність великого галогену-акцептора, хоч сила водневих зв'язків істотно залежить від їхнього оточення. У супрамолекулярній хімії водневі зв'язки досить поширені. Зокрема, вони визначають загальну форму багатьох білків, розпізнавання субстратів численними ферментами і структуру подвійної спіралі ДНК (рис. 4.7).

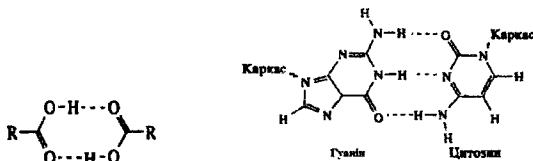


Рис. 4.7. Водневі зв'язки при утворенні димерів карбонової кислоти і спаруванні основ в ДНК

ЧАСТИНА 1. Основи фізики субмікронних та нанорозмірних структур

Значення довжин, сил і геометрії водневих зв'язків можуть мінятися у широких межах. Сильний одинарний водневий зв'язок може бути достатнім, щоб реалізувати структуру твердого стану чи вагомо впливати на розчини і газову фазу. Слабший водневий зв'язок грає роль в стабілізації структури і може бути важливим при багатоактовій взаємодії. У таблиці. 4.1 наведені деякі основні параметри таких зв'язків.

Таблиця 4.1.

Властивості водневих зв'язків

Параметри	Водневі зв'язки		
	сильна	середня	слабка
Взаємодія $A-H \cdots B$	Переважає ковалентна	Переважає електростатична	Електростатична
Енергія зв'язку, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	60 – 120	16–60	<12
Довжина зв'язку A			
$H \cdots B$	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,2
$A \cdots B$	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4,0
Кут, градус	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Відносний зсув Γ -коливань (симетричний валентний тип, см^{-1}), %	14 – 22	<14	?
Приклади	Газофазні димери із сильними кислотами/ основами «Протонна губка» HF-комплекси	Кислоти Спирти Біомолекули	Вторинні компоненти біфункціональних зв'язків Водневі C–H зв'язки Водневі O–H...π-зв'язки

Загальноприйнято, що у разі водневого зв'язку між нейтральними частками існує пряма кореляція його сили і кристалографічно певної відстані між донором і акцептором водневого зв'язку.

Д. Брага із співавторами показав, що це необов'язково має бути справедливим у разі іонних сполук. При міжіонних взаємодіях (наприклад в гідрооксалаті калію KHC_2O_4) *ab initio* розрахунки показують, що водневі взаємодії між парами аніонів HC_2O_4^- є відштовхувальними на всіх напрямках, тобто притягуюча взаємодія типу $O-H \cdots O$ відсутня. Незважаючи на це, відстань $O \cdots O$ надзвичайно мала, що є причиною дуже сильного водневого зв'язку. Це

увне протиріччя для цієї і ряду споріднених систем пояснюється сильною спорідненістю катіонів K^+ до аніонів $HC_2O_4^-$, що переважають над аніон-аніонним відштовхуванням (рис. 4.8).

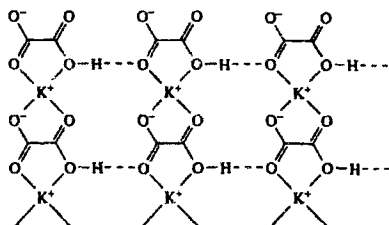


Рис. 4.8. Структура псевдоводневих зв'язків в KHC_2O_4

Подібність з водневим зв'язком в традиційному розумінні виникає через те, що при взаємній орієнтації в системі, коли $O-H$ -група спрямована до атомів кисню найближчого аніона ланцюга, міжаніонне відштовхування мінімальне.

Останнім часом значний інтерес викликають водневі взаємодії за участю атомів водню, пов'язаних з атомом вуглецю, а не електронегативними атомами, такими, як N і O (електронегативність $C - 2.55$, $H - 2.20$, $N - 3.04$, $O - 3.44$). Хоча ці взаємодії і є слабкими на енергетичній шкалі водневих зв'язків, присутність електронегативних атомів біля атома вуглецю може значно збільшити кислотність $C-H$ - протона, що призведе до утворення диполя. Взаємодія метильної групи нітродетану з піридинним краун-ефіром, показана на рис. 4.9, є витонченим прикладом водневих зв'язків $C-H \cdots N$ і $C-H \cdots O$.

Катіон- π -взаємодії ($5 - 80$ кДж·моль $^{-1}$). Добре відомо, що катіони перехідних металів, наприклад Fe^{2+} , Pt^{2+} і інших, утворюють комплекси з такими олефіновими і ароматичними вуглеводнями, як фероцен $[Fe(C_5H_5)_2]$ і сіль Цейзе $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$. Зв'язок в подібних комплексах міцний і жодним чином не може вважатися нековалентним, оскільки він зумовлений частково заповненими d -орбіталями металів. Навіть такі утворення, як $Ag^+ \cdots C_6H_6$, мають значну ковалентну складову.

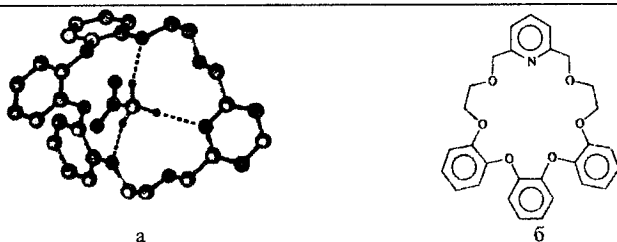


Рис. 4.9. (а) Водневі зв'язки $C-H \cdots N$ (2.21 Å) і $C-H \cdots O$ (2.41 Å, середнє значення) в комплексі краун ефіру з нітрометаном. (б) Схематична структура відповідного краун-ефіру

Проте взаємодія катіонів лужних і лужноземельних металів з подвійним зв'язком $C=C$ хоч і є менш ковалентною, "слабкою" взаємодією, але грає дуже важливу роль у біологічних системах. Наприклад, енергія взаємодії K^+ і бензолу в газовій фазі складає $-80 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (рис. 4.10). Для порівняння, на приєднання K^+ до однієї молекули води витрачається тільки $75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Причиною кращої розчинності K^+ у воді, ніж у бензолі, є те, що з іоном калію може взаємодіяти багато молекул води, тоді

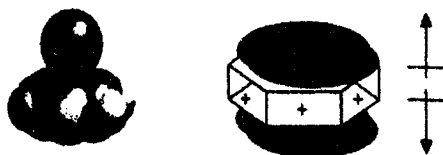


Рис. 4.10. Схематичне зображення катіон- π -взаємодії. Справа показаний у вигляді двох протилежно спрямованих диполів квадрупольний момент бензолу

як тільки незначна кількість об'ємистих молекул бензолу можуть прилаштуватися навколо нього. Взаємодія неметалічних катіонів, наприклад RNH_3^+ , з подвійними зв'язками можна вважати різновидом водневого зв'язку $X-H \cdots \pi$.

π - π -Стекінг-взаємодії ($0-50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Ця слабка електростатична взаємодія часто відбувається між ароматичними кільцями, коли одне з них відносно багате на електрони, а інше відчуває їх нестачу. Існує два основні типи π -стекинга: "площина до площини" і "торець до площини" (рис. 4.11), хоч

відоме і велике число проміжних варіантів. Взаємодії при π -пакуванні типу "площина до площини" відповідають за "ковзкість" графіту і його мастильні властивості. Такі ж π - π -стекинг-взаємодії між арильними кільцями пар нуклеосом домагають стабілізувати подвійну спіраль ДНК. Взаємодії типу "торець до площини" можна розглядати як слабкі водневі зв'язки між незначно електронодефіцитними атомами водню одного

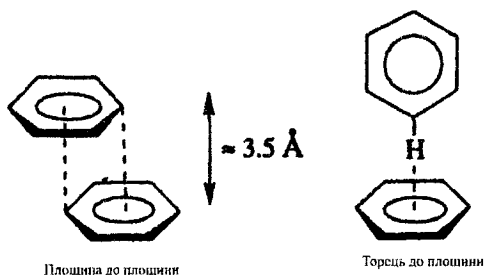


Рис. 4.11. Основні типи π - π -стекинга. Слід зауважити, що зміщення ароматичних кілець в типі "площина до площини" (повне перекривання кілець) призводить до їх відштовхування)

ароматичного кільця і збагаченою електронами π -хмарою іншого. Взаємодії цього типу зумовлюють характерне "ялинкове" пакування в кристалічних структурах низки малих ароматичних вуглеводнів, включаючи бензол (рис.4.12).

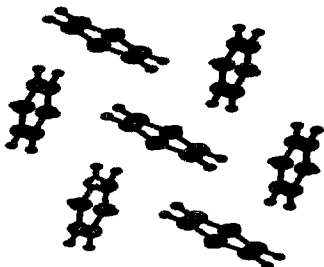


Рис. 4.12. Кристалічна структура бензолу з мотивом "ялинкової" упаковки, що виникає через взаємодії "торець до площини"

Для пояснення різноманітності орієнтації, спостережуваних при π - π -стекінг-взаємодіях, і для кількісного прогнозування енергій взаємодії Дж. Сандерс (J. Sanders) і К. Хантер (C. Hunter) з університетів Кембріджа і Шеффільда (Великобританія) запропонували просту модель стекінга, яка враховує конкуренцію електростатичних і ван-дер-ваальсових сил. Їхня модель ґрунтується на взаємодії притягання Ван-дер-Ваальса, пропорційній площі поверхні контакту двох π -систем. Ця притягуюча взаємодія переважає в загальній енергії π - π -взаємодії і може розглядатися як притягання між негативно зарядженою хмарою π -електронів однієї молекули і позитивно зарядженою σ -структурою сусідньої молекули. Орієнтація двох взаємодіючих молекул одна відносно одної визначається електростатичним відштовхуванням двох негативно заряджених π -систем (рис. 4.13).

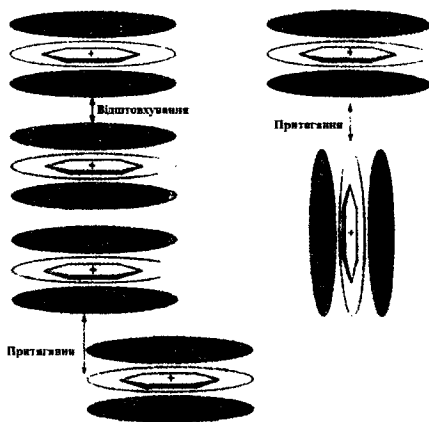


Рис. 4.13. Взаємодіючі π -квадруполі

Сандерс і Хантер підкреслюють важливість взаємодій між парами атомів, а не молекул в цілому, і, не дивлячись на те, що їх підхід був відносно успішним, природа таких π - π -стекінг-взаємодій до цього часу залишається предметом дискусій.

Сили Ван-дер-Ваальса (< 5 кДж·моль⁻¹; змінні). Взаємодії Ван-дер-Ваальса виникають завдяки поляризації електронної хмари через сусідство довколишніх ядер, що призводить до слабого електростатичного тяжіння. Ці сили не є просторово орієнтованими і тому мають обмежені можливості при конструюванні конкретних „господарів” для комплексоутворення їхніх „гостей”. Взагалі кажучи, ван-дер-ваальсові взаємодії забезпечують основний внесок у більшості „м'яких” (поляризованих) частин. Саме ці сили зумовлюють взаємодії між інертними газами. У супрамолекулярній хімії вони найбільш важливі при утворенні сполук включення, в яких невеликі, типово органічні молекули вільно вбудовуються всередину кристалічних решіток або молекулярних порожнин. Це видно на прикладі включення толуолу всередину молекулярної порожнини макроциклу на основі *n*-трет-бутилфенола, *n*-трет-бутилкалікс[4]арену (рис. 4. 14).

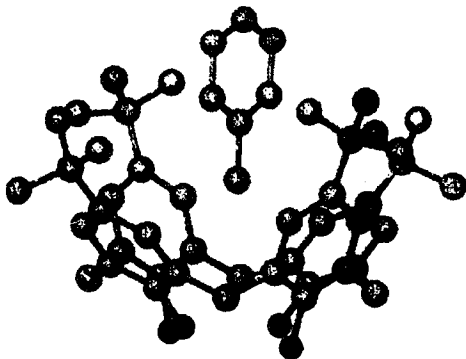


Рис. 4.14. Кристалічна структура типового ван-дер-ваальсового комплексу включення *n*-трет-бутил-калікс[4]арен-толуол

Строго кажучи, ван-дер-ваальсові взаємодії можна підрозділити на дисперсійні (сили Лондона) і обмінно-відитовхувальні. Дисперсійні сили є тими, які визначають взаємодію між флюктуючими мультиполями (квадруполі, октуполі та ін.) сусідніх молекул. Притягання дуже швидко

зменшується з відстанню (залежність r^{-6}) і є добавкою до кожного зв'язку, зумовлюючи свій внесок до загальної енергії взаємодії. Обмінно-відштовхувальні сили визначають форму молекул і при малій відстані зрівноважують дисперсійні сили, що спадають за законом r^{-12} .

Щільна упаковка в твердому стані. Щільна пакування кристала важливе для визначення його структури. Згідно *теорії щільного пакування* Китайгородського, це просто прояв максимізації сприятливих ізотропних взаємодій Ван-дер-Ваальса. У міру того як молекули ускладнюються при переході до димерів, тримерів, вищих олігомерів і, нарешті, до кристалів, їх форма спрощується. Це означає, що молекула "втискується" в западини, утворені її сусідами, таким чином, що при цьому досягається максимальне число міжмолекулярних контактів. Відомо не дуже багато твердотілих структур, що мають значну долю "порожнього" простору. Об'єкти з такими порожнечами мають дуже жорсткий каркас, здатний протистояти можливим "вибуху", через величезну різницю тисків атмосфери і порожніх пор або каналів кристалів. Властивості таких матеріалів можуть виявитися дуже корисними і цікавими при каталізі.

Гідрофобні ефекти. Гідрофобні взаємодії, помилково прийняті за сили, слід трактувати, проте, як результат виштовхування великих або слабо сольватованих частин (наприклад, через водневі зв'язки або дипольні взаємодії) з полярних розчинників, в основному з води. Цей ефект проявляється в незмішуваності мінерального масла і води. По суті, молекули води сильно притягнуться одна до одної, призводячи до агрегації інших компонентів системи (таких, як неполярні молекули) по мірі реалізації сильних взаємодій усередині розчину. Це нагадує притягання між двома органічними молекулами, хоч між самими органічними молекулами, природно, діє ван-дер-ваальсове і π - π -притягання. При зв'язуванні органічних „гостей” циклодекстриновими і циклофановими „господарями” у воді гідрофобні ефекти відіграють вирішальну

роль і можуть бути розділені на дві енергетичні складові: ентальпійну і ентропійну.

Ентальпійний гідрофобний ефект спричиняє стабілізацію водних молекул, які, зв'язуючи „гостя”, звільняють порожнину „господаря”. Чрез те, що порожнини „господаря” часто гідрофобні, вода усередині порожнини слабо взаємодіє зі стінками „господаря” і тому високоенергетична. У міру виходу в розчинник відбувається стабілізація молекули води за рахунок її взаємодій з такими ж молекулами.

Ентропійний гідрофобний ефект виникає завдяки тому, що присутність двох (часто органічних) молекул у розчині („гість” і „господар”) створює дві „порожнини” в структурі води.

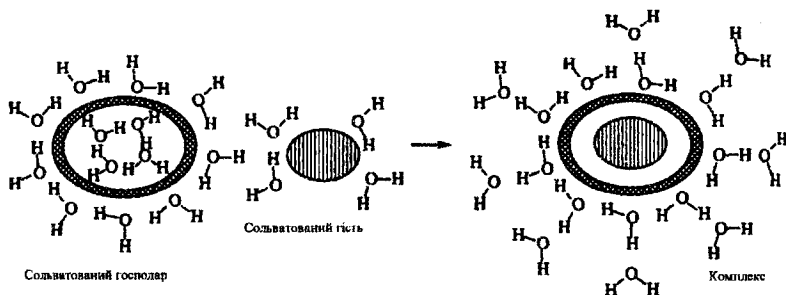


Рис. 4.15. Гідрофобне зв'язування органічних гостей у водному розчині

Об'єднання „гостя” і „господаря” при утворенні комплексу призводить до меншого порушення структури розчинника і, отже, до росту ентропії (що рівноцінне зменшенню загальної вільної енергії). Процес схематично показаний на рис. 4.15.

Як приклад, розглянемо зв'язування *n*-ксиліольного „гостя” циклофановим „господарем” (рис. 4.16).

Константа зв'язування у воді дорівнює $9.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$. При 293 K енергія комплексоутворення рівна - 22 кДж·моль⁻¹ і поділяється на сприятливу,

ентальпійну ($\Delta H^\circ = -31$ кДж·моль⁻¹) і несприятливу, ентропійну ($T\Delta S^\circ = -9$ кДж·моль⁻¹) складові стабілізації.

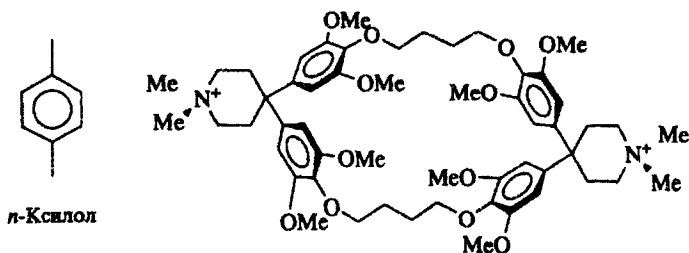


Рис. 4.16. Зв'язування *p*-ксилольного „гостя” циклофановим „господарем” у воді

Власне внесок ентальпії в гідрофобні сполуки в цьому випадку домінує. Цей внесок занадто великий, щоб бути результатом сил притягання між „гостем” і „господарем” (яким властиві π - π -стекинг і ван-дер-ваальсові взаємодії), і тому він повинен включати особливі сили взаємодії розчинник-розчинник. У разі метанолу, як розчинника, ентальпійна складова зменшується внаслідок слабких взаємодій розчинник-розчинник.

4.2. «Господарі» для катіонів, аніонів, нейтральних молекул.

Цвіттер-іони

Одне з перших формальних визначень супрамолекулярних структур „господар-гість”, які нагадують клітину, запропоноване Г. Пауелом з Оксфордського університету 1948 р. Він ввів термін "клатрат" для визначення типу з'єднання включення, "в якому два або більше компонент об'єднані без утворення звичайної хімічної сполуки, - шляхом повного включення одного набору молекул у відповідну структуру, утворену іншим набором". Починаючи описувати сучасну хімію „господар-гість”, корисно розділити сполуки-„господарі” на два головні класи відповідно до топологічного взаємозв'язку між „господарем” і „гостем”. Це *кавітанди* і *клатранди*.

Кавітанди можуть бути описані як „господарі” з внутрішньомолекулярними порожнинами. Це означає, що здатність порожнини зв'язувати „гостя” - власна молекулярна властивість „господаря”, яка існує як в розчині, так і в твердому стані. Навпаки, клатранди - „господарі” з міжмолекулярними порожнинами (така порожнина - це проміжок між двома і більше молекулами-„господарями”), існуючими тільки в кристалічному або твердому стані. Агрегат „господар – гість”, утворений кавітандом, називають *кавітатом*, а клатранди утворюють клатрати. Відмінність між „господарями” цих двох класів схематично представлена на рис. 4.17.

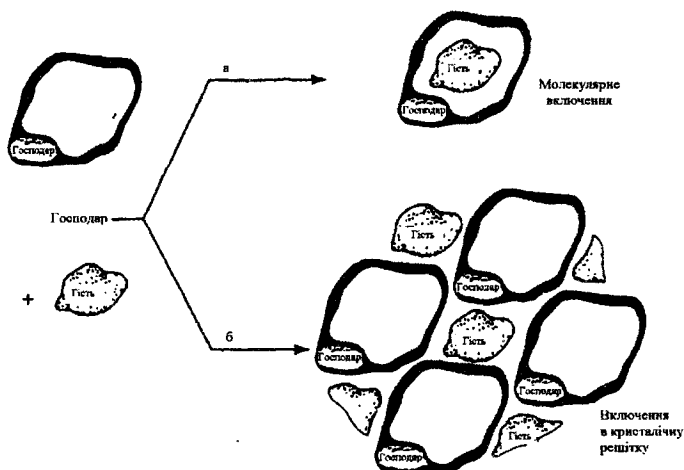


Рис. 4. 17. Ілюстрація, що пояснює відмінність між кавітатом і клатратом: (а) перетворення кавітанда в кавітат шляхом включення гостя в порожнину молекули-„господаря”; (б) перетворення клатранда на клатрат шляхом включення молекул-„гостей” в порожнині між молекулами-„господарями” в ґратках

При подальшій класифікації сполук-„господарів” треба враховувати сили взаємодії між „господарем” і „гостем”. Якщо агрегат „господар-гість” зв'язаний переважно електростатичними силами (включаючи взаємодії іон-диполь, диполь-диполь, водневі зв'язки і так далі), використовують термін "комплекс". Для структур же, що утримуються менш специфічними, часто слабшими, ненапрямленими взаємодіями (наприклад, гідрофобними, ван-дер-ваальсовими

ЧАСТИНА 1. Основи фізики субмікронних та нанорозмірних структур

або ефектами щільної упаковки), більше підходять терміни "кавітати" і "клатрати". Деякі приклади вживання цієї номенклатури показані в таблиці. 4.2.

Слід зазначити, що в сучасній літературі спостерігається тенденція використовувати слово "комплекс" для охоплення усіх цих явищ. В рамках цієї, дуже широкої класифікації сполук „господар-гість” існує низка проміжних типів; зрозуміло, точна класифікація цих сполук часто дуже спірна. Іноді додатково вводять описові терміни, що також заслуговують на увагу

Таблиця 4.2.

Класифікація сполук „господар-гість” для нейтральних „господарів”

Господар	Гість	Взаємодія	Клас	Приклад
Краун-сфір	Катіон металу	Іон-дипольна	Комплекс (кавітанд)	$[K^+(18\text{-краун-6})]$
Сферванд	Катіон алкіламонія	Водневий зв'язок	Комплекс (кавітанд)	Сферанд $(CH_3NH_3^+)$
Циклодекстрин	Органічна молекула	Гідрофобна/ вандерваальсова	Кавітат	(α -циклодекстрин) (n -гідроксибензойна кислота)
Вода	Органічна молекула, галоген і т.д.	Ван-дер-ваальсова / кристалічна упаковка	Клатрат	$(H_2O)_c \cdot (CH_4)$
Каліксарен	Органічна молекула	Ван-дер-ваальсова / кристалічна упаковка	Кавітат	(n -трет-бутилкалікс [4]арен) (толуол)
Циклотривератрилен (CTV)	Органічна молекула	Ван-дер-ваальсова/ кристалічна упаковка	Клатрат	(CTV)-0.5(ацетон)

(рис. 4.18). Ця номенклатура повинна допомагати науковцві описувати і візуалізувати системи, з якими він працює, і не має бути просто обмеженим і жорстким набором типів.

Відкриття таких природних іонофорів, як валиноміцин, нонактин і енніатини спричинило потужний імпульс для синтезу штучних імітаторів іонофорів і моделювання сполук, здатних селективно зв'язувати і переносити катіони не лише лужних металів, але також більшості s -, p -, d - металів і неметалічні катіони, наприклад NH_4^+ і органічні амонієві. Особливо складним завданням

виявилось енантіоспецифічне зв'язування хіральних молекул, зокрема протонуваних амінокислот.



Рис. 4.18. Терміни, що описують взаємини між „господарем” і „гостем”

Хімія катіонного комплексоутворення поклала початок цілої області молекулярного розпізнавання (сфера хімічних досліджень, що включає селективне зв'язування „господарями”, геометрична і електронна структура яких запрограмована для комплексоутворення з цим „гостем”). Було синтезовано велику кількість різноманітних лігандів („господарі” для іонів металів) з дивною селективністю і "корисною" реакційною здатністю.

Краун-ефіри. Краун-ефіри відносять до простих і привабливих макроциклічних (з великим кільцем) лігандів. У супрамолекулярній хімії вони - добрі „господарі” і для катіонів, і для нейтральних молекул. Краун-ефіри є циклічними сполуками, що містять ефірні атоми кисню, пов'язані з органічними спейсерами, зазвичай $-CH_2CH_2-$ групами.

За відкриття краун-ефірів 1967 р. Ч. Педерсену, хімікові компанії "American du Pont de Nemours", була присуджена Нобелівська премія в області хімії за 1987-й рік. Цікаво проте, що перший краун-ефір, дибензо-18-краун-6, Педерсен синтезував випадково, намагаючись здійснити синтез лінійного діолу, який, як він сподівався, міг би виступити лігандом для каталітичного іона ванаділу.

З перших робіт Педерсена краун-ефіри стали дуже популярними в хімії катіонного комплексоутворення. Здатність до зв'язування і майже нескінченна синтетична "плодючість" таких ефірів призвели до отримання величезної

кількості їх похідних і аналогів з різною селективністю по відношенню до різноманітних „гостей”. Відразу ж стала очевидною аналогія зі здатністю і іонофорних металокомплексів, таких, як валіноміцин і нонактин, до зв'язування K^+ . Тому краун-ефіри почали широко використовувати в дослідженнях, що моделюють поведінку іонофорів.

Ларіат-ефіри і поданди. Подандами називають ациклічні „господарі” з центрами сполучення у вигляді "підвісок". Прості поданди - це ациклічні аналоги краун-ефірів; наприклад, ефір диметилу пентаетиленгліколя подібний до 18-краун- 6 або до його діольного аналогу.

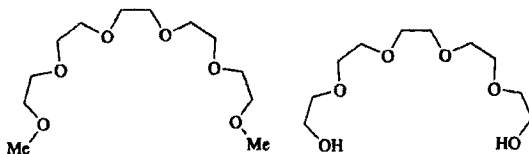


Рис. 4. 19. Структури подандів

В результаті несприятливих ентропійного і ентальпійного ефектів поданди-„господарі”, зазвичай, проявляють меншу спорідненість до катіонів, ніж їх циклічні аналоги. Але, подібно до краун-ефірів, можуть приймати аналогічну "закутуючу" конформацію у присутності відповідних катіонів металів, наприклад катіонів лантаноїдів. Проте гранично висока гнучкість подандів-„господарів” дозволяє їм брати участь в багатоцентровому мостиковому і спіральному зв'язуваннях, які не можуть бути реалізовані у випадку краун-ефірів.

Ще 1972 р. група Симона (Simon) з Федерального технологічного інституту в Цюріху (Швейцарія) повідомила про поданди, які переносять Ca^{2+} , і які поведуться подібно до трансмембранних іонофорів. Дія цих „господарів” ґрунтується на зв'язуючій здатності полярних амідних груп, а також на тому, що гнучкі довгі спейсери ефірних груп здатні згинатися назад і одночасно координувати катіон металу. Аліфатичні ланцюги також роблять великий

внесок до ліпофільності сполук, а отже, і до їхньої здатності до мембранного перенесення.

Термін "поданд" ввели Ф. Фегтле і Э. Вебер (F. Vogtle та E. Weber, 1979), чия рання робота була присвячена подандам з кінцевими хіноліновими групами. Такі поданди утворюють кристалічні сполуки з цілою низкою солей лужних металів, а також з перехідними металами і навіть ураніл- нітратом. Ці дослідники сформулювали концепцію жорсткої кінцевої групи. Одна з проблем - висока гнучкість подандів, що дозволяє їм приймати незв'язуючі відкриті конформації. Проте якщо поданд закінчується жорсткою функціональною групою, то зв'язування посилюється за рахунок додаткового ступеня організації кінцевою групою, що надається поданду-, „господарю”. „Господар” з двома жорсткими кінцевими хінонмоноімінними групами можливий як іонофор для виявлення катіонів за змінами в спектрі поглинання в УФ - видимому діапазоні.

Цей цвіттер-іонний поданд, що здійснює зв'язування за допомогою двох аніонних кисневих донорів, спричиняє значні спектральні зміни у присутності двохвалентних катіонів. Такі представлення можна використовувати для триподальних молекул, тобто для подандів з трьома гнучкими ланцюжками, здатними до повнішого капсулювання „гостей”. Тут знову-таки застосовна концепція жорсткої кінцевої групи, оскільки триподальні „господарі” часто занадто гнучкі внаслідок інверсії атомів азоту, розташованих в голові містка.

Термін *ларіат-ефір* відноситься до краун-ефіру або схожого макроциклічного похідного з одним або більше додаткових фрагментів, введених задля підвищення його здатності до катіонного комплексоутворення шляхом створення при зв'язуванні подібності тривимірної структури. Ці з'єднання можна вважати макроциклами краун-типу з подандним бічним ланцюгом. Назва "ларіат-ефіри" походить від іспанського "la reata" - "мотузок"; при цьому макроцикл розглядають як петлю лассо, а подандний бічний ланцюг - як кінець лассо. Таким чином, ці з'єднання поєднують високу жорсткість і

передорганізацію макроциклічних з'єднань з додатковою стабільністю і гнучкістю поданного комплексоутворення, що призводить до швидкої кінетики катіонного зв'язування. Здатність до зв'язування K^+ простих подандів, краун- і ларіат-ефірів зіставлені на рис. 4.20.

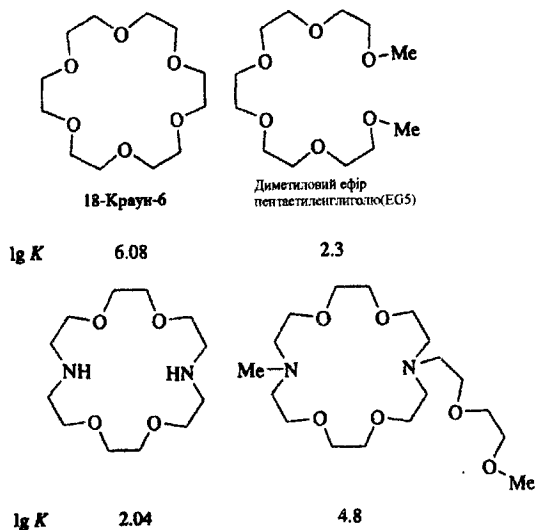


Рис. 4.20. Константи зв'язування ($\lg K$) при утворенні комплексів K^+ з простим подандом, краун- і ларіат-ефірами. Кількісно K визначають як константу рівноваги реакції $M^+ + \text{„господар“} \leftrightarrow (M^+ \cdot \text{„господар“})$

Зрозуміло, що 18-краун-6 - набагато ефективніший ліганд для K^+ , ніж поданд EG5 (K^+ -комплекс першого з них майже на 4_порядки стабільніший). Спорідненість до K^+ регулюється також характером донорних атомів. Порівняння краун-ефіру і ларіат-ефіру наводить на думку про те, що саме тривимірне зв'язування є найбільш ефективне, хоч велика лужність аміну також посилює константу зв'язування. Важливим міркуванням є і число донорних атомів (вісім замість шести).

Рецептори тетраєдрів. Найбільш очевидний шлях до забезпечення сполучення аніонів полягає в поєднанні електростатичного притягання до позитивно зарядженого „господаря” з аніонним характером лугу Люїса,

здатного виступати акцептором водневого зв'язку. Саме ця стратегія привела Парення і Симмондса до успішної роботи з катапінандами. Існує велике різноманіття криптантів, здатних зв'язувати іони металів завдяки тому, що їх третинні атоми азоту, в голові містка і вторинні аміногрупи ланцюгів є основами Люїса. Проста зміна pH розчину повинна призводити до протонування цих аміногруп у відповідності з величинами їх відносної лужності і утворення катапінандоподібного „господаря”, який повинен зв'язувати катіони. Найбільш важливі наступні чинники:

- криптант має бути досить великим, щоб мати можливість включити аніон;
- між протонуваними атомами азоту не повинно існувати сильного відштовхування, яке перешкождало б сходженню центрів зв'язування „господаря”;
- лужність не має бути такою низькою, щоб протонування взагалі виключалося.

Прекрасна ілюстрація цього простого підходу - макротрициклічний криптант, що складається з чотирьох кілець триаза-18-краун-6. З'єднанню дали назву "футбольний м'яч" ("*soccer ball*") через майже досконалу сферичну форму його молекули. Наявність чотирьох атомів азоту в головах містків цієї молекули дозволяє розглядати її як дуже характерного представника рецепторів тетраедрів. Цей сферанд, на додаток до властивостей луку Люїса, що дозволяє йому міцно зв'язуватися катіонами, у своїй тетрапротонуваній формі здатний також зв'язувати такі аніони, як Cl^- , за рахунок чотирьох водневих зв'язків, посилених електростатичними взаємодіями з ефірними атомами кисню. Таким чином, його здатність до зв'язування залежить від pH середовища: нейтральний „господар” може зв'язувати катіони, особливо амоній NH_4^+ ; в дипротонированій формі він зв'яже нейтральні молекули, наприклад воду, а в тетрапротонуваній формі - такі аніони, як Cl^- (рис.4.21).

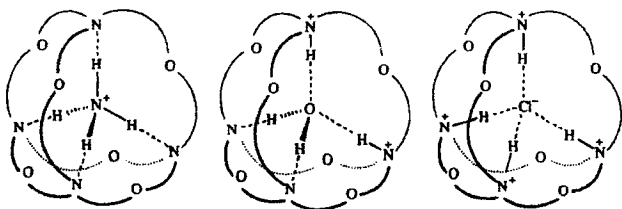


Рис. 4.21. Розпізнавання тетраедра, залежне від рН середовища, : криптанд "футбольний м'яч" як рецептор катіона амонію, води або хлорид-аніону

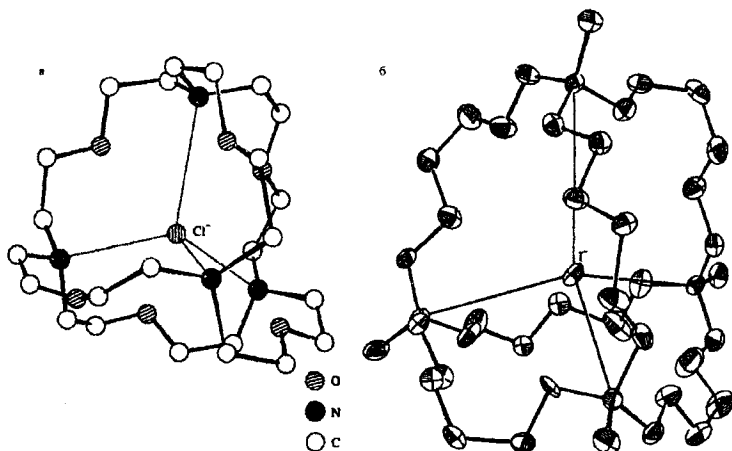


Рис. 4.22. Кристалічні структури (а) криптанда "футбольний м'яч" з хлорид-аніоном і (б) катапінанду з йодид-аніоном.

На відміну від катапінандів протонований криптанд "футбольний м'яч" - $4H^+$ має крайню спорідненість до Cl^- , а його селективність до Cl^- в 50 разів вища, ніж до Br^- . Такі величини спорідненості і селективності є значними досягненнями в хімії комплексоутворення аніонів (особливо одновалентних), де спорідненість „господар-гість” катастрофічно мала в порівнянні зі спорідненістю при зв'язуванні катіонів. Згідно з кристалічною структурою (рис. 4.22 водневі зв'язки $N - H \cdots Cl$ мають довжину 3.09 Å, яка характерна і для катапінандів). Це означає, що обидва „господарі” геометрично комплементарні до хлорид-іону. Тому більша спорідненість ґрунтується на його більшій

передорганізації, більшому позитивному заряду і більшому числу центрів зв'язування. Менша спорідненість цього криптанада до Br^- можна пояснити відсутністю відповідності між довшим, ніж у разі Cl^- , водневим зв'язком $N-H \cdots Br^-$, і розміром порожнини.

Очевидно, що кринтат "футбольного м'яча" прекрасно відповідає своїй аніону-мішені з точки зору передорганізації, розміру, заряду і утворення водневих зв'язків. Проте якщо порівнювати такі „господарі” як "футбольний м'яч" і катапінанд, то не зовсім зрозуміло, який з цих чинників найбільш важливий при визначенні спорідненості до аніонів і селективності. Через наявність в молекулі метильної групи „господар” вимушений приймати конформацію з оберненими назовні замісниками (інакше метильні групи знаходилися б безпосередньо близько один до одного в центрі молекули). Це призводить до того, що тетракатіонна порожнина з'єднань є значно більшою, ніж порожнина у $-4H^+$, внаслідок чого константи зв'язування бромід- і йодид-аніонів мають вищі значення ($\lg K - 2.25$ у воді).

Згідно з кристалічною структурою йодидного комплексу, показаною на рис. 4.22б, йодид-аніон розташований в центрі макроциклічної клітини тетраедра на відстані - 4.54 Å від катіонних азотних центрів.

Нейтральні рецептори. Усі розглянуті „господарі” мають формальний позитивний заряд, який сприяє їхньому комплексоутворенню з аніонами за рахунок ненапрямлених електростатичних взаємодій. Незважаючи на міцне зв'язування зарядженням „господарем”, „катіонний” характер рецепторів, використаних для зв'язування аніонів, має два істотні недоліки. Ненаправленість електростатичних сил означає, що з деякою мірою міцності зв'язуються усі аніони. Зрозуміло, що це істотно знижує селективність по відношенню до аніонів. Внесок в селективність, що є результатом таких додаткових взаємодій, як водневі зв'язки, розмірна відповідність і т. д., часто дуже невеликий і не може конкурувати з вкладом електростатичних взаємодій. За відсутності селективності кожен катіонний „господар” повинен мати

протианіон, що вбудовується під час синтезу за вимоги електронейтральності. Такі протианіони - зазвичай перешкода при сполученні аніона-мішені, а спостережувані константи зв'язує з більшою відносною спорідненістю до одного аніона у порівнянні із спорідненістю до іншого, ніж абсолютна спорідненість „господаря” і „гостя”. Така конкуренція наочно підтверджується даними ^1H ЯМР-титрування металоорганічного „господаря”. Сполука, що має заряд $6+$, було синтезована у вигляді солі гексаксифторметан-сульфонату (CF_3SO_3). Титрування за допомогою NaBr у водному розчині дає гладку криву зв'язування, відповідну заміщенню аніонів CF_3SO_3^- на Br^- усередині і поза порожниною. Проте якщо експеримент проводять з додаванням NaCF_3SO_3 для підтримки постійності іонної сили (загальна концентрація солі), то через великий надлишок CF_3SO_3^- зв'язування Br^- різко гальмується на початку експерименту. При зміщенні рівноваги у бік Br^- починається його зв'язування, але гальмування триває протягом усього процесу, поки концентрація доданого CF_3SO_3^- не стане рівною нулю.

Заряджені „господарі”, що володіють селективністю, синтезувати важко і через ненапрявлене електростатичне зв'язування, і внаслідок конкуренції між аніонами. Це є причиною інтенсивних досліджень синтезу нейтральних аніон-зв'язаних сполук. Необхідність проведення таких досліджень базується також на усвідомленні того, що нейтральні „господарі” (у порівнянні із зарядженими) мають бути набагато ефективнішими носіями завдяки своїй ліпофільній природі, як в біологічних системах.

Цвіттер-іони. *Цвіттер-іон* - це нейтральна молекула, що містить як позитивний, так і негативний заряди (наприклад, амінокислоти фенілаланін і триптофан, в яких кислотна група CO_2H є досить кислою для протонування своєї власної NH_2 -групи). Більшість біологічних білків і ферментів, що зв'язують аніони, є цвіттер-іонами з позитивно зарядженими ділянками, на яких відбувається зв'язування аніонів. Сусідство з негативно зарядженими карбоксигрупами забезпечує сумарну електронейтральність, яка підвищує

розчинність білків у мембранах. В простому експерименті з синтезу молекул нейтрального „господаря” було проведено реакцію зв’язування трициклічного тетра-аміну з бораном (B_2H_6) в тетрагідрофурані (THF) і отримали тетракис(BH_3)-аддукт (рис. 4.23).

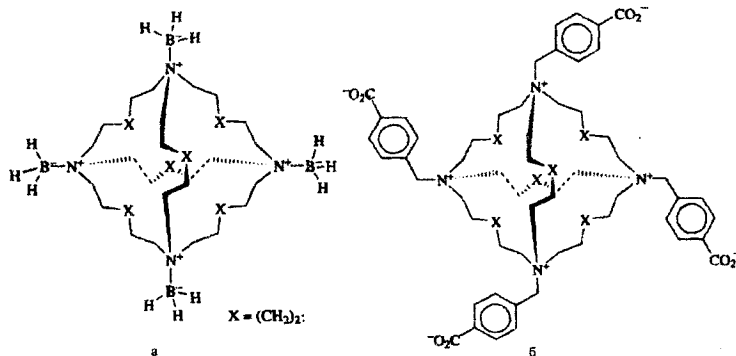


Рис. 4.23. Схеми отримання тетракис(BH_3)-аддукту(а) та зв’язування аніонів цвіттер іоном(б)

Не дивлячись на те, що в цілому молекула електро-нейтральна, атоми азоту „господаря” все ж мають значний позитивний заряд через полярність зв’язків $N-B$. Їх поле направляє аніони в порожнину так само, як і у разі метилованого „господаря”.

4.3. Інженерія кристалів і стратегія їх дизайну. Клатрати

У молекулярній хімії основний будівельний блок (чи *тектон*) - це атом. Атоми взаємодіють один з одним, утворюючи молекули з ковалентними зв’язками. У супрамолекулярній хімії процес самозбирання кристалів подібний до процесу утворення молекули з атомів в молекулярній хімії. В цьому випадку будівельними блоками - тектонами - являються вже молекули (а також іони), причому при взаємодії одна з одною молекули утворюють зв’язки нековалентної природи і дають в розчинах кристали або агрегати всіляких форм.

Процес кристалізації, за визначенням, - це процес самозбирання в тому

сенсі, що молекули контента (кристалічні або супрамолекулярні тектони) повинні самі знайти і упізнати один одного в розчині, а також прийняти оптимальну взаємну орієнтацію у рамках відведеного часу. Утворений, як агрегат вже, як ансамбль, повинен продовжувати пошук інших аналогічних тектонів. Врешті-решт, цей процес призведе до утворення впорядкованого зародка кристалізації, що має певну стабільність. Проте, слід провести чітку відмінність між самозбиранням кристалу і самозбиранням в розчині.

- *Самозбирання кристалу* - нерівноважний процес, в ході якого кінцева структура матеріалу визначається як кінетичними, так і термодинамічними чинниками. Ця структура переважно залежить від умов кристалізації; при цьому, як правило, утворюються поліморфні структури (кристали, складені з однакових тектонів, але упакованих різним чином). Структури, які утворюються швидко, можуть домінувати над іншими структурами, навіть якщо останні стабільніші.

- *Самозбирання в розчині* - термодинамічно контрольована рівноважна реакція, в ході якої компоненти здатні проходити через цілий ряд можливих структур, поки не сформується структура з максимальною стійкістю. Реакція протікає протягом „нескінченно” великого проміжку часу, тому можливі помилки в складанні ансамблю можуть бути „виправлені” в процесі розпаду комплексу, а потім - повторного комплексоутворення.

Синтез молекул і синтез кристалів відрізняються один від одного як масштабами, так і різноманіттям. Що стосується масштабу, то атоми і молекули є мікроскопічними частинками, поведінка яких підпорядковується квантово-механічним законам. Кристали ж є макроскопічними об'єктами, що мають далекий порядок і об'ємні властивості (електрична провідність, теплоємність тощо). Що ж до різноманіття, то ковалентний зв'язок є складним, він характеризується високою міцністю, направленістю і синтетичною гнучкістю.

Синтез кристалів є значно складнішим для керування процесом, оскільки включає маніпулювання *синергетичною системою*, за присутності взаємодій

як далекого, так і ближнього порядку. Деякі з них швидко слабшають зі збільшенням відстані, тоді як інші зв'язки можуть ефективно діяти на дуже великих відстанях. Тому не дивно, що тоді як структурний синтез складних молекул (таких, як природні сполуки, карцеранди і тому подібне) став реальним, все ще значною мірою не реалізовані можливості прогнозування і, отже, контролю за структуроутворенням практично усіх (за винятком найпростіших) кристалів.

Область інженерії (конструювання) кристалів досягла індивідуальності завдяки А. фон Хиппелю (A. von Hippel), який детально описав її основи 1962 р., використовуючи термін "молекулярне конструювання". Сучасна інженерія кристалів бере свій початок з 1960 р., коли вона спочатку розвивалася як метод вивчення *регіоселективності* і розподілу продуктів у молекулярних реакціях, що протікають в твердому стані. При цьому вивчали сполуки, що відносяться до α , β -ненасичених карбонових кислот і *n*-хинонам, а сама галузь дістала назву *топoxімія*. Ця область швидко розвивалася, особливо після появи сучасних кристалографічних методик. Нині вона охоплює велике коло питань, таких, як твердофазні міжмолекулярні взаємодії, отримання і інтерпретація різних структур, а також синтез нових молекулярних будівельних блоків і кристалічних матеріалів. Більше того, ця область включає і синтез твердих матеріалів, наприклад цеолітів, що використовуються в нафтовидобувній і нафтохімічній промисловостях.

Інженерія кристалів складається з двох основних розділів: аналізу і синтезу. Провідні фахівці в області інженерії кристалів визначають взаємодію між цими двома аспектами таким чином: *"Розум і уява дивним чином переплітаються при пошуку нових функціональних твердих речовин, тоді як експеримент і розрахунки однаково важливі для прогнозування і дизайну кристалічних структур"*.

Отже, інженерія кристалів є конструюванням і отриманням кристалічного матеріалу на основі знань або, принаймні, уявлень про стеричні і топологічні

особливості наявних будівельних блоків, а також про їх здатність до міжмолекулярних взаємодій. Така здатність була названа *міжмолекулярною валентністю* за аналогією із загальноприйнятою валентністю атома елемента. Разом з цим будуть потрібні відомості з кінетики і термодинаміки процесів утворення центрів кристалізації, знання умов отримання кристалів різних типів щільної забудови і розуміння важливості їх взаємодій, які, діючи спільно, "монтують" кристалічний об'єкт.

Стратегія дизайну при інженерії кристалів. Дизайн при інженерії кристалів значною мірою спирається на передбачення. Він включає інформацію про оптимальні міжмолекулярні відстані в системі, разом з молекулярними формою, топологією і електронними властивостями, для того, щоб вибрати і підготувати один або більше компонентів, здатних у твердому стані спонтанно утворити бажану кристалічну структуру. Далі ці компоненти змішують в потрібному співвідношенні у відповідному розчиннику і піддають кристалізації за допомогою цілої низки способів, починаючи від повільного випару або повільного охолодження і закінчуючи складнішими способами, такими, як конвекція, дифузія рідини в рідині або дифузія пари. Участь розчиненої фази у край потрібна, оскільки суміші твердих компонентів за відсутності розчинника хоч і можуть спонтанно сформувати бажану фазу в результаті "притирання", кінетично ці процеси протікають надзвичайно повільно і отримані продукти, як правило, непридатні для дифракційного аналізу монокристалу. Дизайн кристалів такого типу частіше призводить до невдачі, ніж до успіху, а самі прогнози структури кристалів є поки що на ранніх стадіях свого розвитку. Загалом переважна більшість відомих до теперішнього часу структур „господарів” була відкрита випадково, а не в результаті дизайнерських досліджень. Проте, оскільки наші знання відносно багатьох важливих чинників, що керують даними процесами, все ж накопичуються, то можна сподіватися, що з часом, спираючись на потужніші методи розрахунків і моделювання кристалів, ми досягнемо значніших успіхів.

Розглянемо кристал, складений з двох окремих молекулярних компонентів (супрамолекулярний тектон). На одному кінці спектру взаємодій його можна розглядати як комплекс „господар-гість”, або *клатрат* з кристалічною сіткою, утвореною одним компонентом, служить „господарем” по відношенню до іншого компонента. Для такого комплексу необхідно, щоб „господар” утворював практично інваріантну сітку, не залежну від природи „гостя”. Це означає, що „господар” повинен уміти "приспосовуватися" до найрізноманітніших „гостей”. Ціла низка речовин задовольняють цій вимозі (наприклад, тримезинова кислота, сечовина, спіральні тубуланди тощо). Дизайн подібних речовин значно полегшується, якщо молекулярна структура „господаря” може бути змінена без порушення будови основного мотиву кристалічної упаковки, що робить можливим "налаштування" структури. Подібна маніпуляція невласлива, наприклад, для сечовини, тоді як властива для структури аліциклічних діолів сімейства спіральних тубуландів. Прості стратегії дизайну, які використовували для сіток „господарів”, включають вибір частково несиметричних, або зігнутих, молекул "неправильної" форми, які не можуть забезпечити щільну забудову і не здатні включати молекули другого компонента - „гостя”, навіть якщо останні підходять за розміром.

Проте в багатьох подібних системах не проглядається цей очевидний зв'язок між молекулярною структурою і структурою кристалу. На іншому боці спектру двохкомпонентних взаємодій знаходяться тектони, що мають здатність утворювати водневі зв'язки. Такі тектони, будучи змішані, кристалізуються спільно, а не утворюють окремі кристали кожного компонента. У подібних випадках відмінність між „господарем” і гостем стає досить умовною, а сама термінологія „господар-гість” втрачає сенс.

Стратегії дизайну кристалів можуть ґрунтуватися на електронній природі заступників (донор і акцептор, кислота і луг) або на їх просторовому розташуванні в межах молекули.

Ідея "неправильної" форми молекули „господаря” і сильно взаємодіючих функціональних груп - як інструмент для дизайну кристалів - була розвинена Е. Вебером і співробітниками в *координаційно-клатратному підході*, згідно з яким „господар” не лише має "неправильну" форму і, отже, "погано" упаковується, але при цьому у нього ще є окремий центр для зв'язування гостя (наприклад, водневими зв'язками), рис. 4.24. Характерний приклад - 9,9'-спирофлуорен- 2,2'-дикарбонова кислота (рис. 4.25), яка взаємодіє з частинками - „гостями” за рахунок утворення водневих зв'язків з карбоксигрупами *COOH*, але не може кристалізуватися як індивідуальна речовина через свою "неправильну", скручену форму.

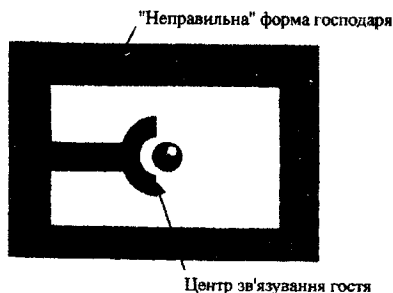


Рис. 4.24. Ілюстрація "координаційно-клатратного" підходу до дизайну кристалів

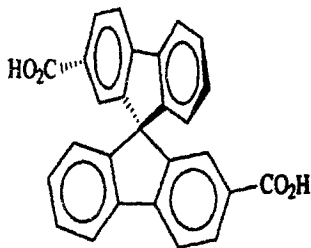


Рис. 4.25. Структура „господаря” -9,9'-спирофлуорен- 2,2'-дикарбонової кислоти

На підставі геометрії кристалів клатратів фенолу і гідрокінону (вісь шостого порядку) були запропоновані структури шестичленних „господарів”. Пакування кристалу гідрокінону зводиться до утворення структури з розташуванням ароматичних кілець „вгору-вниз”; при цьому залишається порожнина, досить велика, для того, щоб прийняти „гостей”, навіть таких, як фуллерен C_{60} . Шляхом заміни шестичленного кільця з водневими зв'язками (рис.4.26,а) на подібне ж кільце, але з ковалентними зв'язками, були отримані цілий ряд „господарів” (наприклад, рис. 4.26,б), молекули яких в твердому стані

об'єднуються таким чином, що за своєю здатністю до акомодатії „гостей” нагадують свого попередника – гідрокінон.

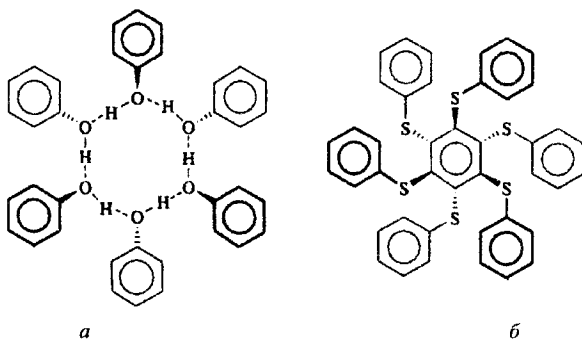


Рис. 4. 26. Структури гідрокінон-похідних „господарів”

Інша очевидна стратегія дизайну полягає в підборі геометрично сумісних донорів і акцепторів водневих зв'язків. Ці пари можуть бути або взаємно сумісними, як, наприклад, карбонові кислоти, або донорно-акцепторними, як спирти і алкіламіни. Особливий інтерес становить дизайн нецентросиметричних кристалів для використання їх як при *хіральному розподілі*, так і в нелінійній оптиці (подвоєння або потроєння частоти лазерного променя при проходженні його через кристали, що генерують другу гармоніку). Це завдання досягається шляхом введення асиметричного центру в молекулу „господаря”. Інші методи - це *темплатування хіральних ґраток* хіральними кристалічними добавками або внесення виділених кристалів одного з *енантіомерів* як зародка.

4.4. „Філософія” супрамолекулярного пристрою.

Супрамолекулярний пристрій можна означити як комплексну систему, сконструйовану із молекулярних компонентів з певними індивідуальними властивостями. Ці властивості притаманні молекулярному компоненту незалежно від того чи він є частиною пристрою, чи ні. Іншими словами, енергія взаємодії між компонентами супрамолекулярного пристрою має бути малою

порівняно з іншими енергетичними характеристиками цієї системи. Отже, неважливо, як компоненти пов'язані в цьому пристрої (ковалентними, водневими зв'язками, координаційними взаємодіями та ін.); істотно тільки те, що кожен компонент повинен вносити до цієї системи щось унікальне і властиве тільки йому.

Якщо це не так і функціонування системи зумовлене усією молекулою на противагу окремим компонентам, тоді краще вважати цей комплекс "великою молекулою", а не супрамолекулярною системою.

Таке визначення супрамолекулярного пристрою не виключає традиційних понять "господар-гість" або "рецептор-субстрат". Акт молекулярного розпізнавання між „господарем” і „гостем” може бути однією з операцій супрамолекулярного пристрою, яка забезпечує зв'язування і сигналізує про присутність „гостя”. Звичайні компоненти супрамолекулярних пристроїв, що вивчаються нині, - фотохімічні і редокс-активні молекули, тобто молекули, здатні поглинати і/або випромінювати світло, і молекули, здатні віддавати або приймати електрон. Визначення супрамолекулярного пристрою, складеного з цих компонентів, ілюструє рис. 4.27.

Якщо опромінення молекули ($\blacklozenge \leftrightarrow \bullet$) світлом супроводжується утворенням збуджених станів, істотно локалізованих на одному з двох компонентів (\blacklozenge чи \bullet), або спричиняє перенесення електрона від одного компонента до іншого, тоді говорять, що сполука супрамолекулярна. Якщо збуджений стан істотно делокалізовано по обох компонентах, тоді краще вважати цей комплекс просто великою молекулою.

Аналогічні міркування справедливі і по відношенню до редокс-процесів. При цьому слід усвідомлювати, що характер взаємодій між двома компонентами критичним чином залежить від природи зв'язку між ними (\leftrightarrow): чи буде це мостиковий ліганд, жорсткий, чи рухливий *ковалентний спейсер* чи нековалентний зв'язок.

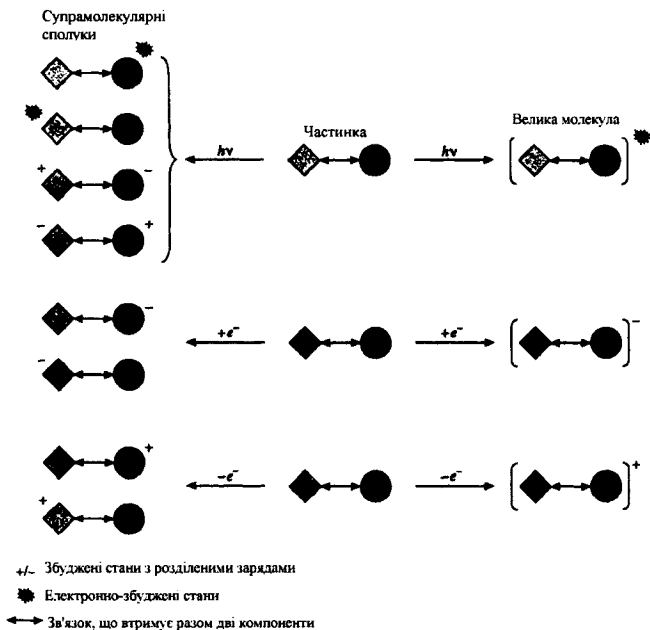


Рис. 4.27. Схема процесів, притаманна супрамолекулярному пристрою

4.5. Фізичні концепції міжконтентного перенесення заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях і базові засади конструювання молекулярних пристроїв і машин.

Молекулярні машини на основі катенанів і ротаксанів. Механічна природа зв'язку між компонентами ротаксану і катенану сильно нагадує механічний зв'язок в макроскопічних машинах, що інспірувало безліч робіт з фото-, редокс- і *pH*-перемикаючих систем.

Спочатку у рамках робіт з синтезу ротаксанів спробували отримати довгі, гантелеподібні нитки, що містять два і більше електроннадлишкових фрагментів арилу і біарилу. Проте в більшості випадків були отримані тільки ротаксани. Структура ротаксану, що містить два електроннадлишкових зв'язаних центри, дозволяє "гойдати" макроцикл вперед і назад між двома

крайніми положеннями подібно до потягу на залізничній колії з двома станціями. В результаті методом протягування був отриманий ротаксан, показаний на рис. 4.28. Оскільки дві "станції" відрізняються одна від одної, існують значні енергетичні передумови для затримки "потягу" біля більш збагаченого електронами бензидинового фрагмента ("азотна станція"). $^1\text{H-NMR}$ -спектроскопія дає співвідношення двох ізомерів трансляцій 84:16 в розчині CD_3CN при -44°C . Проте протонування трифтороцтовою кислотою різко зменшує електронну густину на основному бензидиновому фрагменті, примушуючи макроцикл повністю переходити до 4,4'-діоксибензольного фрагменту. Подібний результат отриманий при електрохімічному окисненні "бензидинової станції", що дає аналогічний катіон-радикал. Повна зворотність як pH -, так і електрохімічного процесу перемикаєння призводить до отримання ротаксанового молекулярного перемикача.

Велика кількість робіт присвячена отриманню редокс- і фотоперемикаючих ротаксанів. Зокрема, знайдено, що використання в молекулі нитки замість групи $\text{Si}(i\text{-Pr})_3$ фотоактивних кінцевих груп з антраценильними замісниками, або редокс-активними фероценильними групами дозволяє контролювати швидкість рекомбінації заряду при фотозбудженні в утворених ротаксанах. Вважають, що фотозбудження лазерним імпульсом 437 нм дає іон-радикальну пару за рахунок перенесення електрона від електронадлишкової нитки до макроциклу. У разі фероценильного похідного спостерігали довгоживучі стани з розділеними зарядами, що нагадує процеси, які супроводжують фотосинтез.

Фотозбудження ротаксану гаситься швидким окисленням фероценильної замикаючої групи окисленням 4,4'-діоксибензольним фрагментом. Рекомбінація заряду відбувається дуже повільно через відштовхування катіонного макроциклу від позитивно зарядженої фероценильної кінцевої групи. Навпаки, у разі антраценильної замикаючої групи рекомбінація зарядів йде дуже швидко.

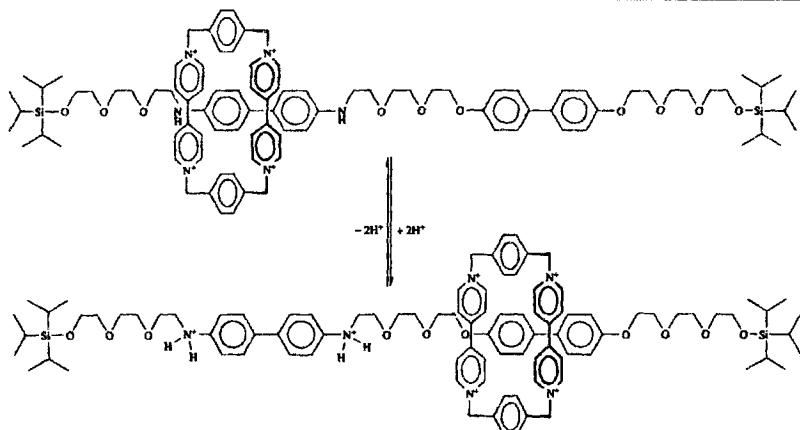


Рис. 4.28. рН і електрохімічно перемикаючий «молекулярний човник» на основі ротаксану

Робота з псевдоротаксанами призвела до отримання системи з перемиканням між двома різними кольорами (хромофорний перемикач), яке є результатом зв'язування двох різних ниток. Колір комплексу, що змінюється від червоного до пурпурового, залежить від того, яка нитка зв'язується. У початковому стані перемикача переважно зв'язується більш електрононадлишкова 1,5-діоксинафтаїнова група сполуки, надаючи пурпурового забарвлення комплексу в розчинах *MeCN*. Нитка дитопна і може виступати в ролі „господаря” для катіонів лужних металів, особливо для K^+ , за рахунок наявного в її складі кільця 18-краун- 6. Проте в комплексі, що утворився при зв'язуванні іонів K^+ краун-ефірною частиною, негайно виникає сильне електростатичне відштовхування між ниткою і катіонним циклофановим паракватним похідним. Оскільки цей комплекс являється лише псевдоротаксаном (закриваючі групи відсутні), таке відштовхування викликає негайне витягування нитки з циклофану і зв'язування останнього з іншою ниткою, що надає розчину червоного забарвлення. Таким чином, присутність безбарвних солей K^+ , можна визначати просто при візуальному контролі цього розчину (рис.4.29).

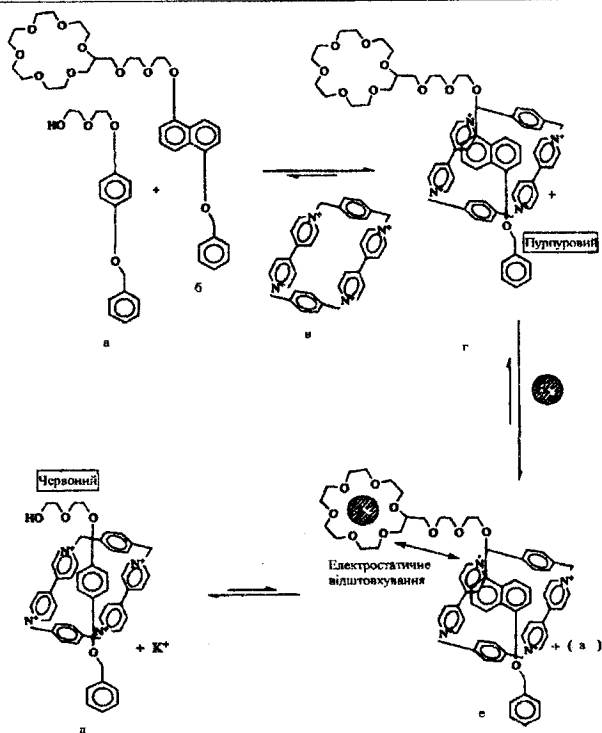


Рис. 4.29 Схема хромофорного перемикання

Несиметричні катенани, подібно до ротаксанового "човника", також можуть піддаватися ізомерії трансляції. Був сконструйований катенан на основі асиметричного тетракатіонного циклофану з двома різними центрами розпізнавання, або двома "станціями" біпіридинового і транс-біпіридиніетиленового фрагментів. ^1H -ЯМР-спектр отриманого катенана в ацетоні показав, що менший біпіридиневий фрагмент з'єднання міститься усередині електронадлишкового краун-компонента.

Електрохімічне відновлення зв'язку з утворенням трикатіон-радикалу також відбувається на його біпіридиновому фрагменті внаслідок високої π -кислотності. При такому відновленні різко зменшуються електроноакцепторні

характеристики біпіридинового фрагмента, що призводить до його виштовхування з кільця шляхом обертання циклофану. Тепер його місце усередині порожнини краун-ефіру займе більш π -акцепторний біпіридинетиленовий фрагмент.

Утворення супрамолекулярних ансамблів з фотоактивних компонентів вносить збурення у властивості основних і збуджених станів індивідуальних часток, тим самим породжує нові властивості, що є предметом вивчення супрамолекулярної фотохімії.

При окисленні процес йде у зворотному напрямі (рис.4.30).

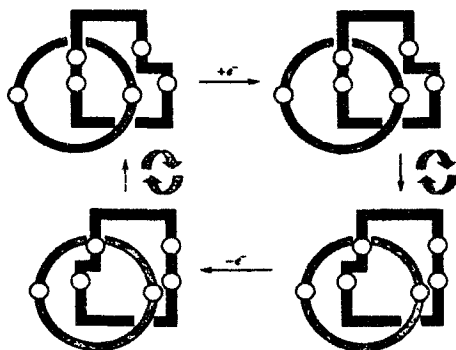


Рис. 4.30. Електрохімічно контрольовані переміщення циклів катенана

У супрамолекулярних системах може відбуватися цілий ряд процесів, на які може впливати розташування компонентів: перенесення енергії збудження, фотоіндукований розподіл зарядів за рахунок перенесення електронів або протонів, оптичні переходи або поляризація, зміна окислювально-відновних потенціалів в основному і збуджених станах, фотокероване зв'язування, селективні фотохімічні реакції тощо. Супрамолекулярна фотохімічна реакція, подібно до каталізу, може включати три стадії: зв'язування субстрату і рецептора, запуск фотопроцесу (включає перенесення енергії, електрона або протона), що стимулює подальші хімічні реакції або регенерація первинного стану для нового циклу (рис. 4.31)

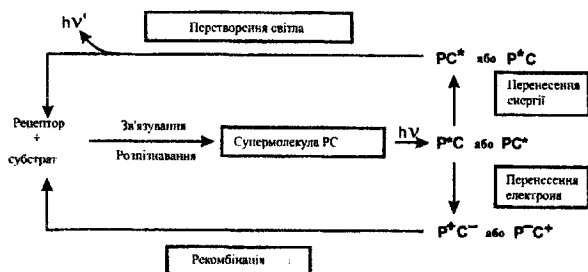


Рис. 4.31. Схема фотоіндукованого перенесення електрона у супрамолекулярній фотохімії. За утворення P^+C^- , PC^+ , P^+C^+ або P^+C^+ можуть відповідати хімічні реакції

Фотохімічні процеси, такі як перенесення енергії (ПЕ) або фотоіндуковане перенесення електрона (Пе), можуть бути ініційовані за допомогою асоціації двох (чи більш) фрагментів комплексу, кожен з яких несе один з компонентів пристрою; розмір фрагментів комплексу може змінюватися в широких межах, від малих гетероциклічних основ до великих комплексів антиген - антитіло.

Фотофізичні і фотохімічні властивості супрамолекулярних ансамблів дають багатий матеріал для дослідження процесів, що протікають на рівні міжмолекулярної організації. Конкретна фоточутлива властивість супрамолекулярного ансамблю може визначатися здатністю до розпізнавання і вимагає для своєї реалізації правильного селективного зв'язування компонент-активних компонентів, як показано на прикладі двокомпонентної системи на рис. 4.32.

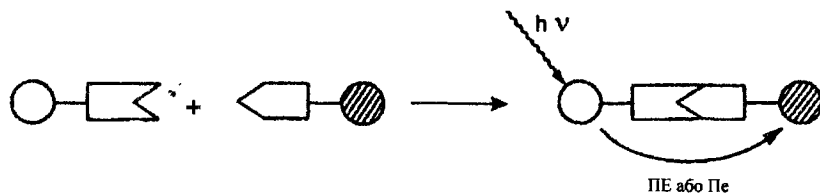


Рис. 4.32. Фотохімічні молекулярні пристрої, на основі молекулярного розпізнавання.

Супрамолекулярні фотонні пристрої вимагають складної організації і адаптації компонентів в просторі, в часі, в енергетичному діапазоні, що призводить до здійснення генерації фотосигналів за рахунок перенесення енергії або перенесення електрона, зв'язування субстрату, хімічних реакцій і т. д. Можна уявити собі численні типи пристроїв зі спрямованим перенесенням енергії, "ефектом антени", просторово спрямованим перенесенням заряду, перетворенням світла в хімічну енергію, генерацією оптичного сигналу, фотоувімкненням і фотовимкненням тощо.

Перетворення світла і пристрої передачі енергії. Перетворення поглиненого світла у світло з іншою довжиною хвилі, що випускається, відбувається при будь-якому процесі люмінесценції. Проте, хотілося б навчитися здійснювати окремо стадії сумарного процесу, використовуючи для кожної стадії свій компонент, що оптимально пасує за певними параметрами (довжина хвилі світла, що поглинається або випускається, тривалість емісії і т. д.). Такий розподіл досягається у світлоперетворюючих молекулярних пристроях з двома роздільними компонентами: фотоколектор (чи антену), що складається з низки сильно поглинаючих фрагментів, і емітер, випромінювач; таким чином досягається роздільна, незалежна оптимізація поглинання і випромінювання. Щоб цей пристрій міг працювати, повинно відбуватися (з максимально можливою ефективністю) міжкомпонентне перенесення енергії.

Пристрій працює за триступінчатою схемою: поглинання - перенесення енергії - емісія (П-ПЕ-Е, рис.4.33). Прикладом реалізації такого пристрою може служити використання люмінісцентних криптантів європія і тербію з макробіциклічними лігандами, що включають різні гетеробіарильні групи (2, 2' біпіридин, фенантролін, бітиазол, бімідазол, біпіримидин, біізохинолін і їх N , N' -діоксиди). Ліганди служать антенами-фотоколекторами. У цих комплексах реалізується унікальне поєднання властивостей, зумовлених як їх криптантною будовою, так і природою випромінюючих компонентів : інкапсульований іон захищений лігандами від дезактивації, яка могла б

відбуватися у разі взаємодії з молекулами розчинника (води). Комплексам властиві край висока термодинамічна стабільність і кінетична інертність; у комплексі багато фоточутливих до УФ-випромінювання груп, здатних здійснювати перенесення енергії. Комплекс характеризується випусканням світла в довгохвильовому діапазоні з великою тривалістю емісії. Для комплексів спостерігається яскрава люмінесценція у водному розчині, тоді як вільні іони за тих же умов світло не випускають. За поглинанням УФ-світла групами органічної „антени” слідує перенесення енергії на інкапсульований лантаноїдний катіон, який потім випускає характеристичне випромінювання у видимій області.

Ще вища ефективність конверсії і сильніша люмінесценція виявлені для криптитів європія з вмістом N , оксидних лігандів. В твердому стані ці комплекси проявляють особливо високу ефективність перетворення енергії (близько 60 %). Це відноситься і до відповідного криптату Tb при температурах нижчих 100 К; при вищих температурах інтенсивність емісії знижується внаслідок протікання зворотного перенесення заряду з катіона на криптант. Оскільки природа ліганда сильно впливає на фотофізичні властивості, можна очікувати, що варіювання груп у складі ліганда може дозволити модулювати бажаним чином також властивості усього комплексу. Споріднені макроциклічні комплекси проявляють аналогічні люмінесцентні властивості. Бі- і триядерні комплекси, наприклад похідні натрієвих криптитів, виглядають перспективними для подальшого дослідження процесів перенесення енергії.

Фотоактивні криптати цікаві як нові люмінесцентні матеріали, що працюють в розчині або в твердому стані, а також як мітки для біологічних застосувань, що пред'являють жорсткі вимоги (наприклад, для введення міток в моноклональні антитіла, олігонуклеотиди, компоненти мембран або для цитофлюорометрії). Можна уявити собі пов'язані, каскадні системи, здатні до здійснення перенесення енергії на дуже великі відстані.

Схеми іммуноаналізу становлять велику цінність для медичної діагностики. Подібні ПЕ - люмінесцентні процеси спостерігаються при використанні комплексів європія або тербію з краун-ефірами чи з каліксаренами. Фотохімічний обмін інформацією за рахунок ПЕ або Пе може здійснюватися між люмінесцентним комплексом металу, впровадженим в циклодекстринову оболонку, і молекулою гостя, включеного в порожнину рецептора.

Велике значення для створення молекулярних фотохімічних пристроїв мають поліметалічні комплекси, в яких можливе спрямоване перенесення енергії.

Внутрішньомолекулярне перенесення енергії збудження може відбуватися в молекулах, що містять декілька хромофорів, таких як піренові, антраценові або порфіринові групи, сполучені різноманітними містками. Процеси перенесення енергії і фотоіндуковане перенесення електрона спостерігалися в біхромофорних супермолекулах, пов'язаних разом за типом спаровування основ за рахунок розпізнавання за допомогою утворення водневих зв'язків.

Надшвидке перенесення енергії здійснюється в мультихромофорних циклодекстринових похідних; перенесення триплетного збудження спостерігалось у твердих і рідкокристалічних фазах заміщених фталоціанінів. У разі похідних циклодекстринів висока ефективність перенесення енергії з багатоколекторної антени забезпечує сильну люмінесценцію барвника-акцептора, впровадженого в порожнину. Результати таких досліджень становлять значний інтерес щодо створення неорганічних і органічних фотохімічних пристроїв, здатних до здійснення спрямованого перенесення енергії.

Всілякі фотохімічні пристрої можна отримати сполученням лігандів біпіридилного типу з низкою різних металевих центрів і застосовуючи підхід „металокомплексів як лігандів” (рис. 4.33). Якщо розглядати синтез

моноядерного металокомплексу шляхом взаємодії іона металу з лігандами, то збирання багатоядерних комплексів можна здійснити аналогічним чином, замінюючи тільки метал (M) або і метал, і ліганди (L) металокомплексами з доступними центрами.

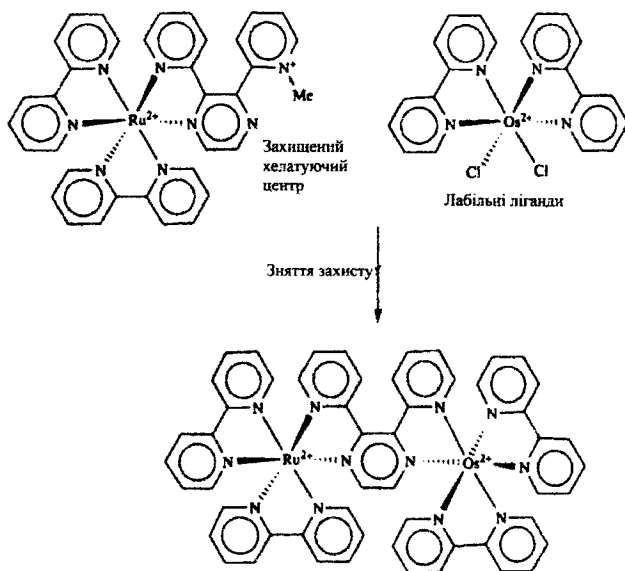


Рис. 4.33. Схема конструювання супрамолекулярних фотохімічних пристроїв

Метал можна замінити моно- або олігоядерними комплексами з лігандами, що легко обмінюються (наприклад $[Ru(bipy)_2Cl_2]$) а ліганди – моно- або олігоядерними комплексами з нескоординованими неподіленими електронними парами. Загалом, це найбільш прямий спосіб отримання таких ненасичених будівельних блоків шляхом простого контролю за стехіометрією реакції, оскільки такі комплекси відносно інертні. Типові з'єднання із змішаною валентністю на основі жорсткого біпіридилного мостикового ліганду можна отримати як похідні $Ru^{II}-Ru^{III}$, $Os^{II}-Os^{III}$ і $Ru^{II}-Os$ постадійним способом, розглянутим вище, починаючи з менш лабільних комплексів Os з іншим

металом. В кожному випадку це призводить до фотохімічного збудження M^I -центру, який діє як донор електронів. Центр M^{II} переходить в стан 3MLCT , що володіє високою енергією, з якого електрон передається на M^{III} -центр з утворенням електронного ізомеру початкового з'єднання (рис. 4.34).

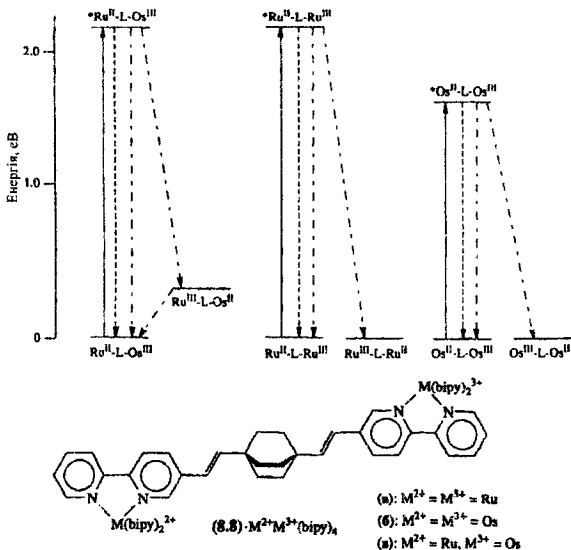


Рис. 4.34. Діаграми енергетичних рівнів фотоіндукційного переносу електрона, що показують збудження (-), люмінесценцію (- -) і безвипромінювальний перехід (- - -)

У разі комплексів Ru_2 і Os_2 типу продукти не відрізняються від початкових з'єднань, тоді як продукт зі змішаними металами відноситься до типу $Ru^{III}-Os^{III}$, який є збудженим станом основного стану $Ru^{III}-Os^{III}$. Цей комплекс повертається в основний стан при термічно індукованому зворотному перенесенні електрона. В кожному випадку перегрупування ядер мале, оскільки не міняється заселеність антизв'язуючих орбіталей e_g . Константа швидкості релаксації системи зі змішаними металами помітно нижча від константи швидкості будь-якого іншого процесу, що узгоджується зі зниженою рушійною силою цієї реакції. Як супрамолекулярні пристрої такі з'єднання можуть використовуватися для розділення зарядів і електронного перемикання.

Одне з кінцевих завдань вивчення фотоіндукованого переносу електрона в поліметалічних утвореннях розглянутого вище типу — конструювання каталітичних систем, здатних акумулювати сонячну енергію для проведення хімічних реакцій, які, якщо говорити мовою енергетичних термінів, йдуть „догори”. Переважна більшість таких реакцій (наприклад, розщеплення води на H_2 і O_2) є багатеелектронними процесами. У природному фотосинтезі складні „антенні” групи переносять збудження до реакційного центру, який продукує велику кількість високоенергетичних електронів для здійснення як синтезу O_2 з води, так і, що важливе, синтезу органічних молекул з CO_2 . Отже, роботи в області супрамолекулярної фотохімії повинні бути зосереджені на системах, здатних до акумулювання енергії і каталізу. Схематична діаграма такого процесу показана на рис.4.35. Два фотосенсибілізатори (PS) поглинають світло і переносять електрони збудженого стану, що утворюються, до центрального резервуару електронів і реакційного центру (SR). Компонент реакційного центру здатний прийняти два електрони, поодиноці від кожної групи PS, і,отже може, здійснити двохелектронне відновлення субстрату утворенням ковалентного зв'язаного продукту ($2Sub^+ \rightarrow Sub_2$).

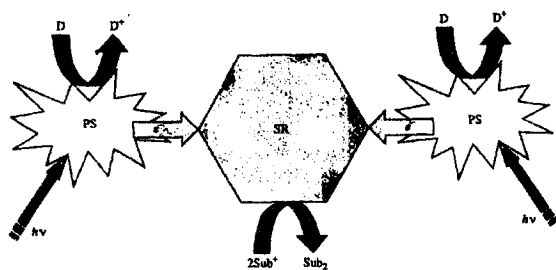


Рис. 4.35. Схематичне представлення фотохімічного молекулярного пристрою для фотоіндукованої акумуляції електронів і багатеелектронного каталізу.

D — донор, PS — фотосенсибілізатор, SR — резервуар електронів і реакційний центр, Sub — субстрат

Заряджені позитивно «дірки», що утворюються в PS-групах заповнюються за рахунок зовнішніх донорів електронів, які самі по собі не можуть ефективно відновити Sub^+ .

Раніше повідомлялося про фотохімічний пристрій, здатний реалізувати хімічні перетворення такого типу. У ньому сполученні PS-групами є центри Ru(II) , а SR - це сполучення Ir(III) . Загалом цілому це комплекс сполучення із змішаною валентністю. Фотопоглинання для з'єднання не дуже ефективне, але воно може каталізувати електрохімічне відновлення CO_2 до мурашиної кислоти шляхом фотозбудження фрагментів Ru(II) і перенесення двох електронів до АП-центру, швидко відновлюючи його до Ir . Зовнішніми донорами служать аміни, наприклад диметиланілін. Центр Ir відновлює потім CO_2 до HCO_2H в присутності H^+ .

Розвиваючи цей підхід, можна сконструювати великі ансамблі антенних компонентів, які збирають енергію і переносять збуджені електрони на великі відстані за допомогою безлічі „стрибків”, аби сконцентрувати в певному реакційному центрі. До таких систем відносять фотопоглинаючі полімери, із прищеплені хромофорами, і порфіринові ансамблі. Системи на основі дендримерів, отримані з металлополіпіридилів, також становлять значний інтерес.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 4

- 1.Що собою являють супрамолекули та супрамолекулярні ансамблі?
- 2.Які сили взаємодії „гість-господар” характерні власне для супрамолекулярних систем?
- 3.Охарактеризуйте катіон- π -взаємодії.
- 4.Зобразіть основні типи π - π -стекинг-взаємодій.
- 5.Назвіть види гідрофобних ефектів і їх роль у формуванні супрамолекулярних ансамблів.

6. В чому полягає суть "координатійно-клатратного" підходу?
7. Дайте визначення комплементарності.
8. Чи буде зв'язувати катіони калію 12-краун-4?
9. В чому полягає природа термодинамічної і кінетичної селективності.
10. Яка причина селективного розпізнавання рецепторами катіонів, аніонів, нейтральних молекул?
11. Охарактеризуйте особливість електронної будови цвіттер-іонів.
12. Яка основна відмінність між кавітатом і клатратом?
13. В чому основна відмінність стратегії побудови супрамолекулярного пристрою від нанодизайну?
14. Наведіть приклад міжконтентного перенесення заряду та енергії і сформулюйте фізичний механізм цього явища.
15. Які основні засади конструювання молекулярних машин?
16. Наведіть технологічні операції формування редокс- і фотоперемикаючих ротаксанів.
17. Наведіть схему хромофорного перемикання.
18. Наведіть схему фотохімічного молекулярного пристрою на основі молекулярного розпізнавання.
19. Наведіть діаграму енергетичних рівнів фотоіндукційного переносу електрона.
20. Схематично подайте фотохімічний молекулярний пристрій для багатоелектронного каталізу.

Розділ 5. ФІЗИКА ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ**5.1. Електронна структура органічних напівпровідників**

Останнім часом поживався інтерес до органічних матеріалів як матеріалів створення нових пристроїв та елементів електронної техніки таких, як органічні світлодіоди, фотовольтаїчні та сонячні елементи, електрохімічні пристрої, транзистори тощо. Таке створення вимагає знання та розуміння фізичних процесів в органічних матеріалах. Хоча в таких матеріалах є багато спільного зі сказаним вище, проте є багато специфічного. Додамо, що органічні молекули не відносяться до нанооб'єктів, проте для розуміння явищ, що мають місце в останніх, їх розгляд набагато адекватніший до нанооб'єктів, ніж якби розгляд спирався на атоми.

Фізичні властивості органічних напівпровідників визначаються електронними енергетичними станами в них. Задача на визначення таких станів нами розглядалася в розділі 2.

У випадку двохатомних гомеополарних молекул, які часто зустрічаються в органічних напівпровідниках, побудова молекулярної функції потребує врахування, крім s -стану, всіх трьох p -станів, тобто p_x, p_y, p_z . Таким чином, в представленні хвильової функції для молекули (2.32) повинні бути присутні по чотири ідентичних для кожного атома доданки. З них можна побудувати парні та непарні комбінації. p_y -орбіталі атомів (так само як і p_z -орбіталі) утворюють зв'язки лише між собою. Вони, аналогічно до молекули водню, відповідають звичайним зв'язуючим комбінаціям. Такі стани називають π - станами. Розподіл заряду, який йому відповідає, володіє відмінним від нуля моментом інерції відносно осі молекули. Якщо хвильова функції π - стану володіє елементом симетрії інверсія (тобто залишається незмінною при заміні в ній (x, y, z) на $(-x, -y, -z)$), тобто вона парна, то її часто позначають індексом g (від німецького *gerade*), π_g . Якщо при інверсії хвильова функції π - стану міняє

знак на протилежний, тобто функція антисиметрична, її позначають π_u (від *ungerade*). Непарна функція π_u відповідає зв'язуючому станові.

Проте що стосується атомних s - і p_x - станів, то вони зв'язані між собою: два типи матричних елементів між s - і p -станами: $U_{sp\sigma}$ та $-U_{sp\sigma}$ (тут протилежний знак відображає факт протилежної орієнтації p_x -орбіталі відносно s -орбіталі). Це і є гібридизований стан, аналогічний до розглянутого вище, який реалізує так званий σ - зв'язок.

Важливо розуміти різницю між неорганічними та органічними напівпровідниками. У неорганічному напівпровіднику зайняті і незайняті енергетичні рівні, відповідно валентна зона та зона провідності, можуть утворюватись за рахунок багатьох елементарних центрів. Неорганічний напівпровідник може бути n -типу або p -типу провідності за рахунок легування. Як правило, взаємодії носіїв заряду та ґратки слабкі, а переміщення носіїв заряду може бути адекватно описане як переміщення делокалізованих блохівських хвиль в енергетичних зонах.

У органічних напівпровідниках зайняті та незайняті енергетичні рівні утворюються за рахунок гібридизації орбіталей, а сама гібридизація призводить до утворення ковалентних зв'язків між атомами даної молекули. Про це вже згадувалося при аналізі молекули водню.

Розглянемо це явище детальніше.

Оскільки електронні s - та p -орбіталі нерівноцінні, тому і ковалентні зв'язки нееквівалентні. Для прикладу, для атома вуглецю характерні три види гібридизації за участі s - та p -електронів: sp^3 -, sp^2 -, sp -гібридизація, крім того ще може існувати і проміжна гібридизація (рис.5.1).

В залежності від способу перекриття атомних орбіталей їх поділяють на два типи ковалентних зв'язків – σ - та π - зв'язки. У σ -зв'язку перекриття атомних та гібридизованих орбіталей відбувається вздовж лінії, яка з'єднує атоми (рис. 5.1). При цьому максимальна електрона густина знаходиться між

атомами і тому σ -зв'язок є міцним. π -зв'язок утворюється за рахунок бокового перекриття p -орбіталей (рис.5.1), а максимальна електронна густина π - зв'язку розподілена в рівних частинах по дві сторони осі, що з'єднує два атоми. Тому π - зв'язок є слабшим ніж σ -зв'язок. π -зв'язок утворюється лише між атомами, які знаходяться в стані sp^2 - та sp -гібридації.

Розподіл ймовірності електронної густини стає складнішим при збільшенні розмірів молекули та існує деяка невизначеність при розрахунку точної конфігурації розподілу ймовірності. Це зумовлене тим, що існує ймовірніше утворення як одинарних так і подвійних зв'язків в молекулі. Наприклад, якщо взяти бензол, то в нього є дві відомі резонансні форми (рис. 5.2). В обох цих формах одинарний зв'язок (σ -зв'язок) завжди залишається між атомами вуглецю, а π -зв'язки можуть рухатися по делокалізованих енергетичних рівнях між атомами в молекулі.

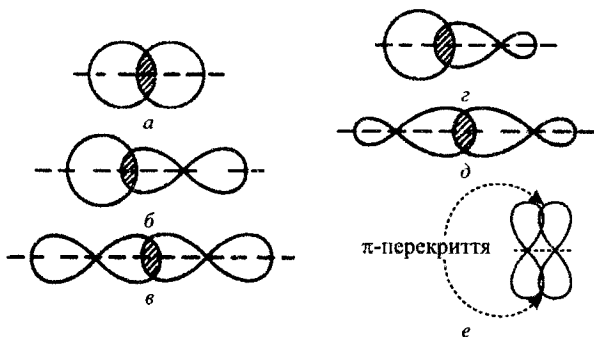


Рис. 5.1. Схема перекриття атомних орбіталей при утворенні σ -зв'язку: а) $s-s$, б) $s-p$, в) $p-p$, г) $s-sp^3$, д) sp^3-sp^3 .
е) схема утворення π -зв'язку

На більших молекулах їх енергетичні стани можна змоделювати дискретними енергетичними рівнями - молекулярними орбіталями (МО). Зазвичай за рахунок утворення π -зв'язків між атомами вуглецю в органічних молекулах у більшості органічних напівпровідниках верхня молекулярна орбіталь, LUMO (LUMO – від Lowest Unoccupied Molecular Orbital), вільна від

електронів, а нижня, НОМО (НОМО - Highest Occupied Molecular Orbital (НОМО)), зайнята ними.

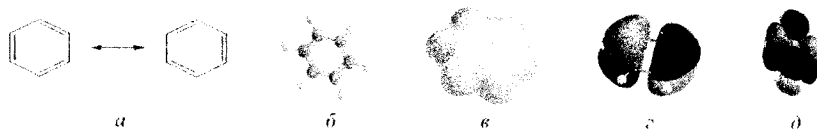


Рис. 5.2. Дві резонансні форми бензолу (а), хімічна модель молекули (б); ймовірність розподілу заряду (в); розподіл заряду НОМО (г) та ЛУМО (д) орбіталях

Різниця між НОМО-LUMO станами виникає через розширення потенційної ями і збільшується при зростанні довжини молекулярного ланцюга. Дискретні рівні в органічних матеріалах можна спостерігати, поки вони ізольовані в газовій фазі.

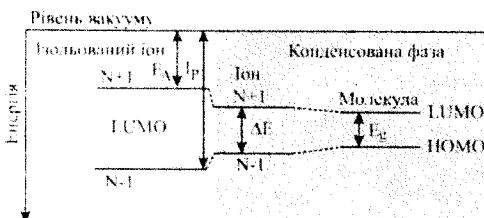


Рис. 5.3. Енергетичні рівні ізольованого молекулярного іона у вакуумі та в конденсованих фазах.

На схемі, що на рис. 5.3 зображене порівняння між енергетичними рівнями ізольованого молекулярного іона та енергетичними рівнями іонів у конденсованій фазі. Переміщення електронів в вакуум призводить до утворення катіонних станів $N-1$ в молекулі, які відповідають потенціалу іонізації електронів I_p , а додавання електрона до нейтральної молекула - до утворення аніонних станів електронів $N+1$, які відповідають потенціалу електронної спорідненості рівнів E_A .

5.2. Процеси перенесення електронного збудження молекул

Для розуміння сформульованої теми, почнемо з розгляду світлодіодів.

Органічні світловипромінювальні діоди, так як і світлодіоди на основі неорганічних напівпровідників, - це напівпровідникові прилади з двома

електродами, які генерують оптичне випромінювання при проходженні електричного струму при прямому зміщенні. Спектр такого випромінювання залежить від використаних матеріалів у світловипромінювальній структурі діодів. Основні відмінності між органічними та неорганічними світловипромінювальними діодами визначають відмінності електричних та оптичних властивостей між органічними та неорганічними напівпровідниками.

Як зазначалося вище, органічні напівпровідники - є широкозонними напівпровідниками з високим питомим опором (10^8 - 10^{15} Ом·см). Це означає, що при рівноважних умовах в органічних структурах відсутні вільні носії заряду, а функціонування органічних структур залежить від інжекції носіїв заряду з електродів. Тобто органічні пристрої не розглядаються в умовах електростатичної рівноваги, а скоріше при динамічній рівновазі, коли пристрій перебуває в умовах експлуатації. Усі втрати енергії при електрооптичному перетворенні визначаються об'ємним перенесенням зарядів в твердій молекулярній плівці, а не нейтралізацією локального заряду (внутрішнього електричного поля) між плівками світловипромінювальної структури (на інтерфейсах). При цьому використовуються нанорозмірні шари в органічних структурах для того, щоб пристрій міг функціонувати при низьких напругах живлення.

Особливістю функціонування органічних структур у порівнянні з неорганічними полягає в способі інжекції та проходження носіїв заряду. Якщо для неорганічних діодів тип та концентрація носіїв заряду в їхній структурі залежать від типу домішок (*n*- чи *p*-типу неорганічного напівпровідника), то в структуру органічних діодів носії заряду необхідно інжектувати з електродів. Крім того, низькою є рухливість носіїв заряду в органічних шарів за рахунок відносно слабкої міжмолекулярної ван-дер-Ваальсової взаємодії та невеликих орбітальних перекриттів між сусідніми молекулами. Тому розподіл внутрішнього потенціалу та концентрації носіїв заряду в органічних та неорганічних світловипромінювальних структурах істотно відрізняються. За

межами збідненої області в нейтральній області неорганічного p - n -переходу концентрація носіїв заряду є майже постійною. В органічній структурі носії заряду зосереджені поблизу електродів, а їхня концентрація падає при збільшенні відстані від інтерфейсів (струмопроходження обмежується областю просторового заряду).

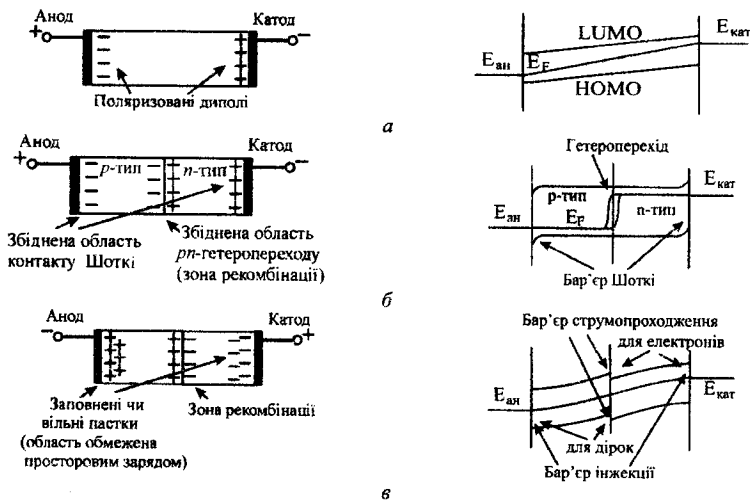


Рис. 5.4. Схематичний розподіл концентрації носіїв заряду (зліва) та внутрішнього потенціалу (справа) для діелектрика (а), неорганічного p - n -гетеропереходу (б) та типової двошарової органічної світловипромінювальної структури (в) під дією зовнішнього електричного поля в прямому зміщенні.

На рис. 5.4. схематично зображено розподіл концентрації носіїв заряду та внутрішнього потенціалу для діелектрика (рис. 5.4 а), неорганічного p - n -гетеропереходу (рис. 5.4. б) та типової двошарової органічної світловипромінювальної структури (рис. 5.4. в) при прикладенні зовнішнього електричного поля в прямому зміщенні. В діелектрику при таких умовах відсутня інжекція носіїв заряду в структуру, а формуються поляризаційні диполі. Це зумовлене тим, що через відсутність вільних носіїв в діелектрику зовнішнє електричне поле може лише орієнтувати зв'язані електрони вздовж поля. На інтерфейсах діелектрика виникає невелика густина вільних поверхневих носіїв заряду. Для

випадку неорганічного *p-n*-гетеропереходу в структуру легко інжектуються носії заряду через квазіомічний контакт Шоткі. Вільні носії зарядів формуються в збідненій області (область просторового заряду) *p-n*-переходу (рис. 5.4 б). При цьому майже не спостерігається падіння напруги за межами області збіднення. Рекомбінація носіїв заряду (електролюмінесценція) відбувається поблизу збідненої області при прямому зміщенні зовнішнього електричного поля.

На відміну від діелектрика чи неорганічної структури в органічну структуру інжектуються носії заряду з електродів та в приінтерфейсній області формується область просторового заряду за рахунок заповнення вільних пасткових станів, наявних через структурний безлад чи домішки в аморфних органічних напівпровідниках. Густина такого просторового заряду зменшується з віддаленням від інтерфейсу. В типовій двошаровій структурі з правильно підбраною комбінацією органічних матеріалів інжектвані заряди будуть заблоковані на внутрішньому органічний напівпровідник/органічний напівпровідник інтерфейсі (рис. 5.4в). Таким чином, світловипромінювальна рекомбінація буде відбуватися поблизу інтерфейсу. Для типових органічних структур падіння напруги відбувається ще і поза межами зони рекомбінації. При цьому знижується нахил вольт-амперної характеристики (ВАХ) та при більш високих напругах знижується світлова віддача (η_p). Також відіграє важливу роль в роботі органічних структур заповнення пасткових станів.

Мовою енергетичних молекулярних станів HOMO та LUMO можна оцінити ефективність функціонування органічних пристроїв. Застосуємо таку мову до опису явищ на різних інтерфейсах органічних структур. Найпростіша органічна структура містить два інтерфейси *метал'/органічний напівпровідник*, на одному з яких (*анод/органічний напівпровідник*) інжектуються дірки, на іншому (*катод/органічний напівпровідник*) – електрони в органічний напівпровідник. В багатошарових органічних структурах можливими є інтерфейси - *органічний напівпровідник/органічний напівпровідник*, *органічний*

напівпровідник/неорганічний напівпровідник, органічний напівпровідник/діелектрик.

Важливим в функціонуванні структур молекулярної електроніки в питанні робочих напруг, деградації та їх ефективності відіграє інтерфейс *метал/органічний напівпровідник*. Його енергетичну діаграму можна подати як ідеальний бар'єр Шотткі, в якому на межі метал/неорганічний напівпровідник рівні Фермі напівпровідника і металу вирівнюються.

На відміну від неорганічного напівпровідника, для органічних напівпровідників природа ван-дер-Вальсової міжмолекулярної взаємодії призводить до низьких енергетичних втрат при розриві поверхневих зв'язків, в результаті чого існування власних поверхневих енергетичних станів є малоймовірною.

Згідно з однією з поширених теоретичних моделей опису процесів на інтерфейсах *метал/органічний напівпровідник* розглядається узгодження рівня вакууму для катоду та аноду з органічною плівкою, що призводить до зсуву рівнів LUMO та HOMO органічного матеріалу (рис. 5.5). При цьому потенціальний бар'єр для дірок φ_d буде різницею між потенціалом іонізації I_p органічного напівпровідника та роботою виходу анода Φ_a , а потенціальний бар'єр для електронів φ_e відповідно різницею між роботою виходу катоду Φ_k та електронною спорідненістю E_A органічного напівпровідника (див. рис.5.5.):

$$\varphi_d = I_p - \Phi_a$$

$$\varphi_e = \Phi_k - E_A$$

Згідно цього першим найпростішим, але важливим критерієм вибору матеріалів для створення органічних структур, є співвідношення значень робіт виходу матеріалів електродів та значень енергії молекулярних енергетичних рівнів HOMO та LUMO органічного матеріалу. Органічні матеріали повинні бути підібрані так, щоб енергетичний бар'єр на інтерфейсах метал/органічний напівпровідник був мінімальний (φ_d та φ_e).

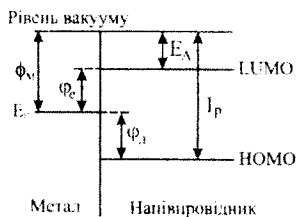


Рис. 5.5. Енергетична діаграма інтерфейсу між металом та органічним напівпровідником.

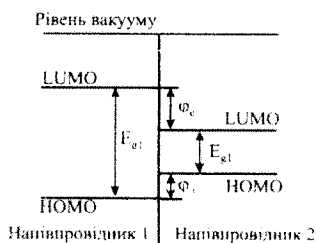


Рис. 5.6. Енергетична діаграма інтерфейсу між органічними напівпровідниками.

Враховуючи, що для органічних напівпровідників НОМО та ЛУМО знаходиться в межах відповідно 4 - 6 еВ та 2,5 - 3,5 еВ, анодні матеріали повинні мати високе значення роботи виходу (4 - 6 еВ), катодні матеріали, відповідно, повинні володіти низькою роботою виходу (2,5 - 3,5 еВ).

Вирівнювання енергетичних рівнів на границі розділу матеріалів включає в себе ряд фізичних та хімічних процесів. Найбільш важливі з них пов'язані з роботою пристрою, включаючи хімічні реакції, дифузію, перенесення зарядів тощо.

Модель вирівнювання рівня вакууму застосовується також для опису інтерфейсу *органічний напівпровідник/органічний напівпровідник* (рис. 5.6).

У багат шарових органічних структурах внутрішні інтерфейси між різними органічними напівпровідниками з різною рухливістю та величиною молекулярних енергетичних рівнів НОМО та ЛУМО істотно впливають на струмопроходження, баланс та накопичення носіїв на інтерфейсах факт до кінця незрозумілий.

Можливими процесами перенесення енергії на внутрішніх органічних інтерфейсах при зовнішній напрузі вважаються (рис. 5.7):

1) перенесення носіїв заряду як результат термостимульованого перескоку через бар'єр або перескоку між енергетичними станами в хвості гаусівських розподілів енергетичних станів на інтерфейсах:

2) можлива рекомбінація носіїв заряду на інтерфейсі при утворенні екситонів з переносом заряду, які можуть передати свою енергію об'ємним екситонам.

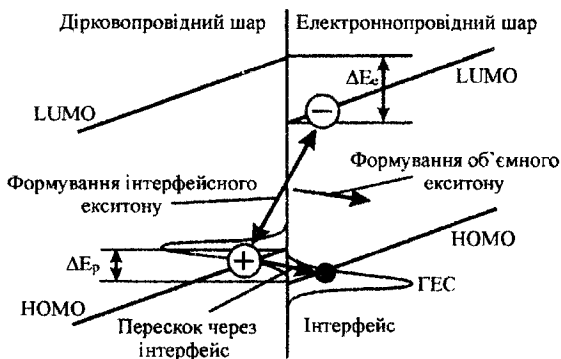


Рис. 5.7. Схематичне зображення процесів перенесення енергії на внутрішніх органічних інтерфейсах при зовнішній нарузі.

Ймовірність проходження носіїв заряду через інтерфейс залежить від висоти бар'єрів між НОМО/НОМО (ΔE_p на рис. 5.7.) та LUMO/LUMO (ΔE_e) рівнями органічних напівпровідників обабіч інтерфейсу.

Розглянемо механізм переносу носіїв заряду в низькомолекулярних аморфних органічних напівпровідниках важливих для розуміння процесів струмопроходження в органічних структурах. Органічні шари характеризуються невпорядкованою структурою, що є причиною виникнення випадкового розподілу енергетичних рівнів в потенціальних ямах. Процеси переносу заряду в таких шарах з характерним для них енергетичним та позиційним безладом відбуваються їх перескоками між локалізованими енергетичними станами сусідніх молекул. При цьому таке стрибкоподібне перенесення заряду має на кілька порядків нижчу рухливість у порівнянні з кристалічними неорганічними напівпровідниками. Згідно теоретичної моделі Пуела-Френкеля рухливість носіїв заряду в невпорядкованих системах має таку залежність від електричного поля E та температури T :

$$\mu_{n,p} = \mu_{0,n,p} \exp(\gamma_{n,p} \sqrt{E})$$

де $\mu_{0,n,p}$ - температурно-залежна рухливість при нульовому електричному полі,
 $\gamma_{n,p}$ - емпіричний коефіцієнт пропорційності, що залежать від температури.

Згідно моделі малих поляронів (рівняння Борсенбергера) аналогічна рухливість носіїв має такий вигляд:

$$\mu(E, \beta) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2}{3} \beta \sigma \right)^2 \right] \cdot \begin{cases} \exp \left[C \left((\beta \sigma)^2 - \Sigma^2 \right) \sqrt{E} \right] & \Sigma \geq 1.5 \\ \exp \left[C \left((\beta \sigma)^2 - 2.25 \right) \sqrt{E} \right] & \Sigma \leq 1.5 \end{cases}$$

де $\beta = \frac{1}{k_b T}$, σ – параметр енергетичного розпаду, Σ – статичний параметр розпаду енергетичних станів, C – константа, як залежна від відстані між енергетичними рівнями, між якими відбувається стрибок носіїв заряду.

Молекулярний безлад та домішки в органічних структурах породжують ефект *пастково-обмеженого перенесення заряду*. При прямому включенні органічних електродів інjektуються носії заряду, які “зависають” на пастках – енергетичних станах, спричинених безладом чи домішками, що істотно обмежує рухливість носіїв заряду. Таке обмеження буде тривати поки всі пастки не будуть заповнені носіями. Далі органічні структури будуть визначатися *струмопроходженням, обмеженим областю просторового заряду*.

5.3. Фотогенерація в молекулярних середовищах

Електромагнітною хвилею електрон в молекулі можна - перемістити як енергетично - з одного на інший енергетичний рівень молекули, так і геометрично з одного місця в молекулі на інше. Зв'язана пара цього електрона з утвореною нею діркою називають *екситоном*. Розрізняють два типи екситонів за відстанню між електроном і діркою, що його утворюють: а) малого радіусу (екситон Френкеля або молекулярний екситон) і б) проміжні екситони (в розмірі однієї або двох молекулярних відстаней) (рис. 5.8). В органічних твердих речовинах при реком-бінації екситонів відбувається емісія навіть при кімнатній тем-пературі.

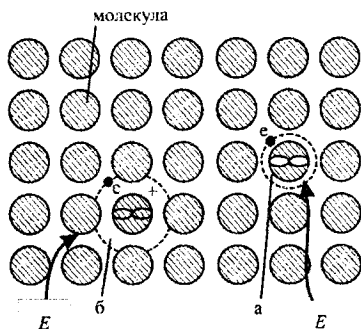


Рис. 5.8. Схема утворення екситонів у органічних матеріалах: а) локалізований в збудженому стані: екситон Френкеля або екситон малого радіусу, б) проміжні екситони з переносом заряду. E - енергія збудження

Формування ексімерів - електронно-діркової пари, зв'язаних між собою міжмолекулярними силами, спричинених перерозподілом електронної густини

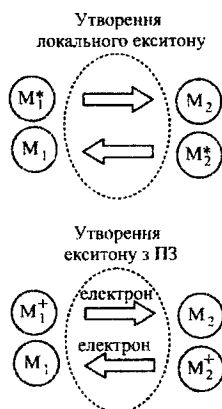


Рис. 5.9. Схема утворення ексімерних рівнів, які складається з локального ексімеру та ексімеру з ПЗ. Зв'язок між молекулами ілюструється стрілками. M1, M2 та M1*, M2* - дві молекули одного матеріалу з незбудженими та збудженими енергетичними станами. M1*, M2* - іони.

спектру випромінювання таких молекулярних речовин залежить від складу

Екситонне резонансне збудження з перенесенням заряду є визначальним міжмолекулярним механізмом обміну енергії між збудженими рівнями. Перенос електрона може спричинити утворення так званого локально-збудженого ексімеру (локальний ексімер) або ексімеру з переносом заряду (ексімер з ПЗ) (рис. 5.9).

двох молекул однієї і тієї самої речовини внаслідок перенесення електрона з LUMO рівня однієї молекули на HOMO рівень іншої.

Збуджені ексімерні стани формуються за рахунок резонансної взаємодії молекулярного екситона з сусідніми незбудженими молекулами в однокомпонентних органічних твердих матеріалах з хімічно ідентичних молекул.

В залежності від молекулярної будови речовини, утворюються змішані ексімерні комплекси. Форма

змішаних ексимерів (рис. 5.10). Нижні енергетичні переходи являють собою ексимери з ПЗ, а вищі є локальними ексимерами. На відстанях, що перевищують 0,4 нм, електронно-діркові пари втрачають свої ексимерні особливості, дисоціюючи в ізолюваному молекулярному виді, пов'язаних кулонівським притяганням.

Енергетично вигідним є формування молекулярно збуджених станів з перенесенням заряду (π -електронів) у двокомпонентних та багатокомпонентних молекулярних матеріалах, особливо для донорних та акцепторних молекул при перенесенні заряду від донора до акцептора. Такі системи

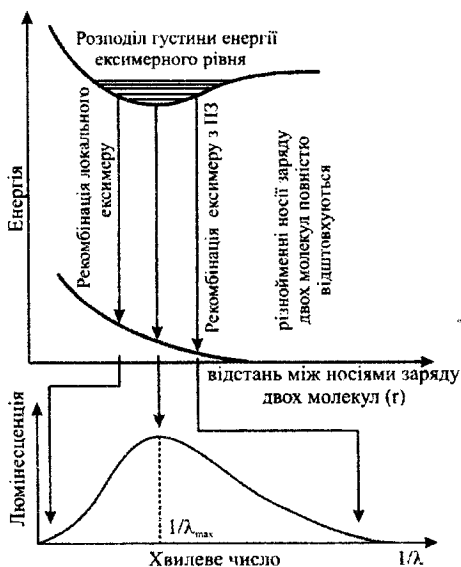


Рис. 5.10. Ексимерна енергетична діаграма (зверху) та спектр випромінювання (знизу). λ – довжина хвилі випромінювання

збуджених енергетичних станів називаються ексиплексами. Ексиплекс – електронно-діркова пара зв'язана між собою за рахунок міжмолекулярних сил та сформована між двома молекулами різних речовин. Формування ексиплексу пов'язане з перерозподілом електронної густини внаслідок переміщення електрона з верхньої заповненої молекулярної орбіталі донора НОМО на нижню вільну молекулярну орбіталь акцептора LUMO. Під час утворення ексиплексу молекули зберігають свою індивідуальність, їхня енергетична структура змінюється незначно (рис. 5.10). Рекомбінація такої електронно-діркової пари може також привести до світловипромінювання.

Оптичне поглинання має молекулярний характер і його спектр зумовлений енергетичною структурою молекулярного зарядженого комплексу.

Перерозподіл електронної густини при утворенні комплексу призводить до появи в спектрі поглинання нових смуг, пов'язаних з перенесенням заряду (ПЗ), енергії яких визначаються рівнянням: $\hbar\omega_{CT} = E_S^{(i)} - E_0 = I_D - A_A + R_E - E_0 - E_C + R_N$, де E_0 і $E_S^{(i)}$ - енергії основного і збудженого (i -го) станів КПЗ (на рис. 5.11 представлена енергія ван-дер-Ваальсової взаємодії крива I); I_D і A_A - потенціал іонізації молекули донорів і спорідненої до електрона молекули акцептора; E_C - кулонівська енергія, виділення якої стабілізує комплекс у збуджених станах, що описуються кривими II, III на рис. 5.11; R_E - енергія дестабілізації збудженого комплексу за рахунок обмінно-поляризаційної (резонансної) взаємодії; R_N - енергія перенесення заряду, що стабілізує комплекс. Енергії R_E і R_N характеризують вплив донорно-акцепторної взаємодії в збудженому та основному станах, а їх різниця $(R_E - R_N)$ - зміна енергії донорно-акцепторної взаємодії при фотозбудженні $\Delta W_{DA} = \Delta W_{DA}^E - \Delta W_{DA}^0 \sim 1$ еВ (рис. 5.11.), яка перевищує енергію міжмолекулярної взаємодії більш ніж на 2 порядки, що і забезпечує слабку взаємодію молекул в твердому тілі.

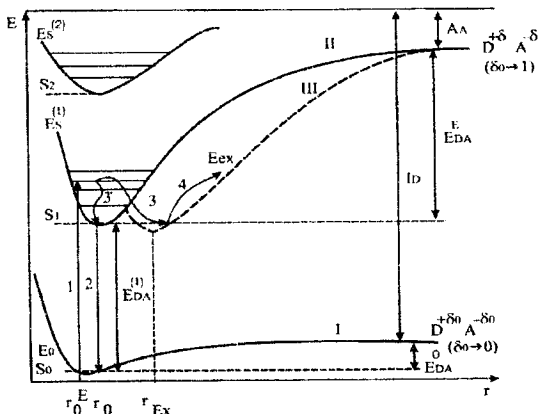


Рис. 5.11. Енергетична схема різних донорно-акцепторних комплексів залежно від відстані між молекулами r : E_0 (крива I) - енергія основного стану S_0 ; $E_0^{(1)}$ (крива II) і $E_0^{(2)}$ - енергії 1-го і 2-го збуджених станів S_1 і S_2 ; E_{ex} (крива III) - енергія ексиплексного стану. r_0^E , r_0 , r_{ex} - відстані перенесення заряду в комплексі: r_0^E - відстань до релаксації коливної енергії, r_0 - після релаксації r_{ex} - після створення ексиплекса. W_{DA}^0 і W_{DA}^E - енергії донорно-акцепторної взаємодії в основному ($\delta = \delta_0 \rightarrow 0$) і збудженому ($\delta \rightarrow 1$) станах

Слабка міжмолекулярна взаємодія в органічному матеріалі призводить до сильно вираженої локалізації носіїв заряду на окремих молекулах (час локалізації $\tau_{лок} = 10^{-12} - 10^{-14}$ с). Це зумовлює електронну поляризацію ґратки носіями заряду (час поляризації $\tau_{пол} = 10^{-16} - 10^{-15}$ с), перенесення електрону між сусідніми локалізованими станами (час стрибка $\tau_{см} = 10^{-12}$ с). В результаті $\tau_{см} > \tau_{лок} > \tau_{пол}$ і перенесення носіїв описується некогерентними переходами між локалізованими станами. В основу стрибкової моделі рухливості покладена формула, що описує темп переходів між двома центрами з відстанню r_{ij} і різницею енергій зв'язку електрона ΔE_{ij} .

Фотогенерація носіїв заряду в середовищах зі слабкою міжмолекулярною взаємодією відбувається через розділення зв'язаної пари носіїв заряду протилежного знаку в зовнішньому електричному полі і включає дві стадії: стадію термалізації зв'язаного в пару носія заряду і стадію термопольової дисоціації зв'язаної пари зарядів. Перша стадія, на якій зв'язаний носій заряду (електрон) втрачає надлишок кінетичної енергії, отриманої від фотона, характеризується квантовим виходом утворення зв'язаних пар η_0 .

5.4. Електронна провідність полімерних матеріалів

Полімери з електронною провідністю поділяють на так звані органічні метали (полімери з провідністю, близькою за механізмом до електропровідності металів; – *електропровідні полімери*) та *редокс-полімери*, тобто сполуки, в яких перенесення електрона здійснюється за рахунок перебігу окисно-відновних реакцій між сусідніми фрагментами полімерного ланцюга. Першим електропровідним полімером, яким започатковано розвиток досліджень у цьому напрямку, був поліацетилен $[(CH)_n]$. Встановлено, що часткове окиснення поліацетилену молекулярним йодом або іншими реагентами збільшує його провідність у 10^9 раз. В частково окисленій формі полімер можна розглядати як сіль, яка складається з позитивно заряджених іонів полімеру і

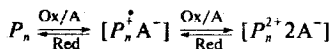
рівномірно розподілених у його структурі протиіонів, які підтримують загальну електронейтральність системи.

Багато електропровідних полімерів можуть бути отримані з мономерів методом електрохімічного окислення на поверхні інертного електрода. До них належить, наприклад, поліпірол, вперше отриманий 1980 р. методом електрохімічного окислення піролу в ацетонітрильному розчині дослідником із компанії IBM Артом Діасом.

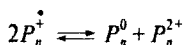
Полімери, отримані електрохімічним методом на поверхні електрода, можуть бути переведені з провідного (окисленого) в непровідний (відновлений) стан шляхом зміни потенціалу електрода. Перехід полімеру з окисленого в нейтральний відновлений стан супроводжується виходом із полімеру зарядокомпенсуючих протиіонів у розчин електроліту, в якому відбувається процес, і навпаки.

Позначимо через P_n ланку ланцюга полімеру, здатного до обміну повним зарядом з редокс-партнером (або електродом електрохімічної системи) і внаслідок цього переходить із одного редокс-стану в інший (тобто окислюється або відновлюється). Слід зауважити, що структурна одиниця ланцюга полімеру P , яка періодично повторюється, і ланка P_n не завжди ідентичні. Остання може містити n структурних ланок P , причому n може бути і нецілим числом.

В результаті редокс-реакції за участю P_n утворюється катіон (аніон) радикал, а потім, можливо, і дикатійон:



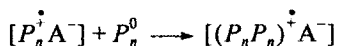
Так як і в хімії окисно-відновних реакцій мономерних молекул, катіон-радикальна ланка полімеру може вступати в реакцію диспропорціонування:



Реакція диспропорціонування залежить від температури та інших параметрів, у тому числі від природи і характеру взаємодії з протиіонами.

Таким чином, в одному і тому самому полімері за рахунок реакцій диспропорціонування, можуть зустрічатися ланки з різними редокс-станами.

Іон-радикали та іони, які утворюються в сполуках із розгалуженою системою π-зв'язків, здатні до утворення комплексів з перенесенням заряду з вихідними незарядженими сполуками (якщо цьому не заважають навколишні фактори). Утворення такого комплексу з двох фрагментів представлено рівнянням:



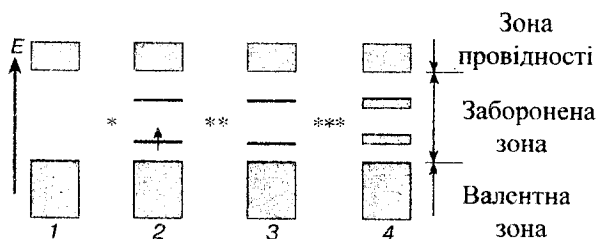
Необхідно зауважити, що електронні властивості полімерного матеріалу визначаються двома факторами: взаємодією окремих молекул одного ланцюга і перенесенням заряду між ланками різних ланцюгів.

Відповідно до класичної зонної теорії, коли електрон із системою спряжених зв'язків залишає валентну зону полімеру, вакансія, яка при цьому виникає ("дірка" або катіон-радикал), не повністю делокалізована. Відбувається лише часткова делокалізація, яка розповсюджується на ланку P_n і викликає структурну деформацію тільки цієї ділянки полімеру. Рівень енергії, який відповідає утвореному катіон-радикалу, фактично являє собою рівень дестабілізованої зв'язуючої орбіталі, отже, він знаходиться вище від енергії верхньої межі валентної зони і попадає в заборонену зону (рис.5.12). Це збільшення енергії нагадує збільшення енергії заповненої молекулярної орбіталі після виходу з неї електрона.

Катіон-радикал, частково делокалізований у полімері, називається *поляроном*. Він стабілізується, поляризуючи навколишнє оточення, і тим самим підтверджує свою назву.

Якщо наступний електрон залишає вже окислений полімер, який містить полярон, події можуть розвиватися у двох напрямках, коли а) електрон залишає другу ділянку полімерного ланцюга і виникає новий, незалежний від першого, полярон та б) електрон залишає ділянку полімерного ланцюга, де вже існує

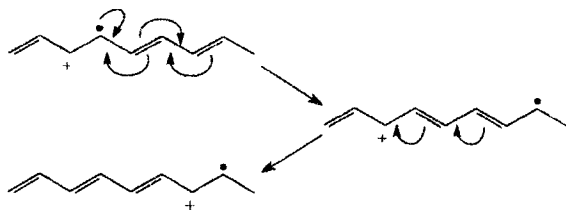
полярон (мова йде про неспарений електрон, який виник під час утворення першого полярону), при цьому утворюється дикатіон, який називається *біполароном*. На першому етапі, в процесі окислення полімеру, в основному відбувається утворення поляронів. При збільшенні окислення полімеру можливе також утворення біполаронів.



1 – вихідний полімер; 2 – низький рівень окислення полімеру;
3, 4 – високий рівень окислення полімеру; * – рівень енергії
поляронів; ** – рівні енергії біполаронів; *** – біполаронні зони

Рис. 5.12. Схема виникнення рівнів енергії поляронів і енергетичних зон біполаронів

Виникнення біполарона також викликає структурну деформацію свого оточення. Два позитивних заряди біполарону не є незалежними, вони функціонують як пара. Як полярони, так і біполарони мобільні і під дією електричного поля здатні рухатися вздовж полімерного ланцюга шляхом реорганізації подвійних і одинарних зв'язків у sprzęженій системі:



Під час утворення великої кількості біполаронів перекриваються їх енергетичні рівні, утворюючи вузькі біполаронні зони в забороненій зоні (див. рис. 5.12.).

На сьогодні полярна теорія провідності визнана основною моделлю перенесення заряду в полімерах. Необхідно зауважити, що вона була розвинена для полімерів з недосягнутою в реальних умовах ідеальною структурою.

Електронна структура сильно легованого поліаніліну. Поліанілін є одним із давно синтезованих органічних полімерів. У перших роботах було описано наявність у ньому чотирьох станів окислення. В подальшому було знайдено, що провідність поліаніліну можна суттєво збільшувати шляхом допування в протонних кислотах. Встановлено, що поліанілін можна також використовувати як електродний матеріал для акумуляторів і сонячних елементів. Зараз поліанілін є одним із найбільш інтенсивно досліджуваних провідних полімерів.

Зонна структура повністю легованого поліаніліну в емеральдиновій формі вивчалась спочатку шляхом розрахунку напівемпіричних молекулярних орбіталей та в подальшому – неемпіричними розрахунками. Наявність напівзаповненої поляронної зони, сформованої шляхом взаємодії між окремими поляронами, можна підтвердити, виходячи з оптичних та електричних властивостей повністю протонованого поліаніліну ПАН-ES. Для дослідження електронної структури використовували плівку поліаніліну, отриману з емеральдинової форми в розчині *N*-метилпіролідону, в подальшому доповану до форми емеральдинової солі ES.

На основі спектральних досліджень у широкому діапазоні спектру протонованого поліаніліну встановлено, що існують різні електронні структури поліаніліну в залежності від розчинника. Різні електронні структури властиві різним конформаційним структурам. Розподіл поляронних рівнів, зокрема, залежить від геометричного розміщення полімерного ланцюга, оскільки зона формується шляхом перекриття між поляронами в сусідніх тетраметричних об'ємах. У розчинниках, таких як хлороформ, *N*-метилпіролідон, диметилформамід та фенілкарбінол, полімерні ланцюги поліаніліну мають довільну спіральну конформацію. Полярони в окремих тетраметричних об'ємах

ізолювані один від одного за рахунок дефектів кручення ароматичних кілець. Отже, поляронні рівні мають малу енергетичну дисперсію (рис.5.13 а). Три піки поглинання в широкому діапазоні спектра (рис.5.13 а) можна пояснити переходами з π -зони в π^* -зону, поляронної зони в π^* -зону та з π -зони в поляронну зону відповідно. У розчиннику *m*-крезол полімерні ланцюги поліаніліну мають розширену конформацію, в якій дефекти кручення між ароматичними кільцями відсутні. Взаємодія між сусідніми поляронами відповідно стає сильнішою, і поляронні рівні більш розподілені за енергією (більш делокалізовані рис.5.13 б). В результаті пік поглинання на 780 нм (ізолюваний поляронний рівень), пов'язаний з довільною конформацією кручення, заміщується внутрішньо-зонним переходом в межах напівзаповненої поляронної зони, як видно з рис.5.13 б. Водночас перехід між π і π^* -зоною (~360 нм) є слабо вираженим і зникає, коли енергетична щільність між π зоною і поляронною зоною зникає.

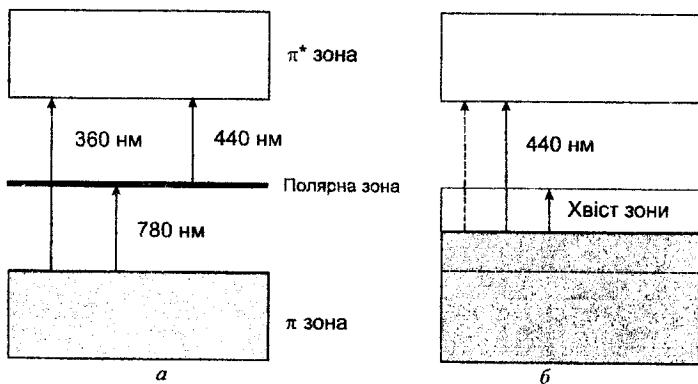


Рис. 5.13. Зонна структура PAN-ES із різною конформаційною структурою: а) довільна конформаційна структура кручення; б) розширена конформація.

Конформаційна структура полімерних ланцюгів у розчині визначає провідність осадженої плівки. Об'ємну провідність плівок провідних полімерів можна подати як функцію внутрішньоланцюгових та міжланцюгових переходів.

Провідність провідних полімерів залежить від рухливості:

$$\sigma = n\mu e$$

де n – концентрація носіїв заряду, μ – їхня рухливість, e – заряд електрона.

Коли конформаційна структура полімерного ланцюга розширюється, поляронні рівні стають більш делокалізованими, рухливість носіїв заряду і, відповідно, провідність, зростають. З іншого боку, полімерні ланцюги з широкою конформаційною структурою кристалізуються легше, ніж із довільною скрученою, і, відповідно, висока кристалічність розширеної конформації приводить до високої міжланцюгової взаємодії, оскільки відстань між ланцюгами стає меншою в кристалічній формі. Відповідно провідність плівок, отриманих із розчину *m*-крезолу, становить $\sim 150 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а з розчину хлороформу - $\sim 0,01 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

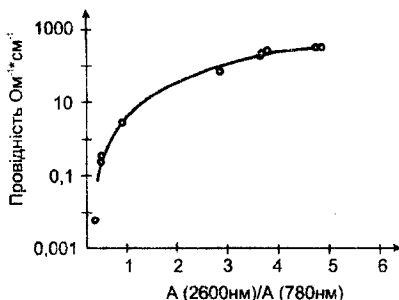


Рис. 5.14. Залежність провідності плівки поліаніліну від відношення поглинання на двох довжинах хвиль: 2600 нм і 780 нм

Враховуючи, що поглинання на 260 нм характеризується більш розширеною конформаційною структурою, а поглинання на 780 нм характеризується довільною крученою структурою, відношення поглинання на цих двох довжинах хвиль можна використати для визначення відношення поглинання конформаційних структур у плівці поліаніліну. Як видно з рис.5.14, спостерігається монотонне зростання співвідношення між провідністю та співвідношення поглинання на двох довжинах хвиль плівки поліаніліну. Це співвідношення може бути використане для вибору відповідного розчинника з

метою створення плівки поліаніліну з високою провідністю. Зокрема, методи спектрального аналізу дають можливість практичного дослідження конформаційної структури поліаніліну.

5.5. Перенесення заряду в органічних напівпровідниках та моделі електропровідності органічних напівпровідників.

Багато аморфних (низькомолекулярних) або полікристалічних органічних напівпровідників володіють виключно дірковою або електронною провідністю носіїв заряду, а не одночасно тією і іншою. В неорганічних напівпровідниках *n*- або *p*-типу провідності визначається типом легуючої домішки, і відповідно більшою концентрацією носіїв заряду в напівпровіднику. Тому в неорганічних напівпровідниках, як правило, наявна і діркова і електронна провідність. Органічні напівпровідники, як правило містять дірки або електрони, тим не менш, в літературі зустрічаються відомості про органічні матеріали, які утримують дірки та електрони. Такі матеріали називаються *амбіполярними*. Вони є перспективними для створення органічних транзисторів з дірковою та електронною провідністю або світловипромінювальних транзисторів та ін.

Електропровідність органічних матеріалів залежить від багатьох факторів - структури; використаних матеріалів; технологічних особливостей створення; величини та частоти прикладеної напруги; величини струму, температури; умов навколишнього середовища. За рахунок аморфної природи молекулярної структури в органічних матеріалах, рухливість носіїв заряду є значно нижчою, ніж неорганічних. Їхня діркова та електронна рухливості зазвичай становить $10^7 \sim 10^3$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ для дірок та $10^8 \dots 10^4$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ для електронів, хоча синтезовані органічні метериали і з вищими рухливостями.

Електропровідність в органічному напівпровіднику під дією зовнішнього електричного поля визначається провідністю та об'ємними властивостями самого органічного матеріалу. Загалом інжекційні процеси носіїв заряду (ефективність інжекції) визначаються величиною потенціального бар'єру ΔE для

дірок та електронів, відповідно до механізмів струмопроходження в органічних напівпровідниках. Для опису моделі провідності органічної напівпровідникової OLED структури використовують три основні моделі:

1) зонну модель провідності, за якою ΔE різниця енергій між НОМО та LUMO або домішковими рівнями; 2) стрибкову модель провідності, за якою ΔE - енергія, необхідна для збудження електронно-діркового комплексу; 3) тунельну модель провідності, згідно з якою ΔE – висота потенційного бар'єру.

В рамках зонної моделі розглядаються ефекти, що виникають при накладанні великих електричних полів: ефект Пуела-Френкеля, ефект Шоттки, а також струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ). Електропровідні властивості органічних напівпровідників визначаються стрибками носіїв заряду між локалізованими станами, а також перехід з делокалізованого стану металу на локалізований стан органічного шару. При прикладанні електричного поля, коли концентрація інжекттованих носіїв перевищує власну концентрацію, виникає накопичення просторового заряду біля контакту метал/органічний матеріал через низьку рухливість носіїв. Просторовий заряду екранує електричне поле і тим самим, знижує інжекцію носіїв заряду з контактів. Таким чином, струмопроходження в об'ємі органічного напівпровідника обмежується просторовим зарядом. Ефективність переносу носіїв заряду визначається рухливістю обох зарядових потоків в шарі електролюмінісцентного матеріалу. Інжекція електронів відбувається через нижню вільну молекулярну орбіталь (LUMO) органічного прикатодного матеріалу, а дірок - через вищу зайняту молекулярну орбіталь (НОМО). Тому також визначальним для характеру ВАХ є величина відповідних потенціальних бар'єрів, для подолання яких носіями заряду необхідне прикладення додаткового прямого електричного поля.

Вольт-амперні характеристики органічних тонкоплівкових структур лінійні у випадку дуже незначної напруженості поля (до 500 кВ/м, омична область) і мають степеневий характер, коли напруженість вища (область струмів, обмежених просторовим зарядом).

Механізм струмопроходження для органічних тонкоплівкових структур при СОПЗ (області струму, обмеженого просторовим зарядом) на низьких напругах U описуються рівнянням:

$$I = p_0 e \mu \frac{U}{d}$$

де p_0 – концентрація пасток на одиницю енергії на краю валентної зони, e – елементарний заряд ($e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), μ – рухливість носіїв заряду, d – товщина

пристрою. Повна концентрація пасток: $p(E) = p_0 e^{\frac{E}{kT}}$. E – напруженість електричного поля.

Коли концентрація інжектованих носіїв перевищує концентрацію термічно активованих $I \sim U^2$ (тангенс кута нахилу дорівнює 2), а характер струмопровідності описується за формолою:

$$I = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{U^2}{d^2},$$

де ε – відносна діелектрична проникність плівок плівок органічних матеріалів ($\varepsilon \sim 3$); ε_0 – діелектрична проникність вакууму ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹); θ – частка

вільних від захоплення носіїв заряду; $\theta = \frac{N_p}{N_r} e^{\frac{E}{kT}}$, N_p – концентрація пасток поблизу краю валентної зони; N_r – концентрація пасток; E – енергія пасток; k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

При наявності мілких пасток дискретної енергії або експотенційному розподілі пасток $I \sim U^n$ (тангенс кута нахилу дорівнює n ($n > 2$)), для струмопроходження має місце співвідношення:

$$I = e \mu N_v \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e p_0 k T} \right)^L \frac{U^{L+1}}{d^{2L+1}},$$

де T – температурний параметр розподілу пасток.

При стрибковому механізмі струмопроходження, якщо дві молекули розділені потенційним бар'єром, то носій заряду може перейти з однієї молекули на іншу шляхом перескока через бар'єр. Енергетично дозволені стрибки є обмеженими довжиною локалізації. Енергетичні стани, що беруть участь в стрибковому процесі перенесення носіїв заряду формують вузькі рівні поблизу HOMO та LUMO енергетичних рівнів. Важливою особливістю органічних тонких плівок є наявність пасток (локалізованих хімічних або фізичних центрів), що здатні зв'язувати носії заряду. Отже, при стрибковому механізмі струмопроходження носії заряду повинні отримати більшу енергію, ніж висота енергетичного бар'єру. Такою моделлю передбачається, що температурна та частотна залежність рухливості носіїв заряду, визначається виразом:

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} \nu_H e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

де ΔE – висота потенціального бар'єру, a – міжмолекулярна відстань, ν – частота стрибка.

При стрибковому механізмі струмопроходження $\ln I \sim 1/\sqrt[4]{T}$:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right)^{1/4},$$

де, A – стала Річарсона.

Деколи суперлінійну ВАХ на фталоціанінах приписують і не СОПЗ, а ефекту Френкеля – Пуела: в структурах M|PcM|M за відсутності стрибків потенціалу в сильному полі відбувається спустошення пасток внаслідок інжекції носіїв заряду з електрода, та їхнє термопольове спустошення. Обернена пропорційність струму товщині зразка $I \sim 1/d$ свідчить про відсутність просторового заряду. Якщо пастки відсутні або існують лише мілкі пастки $I \sim 1/d^3$; якщо розподіл енергетичних рівнів пасток однорідний, то $I \sim 1/d^2$.

Ефект Пуела-Френкеля часто є лише однією стороною явища, яке спостерігається в багатьох неупорядкованих твердих тілах та зв'язане з

залежною від напруги рухливістю носіїв. Зовнішні прояви ефектів Пуела-Френкеля та Шоткі однакові, тому потрібні додаткові дані для того, щоб визначити, який з них має місце. Крім того, обидва ефекти можуть бути присутні в матеріалі одночасно, і те, чи є провідність в цілому об'ємно-обмеженою чи електродно-обмеженою, залежить від прикладеної напруги.

Модель струмопроходження Пуела-Френкеля в органічних матеріалах описує стимульоване полем зниження кулонівського потенційного бар'єру між носіями на домішкових рівнях і краях зон провідності або валентної, при цьому $\ln I \sim \sqrt{U}$:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right),$$

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_0\epsilon}}$$

Поверхнева провідність у твердих діелектриках здебільшого перевищує об'ємну, оскільки на поверхні концентрація дефектів підвищена, існують домішки та забруднення і, поряд з цим, можливі особливі поверхневі стани для носіїв заряду.

Кожний ненасичений зв'язок поверхні дає один додатковий рівень енергії p -типу, що є акцептором електронів. Поверхневі стани реальних напівпровідникових кристалів переважно повністю іонізовані; тільки при дуже низьких температурах це не так. В результаті іонізації на поверхні напівпровідника p -типу утворюється шар накопичення, який свідчить про те, що концентрація основних носіїв струму – дірок – на поверхні значно більша, ніж в об'ємі.

Поверхневі стани можуть бути повільними, тобто такими, які повільно приходять в рівновагу з вільними носіями заряду в об'ємі, або швидкими, якщо рівновага між ними та вільними носіями встановлюється дуже швидко. Для повільних станів, зв'язаних з адсорбованими частинками, часи релаксації

становлять кілька мілісекунд і більше; на них має значний вплив навколишня атмосфера. Часи релаксації швидких станів набагато менші від мікросекунди.

Вплив донорів і акцепторів на провідність органічних напівпровідників.

Історично перші дослідження впливу домішок на електрофізичні властивості фталоціанінів були проведені з газами, наприклад галогенами, NH_3 , H_2S , SO_2 , NO_2 , NO тощо. Це було зв'язано з виникненням інтересу до фталоціанінів, як до матеріалу для чутливих шарів газових сенсорів. Було виявлено, що фталоціаніни екстремально змінюють свою провідність за присутності газів донорної або акцепторної природи. Інтерес до цієї властивості фталоціанінів зберігається й зараз, а також опубліковано чимало робіт з досліджень їхньої газової чутливості.

Досліджено вплив Cl_2 на електричні властивості фталоціанінів Cu , Rh і Mg . Було встановлено, що в усіх випадках відбувалося зменшення питомого опору плівок на два порядки для концентрації газів 100 ppm. Збільшення провідності пояснюється збільшенням концентрації основних носіїв заряду – дірок, внаслідок донорно-акцепторної взаємодії молекули хлору з фталоціаніном. Автори відзначають різну чутливість різних за товщиною та кристалічною модифікацією плівок фталоціаніну, що зв'язано, очевидно, з процесами дифузії.

Гази в цілому є непоганими допантами для фталоціанінів: вони проникають на всю глибину плівки, суттєво змінюючи провідність (величину питомої провідності, механізм провідності). Однак існує явище, яке перешкоджає використанню газів як легуючої добавки з метою направленої зміни електрофізичних властивостей, при формуванні електрогенераційних пристроїв. Дегазація частково відбувається в результаті зменшення концентрації газу і майже повністю – в вакуумі під час нагрівання.

З важкими молекулами (рідкі речовини, розчинники) все дещо складніше. В літературі відсутні дані щодо взаємодії фталоціанінів з розчинниками, за винятком випадків, коли розчинник змінює кристалічну структуру плівок.

Вважається, що молекули розчинника залишають плівку під час нагрівання або у вакуумі. Лише іноді припускається, що в плівках фталоціаніну залишаються адсорбовані молекули розчинника, що перешкоджають адсорбції газу. Однак, знову ж таки, немає ніяких даних щодо впливу безпосередньо розчинника на електричні властивості плівки. Лише одна робота була присвячена дослідженню комплексоутворення фталоціаніну з розчинником у твердому стані. Однак у цьому випадку не проводилися електричні вимірювання.

Зараз, у зв'язку з перспективами використання фталоціанінів у мікроелектроніці та нанотехнології, зріс інтерес до добування тонких плівок твердими акцепторами з метою отримання стабільних систем із заданими електрофізичними властивостями.

Найбільше в літературі представлені системи $Pc/TCNQ$ (тетраціанохіодиметан). $TCNQ$ є одним із найсильніших органічних акцепторів. Ця речовина з більшістю інших утворює іон-радикальні солі.

Введення в плівку фталоціаніну малої кількості F_4-TCNQ (0,3 і 3% за масою) зумовлює збільшення провідності фталоціаніну на кілька порядків. Зміна провідності пояснюється перенесенням електрона від $PcZn$ до F_4-TCNQ , що призводить до збільшення концентрації основних носіїв заряду фталоціаніну – дірок. При цьому рівень Фермі фталоціаніну зміщується до краю зони провідності до 0,42 і 0,18 еВ від її краю відповідно. Одержані плівки показали провідність p -типу.

Плівки $ZnPc$ і $VOPc$, доповані F_4-TCNQ шляхом спільної сублімації, мали провідність на 5-7 порядків вищу порівняно з недопованими. Цікавим є факт, що провідність зростає лінійно зі збільшенням концентрації допанту. Пояснення дається в рамках зонної теорії. $TCNQ$, як сильний акцептор, утворює домішковий рівень у забороненій зоні, який заповнюється термічно активованими електронами, внаслідок чого збільшується концентрація дірок у плівці фталоціаніну. Додатковим фактором, який збільшує провідність, є

збільшення рухливості носіїв заряду. Також можливе збільшення провідності на 3 порядки в результаті створення двошарових структур з *TCNQ*.

Перенесення заряду в двошаровій системі *CuPcF₄/PEDOT:PSS* (фторований фталоціанін міді/ суміш поліетилендіокситіофену з полістеренсульфатом), призводить до збільшення концентрації дірок у шарі фталоціаніну.

Ще одним цікавим допантом є фулерен. Збільшення фотопровідності плівок, отриманих спільною сублимацією, порівняне з двошаровими структурами. Збільшення провідності зумовлене утворенням комплексів переносу зарядів *Pc/фулерен*, де фулерен є акцептором.

В цілому можна зробити такі висновки щодо допування фталоціанінів. По-перше, фталоціаніни переважно досліджуються як донори електронів, що зв'язано з їхніми малими потенціалами іонізації (5...6 eV). По-друге, в результаті утворення комплексів з електронними акцепторами відбувається збагачення шарів фталоціаніну основними носіями заряду – дірками, і, як наслідок – збільшення провідності. По-третє, в роботах з тематики донор-акцептор комплексів фталоціанінів немає систематичності та кореляцій між властивостями комплексів та величинами потенціалу іонізації та електронною спорідненістю донорів і акцепторів. По-четверте, очевидною є тенденція до переходу дослідників від роботи з розчинами до твердих нанорозмірних систем.

5.6. Класифікація органічних матеріалів для елементів, пристроїв електронної техніки

Серед різноманіття використовуваних матеріалів можна виділити декілька класів органічних матеріалів: ароматичні та гетероциклічні з'єднання, хінолінатні комплекси металів, спіро- та розгалужені з'єднання, дендримери та полімери. Класифікувати їх можна в залежності від хімічної будови, властивостей, застосувань.

В залежності від хімічної будови виділяють низькомолекулярні та полімерні сполуки. До переваг низькомолекулярних сполук відносять можливість високого очищення, легкість формування плівок шляхом вакуумного напилення, високий квантовий вихід флуоресценції (для люмінесцентних сполук), їх різноманіття; до недоліків — кристалізація, утворення комплексів, реакційна здатність. На відміну від низькомолекулярних матеріалів полімери практично не кристалізуються, відрізняються низькою собівартістю, механічною міцністю, гнучкістю, дозволяють легко отримувати свічення в різних спектральних діапазонах.

Існують багатофункціональні органічні сполуки, які володіють як електропровідними, так і люмінесцентними властивостями. Властивості флуоресценції та електропровідності сильно залежать від структури молекул та від типу легування замісників (електронодонорні або електроноакцепторні) органічні молекули можуть бути матеріалами для перенесення дірок або електронів. Серед низькомолекулярних матеріалів для перенесення електронів використовують органо-металічні комплекси, похідні перилентетракарбонвої кислоти, поліфенілхіноксалін та ін; для перенесення дірок — похідні трифенілдіаміну, фталоціаніни, тетрамер трифеніламіну, полівінілкарбазол, та ін.

Ароматичні з'єднання (антрацен, перилен, тетрацен, дифенілантрацен, рубрен) та гетероциклічні з'єднання з гетероатомами в бензоліних кільцях, які допомагають стабілізувати іони та іон-радикальні частинки (похідні оксадіазолу, тріазолу, нафталіміда, кумарина) широко використовуються в пристроях в якості перенесення заряду. Оксадіазоли мають високий потенціал іонізації та квантовий вихід люмінесценції, випромінюють в синій області спектру, проте можуть зазнавати фотохімічних перетворень, схильні до кристалізації, недостатньо термостійкі. Для збільшення термостійкості використовують димери, тримери, спіроз'єднання та полімери. Похідні нафталіміда, які фотостійкі та випромінюють в синьо-зеленій області з високим

квантовим виходом, характеризуються високою електронною спорідненістю та майже не змінюють свої властивості при переході від розчинів до твердої фази.

Окремий клас електропровідних сполук становлять органічні комплекси (головним чином, металів), перш за все — тріхінолінат алюмінію (Alq_3), з використанням якого вперше отримана електролюмінісценція в багато плівковій структурі OLED, хінолінати бору, флаванати берилія, азостинцинові комплекси, фталоціаніни в якості додаткових транспортних плівок.

До окремого ряду відносяться комплекси, в яких люмінісценція виникає при збудженні синглетних та триплетних станів, що дозволяє отримати найбільш високу квантову ефективність (до 100 %). Найвища ефективність OLED (внутрішня квантова ефективність 60 %) досягнута при використанні іридієвого комплексу. Іони іридію та європію випромінюють в червоній області, тербію — в зеленій, тулію — в синій. Але стабільність органічних комплексів рідкоземельних іонів залишається невисокою, більшість з них термічно і окислювально нестійкі. Стійкість цих сполук великою мірою визначається лігандом — допоміжним матеріалом, який виконує в основному функцію перенесення заряду. Високі параметри електролюмінісценції отримані для несиметричних спірофлуоренів з електронодонорними та електроноакцепторними групами. Спіроз'єднання характеризуються високою температурою скловання T_c , що забезпечує стабільність параметрів матеріалу при джоулівському нагріванні OLED, а отже ріст тривалості його роботи.

Використання розгалужених сполук дозволяє різко зменшувати кристалізацію органічних матеріалів. Такі сполуки синтезуються в основному на основі трифеніламіну, оксадіазолу, флуорену, карбазолу. Дендримери займають проміжне місце між низькомолекулярними з'єднаннями та полімерами. Це молекули з хорошою структурою, точною молекулярною масою. Їх перевага полягає в тому, що центральна частина молекули захищена від середовища. Загальна архітектура може бути застосована до різних

центральної або дендродічних частинах молекул такого типу. Отже, матеріали на основі дендримерів можуть володіти широким спектром функціональних і електронних властивостей. Тривимірні структури дендримерів з ядром використовуються як соти для фарбників та радикалів. Їхньою характерною особливістю є хороша розчинність, мала міжмолекулярна взаємодія, можливість утворення високоякісних плівок.

В залежності від функцій, які органічні матеріали виконують в пристроях розрізняють:

- дірково-інжекційні матеріали (НІЛ);
- дірково-транспортні матеріали;
- електронно-блокуючі матеріали;
- активні матеріали – виконують функцію світло перетворення в сонячних елементах, світловипромінювання в OLED, чутливого середовища в сенсорах, напівпровідникового матеріалу в транзисторах та ін.;
- електронно-транспортні матеріали;
- електронно-інжекційні матеріали та ін.

Покращення ефективності функціонування пристроїв органічної електроніки в значній мірі залежить від підвищення параметрів струмопроходження, зокрема, цього можна досягти при зниженні енергетичного бар'єру для інжекттованих з електродів носіїв заряду. Для зміни параметрів анода, зокрема, енергетичних та морфологічних, використовуються цілий ряд матеріалів. Їх використання призводить, в основному, до зниження робочої напруги живлення та підвищення довготривалості стабільної роботи пристроїв органічної електроніки. Дірково-інжекційні матеріали використовуються на інтерфейсі між анодом та іншими плівками та покращують інжекції носіїв заряду та плівкоутворення інших матеріалів. Серед багатьох матеріалів в якості НІЛ використовують:

1. Органічні молекулярні матеріали (4,4',4"-три-(3-метилфеніламіно) трифеніламінілу) або металеві комплекси, наприклад порфіринові металеві комплекси - фталоціанін міді (*CuPc*), цинку (*PcZn*). Авторами роботи при

використанні тонкої плівки ~ 15 нм $CuPc$ між анодом (ITO) та дірково-транспортною плівкою (α - NPD) досягнута висока стабільність OLED. Ефективність функціонування $CuPc$ в якості дірково-інжекційного матеріалу в такому OLED може мати декілька спірних пояснень:

- відбувається зниження бар'єру для інжекції дірок при використанні $CuPc$ в порівнянні інтерфейсом α - NPD/ITO і при цьому знижується напруга включення OLED;

- використання $CuPc$ приводить до збалансування носіїв заряду (дірок та електронів) за рахунок зниження ефективності інжекції дірок, що призводить до збільшення робочої напруги;

- також може частково сприяти підвищенню стабільності органічних пристроїв хороша адгезія $CuPc$ до ITO , додатково до збалансованості інжекції дірок та електронів.

Кан і ін., досліджуючи інтерфейс ITO - $CuPc$ - NPD при використанні ультрафіолетової спектроскопії, зробив висновок що плівка $CuPc$ в якості НІЛ зміщує роботу виходу ITO . В цьому випадку плівка $CuPc$ покращує інжекції дірок. $CuPc$ легко доступний пігментний матеріал, який володіє високою термічною стабільністю та властивостями напівпровідника. При нанесенні на ITO у вигляді тонкої плівки (як правило при використанні, високого вакуумного термічного випаровування), робота виходу ITO зміщається до рівня НОМО для $CuPc$ ($\sim 5,1$ еВ), що може привести до покращення інжекції носіїв заряду при нижчих напругах та зменшити вплив ITO на органічний світловипромінювальний матеріал. Хоча $CuPc$ знайшов широке застосування, але також і інші фталоціаніни, в тому числі без металевго атома, використовуються в якості НІЛ.

2. Неорганічні матеріали. Наприклад можуть покращити ефективність пристроїв органічної електроніки тонкі плівки оксидів MoO_3 , $WO_{2.5}$, V_2O_5 , WO_3 , SiO_2 , SiO_xNy або TiO_2 . Механізм покращення пояснюють згладжуванням поверхні ITO при використанні тонких плівок неорганічних матеріалів, що

призводить до більш однорідної адгезії органічних матеріалів. Крім того, оптимізація товщини таких плівок може допомагати збалансувати носії заряду в структурі електролюмінесцентного пристрою у зв'язку зі зниженням інжекції дірок.

3. Електропровідні полімери, полі (3,4-ethylenedioxythiophene) полі (styrenesulfonate) (*PEDOT:PSS*), інкапсульованих квантово-розмірних наночастинок срібла в *PEDOT:PSS* матриці, поліанілін або поліпірол. Використання таких плівок може привести до підвищення рівномірності поверхні, що знижує ймовірність пробою, сумісності наступних органічних плівок, підвищення інжекції дірок за рахунок покращення бар'єрних параметрів та до захисту плівок електролюмінесцентних матеріалів OLED від реактивної поверхні *ITO*. Однак більшість з доступних електропровідних полімерних матеріалів легують для виникнення в них електропровідності, а легування більшістю речовинами призводить до корозії *ITO* або дифузії допанта в світловипромінювальну плівку та хімічної реакції.

Також для покращення параметрів існуючих HIL матеріалів використовують суміші декількох матеріалів або проводять легування деякими речовинами, що змінюють властивості вихідного матеріалу. А також можливе використання металів з високою роботою виходу між матеріалом аноду та плівкою органічного люмінесцентного напівпровідника в структурі пристроїв і т.п.

Крім того ефективними матеріалами для застосування в якості інжекційно-діркових плівок (HIL) є тетрафлюоротетраціанокюїнодиметан легований домішкою р-типу провідності. Використовують на основі 1,4-бі[N-(1-нафтил)-N'-феніламіно]-4,4'-діамін легований йодидом міді (*CuI*). Такі плівки характеризуються хорошою електропровідністю та високою роботою виходу за рахунок чого зменшують потенційний бар'єр для носіїв заряду, які інжектуються в органічний світловипромінювальний напівпровідник.

Дірково-транспортні матеріали в пристроях органічної електроніки використовуються для провідності дірок від анода до плівки активного

матеріалу. В якості HTL використовуються матеріали, які володіють співмірним значенням енергетичного рівня HOMO із значенням рівня HOMO HIL матеріалу або роботою виходу анода та трохи нижчим за енергію рівня HOMO EML матеріалу. Для цього необхідне низьке значення LUMO в порівнянні з значення LUMO для EML та високе значення рухливості дірок.

Найбільш часто використовують в якості HTL триариламінові сполуки N,N'- (3-метил)-1,1'-дифеніл-4,4'-діамін (N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine TPD) та 4,4'-бі[N-(1-нафтил-1)-Nфеніл-аміно]-дифеніл (4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1)-Nphenyl-amino]-biphenyl (α -NPD). TPD та α -NPD характеризуються відносно високим значенням рухливості дірок, але мають низьку температуру затвердіння (T_g) - 65°C та 95°C відповідно, що спричиняє тенденції до кристалізації під час роботи пристрою. Також вони характеризуються електрохімічною та термічною стабільністю, високою чистотою та простотою синтезу. Вважається, що хороший HTL повинен понижати бар'єр між анодом та EML та характеризуватися відносно високим значенням T_g , щоб знизити ймовірність кристалізації EML і таким чином збільшити тривалість роботи пристрою. Тому наявна велика кількість робіт в яких повідомляється про пошук та синтез похідних триариламінових сполук для використання їх в якості HTL. Наприклад, Томпсон синтезував серію похідних триариламінових сполук з високими значенням T_g (від 85 до 155°C) для HTL, використовуючи групи дифенілу, яка є основою і в TPD та α -NPD.

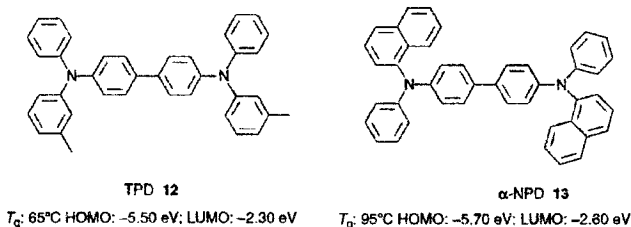


Рис. 5.15. Хімічна структура типових дірково-транспортних матеріалів TPD та NPD або α -NPD

Перспективними для використання в OLED є також похідні трифенілметану, наприклад, один з матеріалів такого типу MPMP зображений на рис.5.15. Ця сполука володіє одним з найвищих значень діркової рухливості для аморфного органічного матеріалу. Значення енергії рівнів HOMO та LUMO в MPMP становлять 5,53 та 1,88 eV, відповідно, а діркова рухливість знаходиться в діапазоні від 10^{-3} до 10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$. Але ця речовина схильна до кристалізації та має низьке значення T_g , що обмежує використання її в структурі довгоживучих OLED.

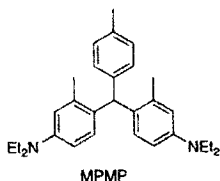


Рис. 5.16. Хімічна структура дірково-транспортного матеріалу.

Ще в якості HTL запропоновані фенілазотетини та їхні металеві комплекси. Наприклад, розроблені та синтезовані ряд нових дифеніламін-заміщених фенілазотетинових дендримерів (DP-Gn) (рис. 5.17), які характеризуються відносно високою термічною стабільністю. Також підвищена ефективність електролюмінесценції двошарового OLED на основі світловипромінювальної плівки Alq₃, при використанні таких дендримерів в якості HTL. Іншими класами органічних сполук, що запропоновані та випробувані в якості HTL матеріалів, є і багато інших сполук, але вони до тепер не користуються масовим вжитком.

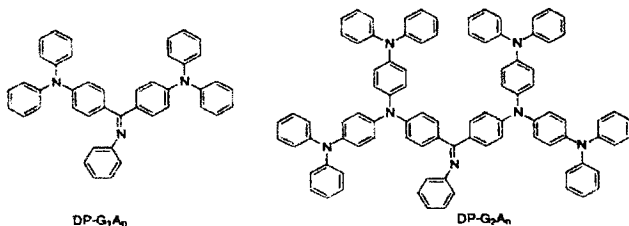


Рис. 5.17. Дифеніламін-заміщені фенілазотетинові дендримери.

Похідні піразоліну, зокрема 1,3,5-трифенілпіразолінами (PhP) (рис. 5.18, а) широко використовуються в якості дірково-транспортних, світловипромінювальних та діркових-інжекційних матеріалів в технології створення органічних світловипромінювальних пристроїв. Піразолін відноситься до класу простих органічних сполук. Характеризується наявністю ароматичного кільця з 5-членною структурою, що складається з трьох атомів вуглецю і двох атомів азоту в сусідніх позиціях (рис. 5.19).

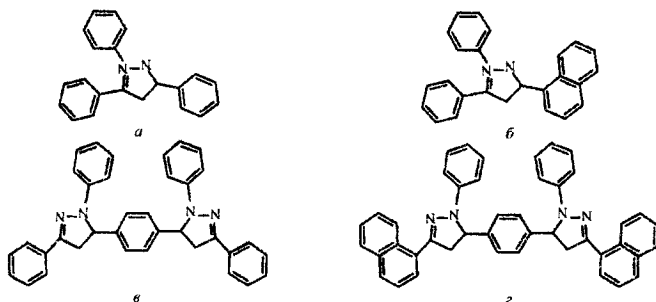


Рис. 5.18. Молекулярна структура похідних піразолінів. а) 1,3,5-трифеніл-4,5-дигідро-1H-піразол, б) 1,3-дифеніл-5-нафтален-1-іл-4,5-дигідро-1H-піразол, в) 1,4-біс-(2,4-дифеніл-1,5-дигідро-1H-піразоліл)-бензол, г) 1,4-біс-(2-феніл-4-(нафтален-1-іл)-1,5-дигідро-1H-піразоліл)-бензол

Для підвищення стабільності та електропровідності зі збереженням електролюмінісцентних властивостей піразоліну проводять його модифікацію, створюючи похідні піразоліну. Згідно молекулярних структур похідних піразолінів (рис. 5.20) видно, що хімічну модифікацію можна реалізувати в 5-му положенні піразолінового кільця.

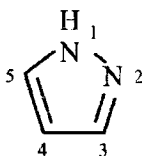


Рис. 5.19. Молекулярна структура піразоліну.

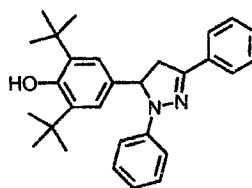


Рис. 5.20. 1,3,5-трифеніл-2-піразолін (а) та 1,3-дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразолін-2

Модифікація піразоліну проводиться для покращення електрохімічних властивостей зі збереженням люмінесценції в синій області оптичного випромінювання.

В якості дірково-транспортних матеріалів нами запропоноване використання похідного піразоліну (1,3-дифеніл-5-(4-окси-3,5-ди-трет-бутилфеніл)-2-піразоліну) (HPhP) та органічного порфіринового комплексу фталоціаніну нікелю (NiPc) в високоефективних OLED

Для покращення стабільності та ефективності OLED, при збереженні транспортних та електролюмінісцентних властивостей, синтезований новий матеріал HPhP (рис. 5.20), в якому поєднано в одній структурі піразолін як дірково-транспортний матеріал, та просторово екранований фенол як антиоксидант.

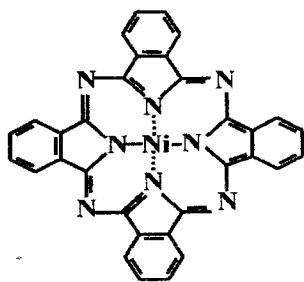


Рис. 5.21. Будова молекули фталоціаніна нікелю

Фталоціанін нікелю. Завдяки високій термічній та хімічній стабільності, відносно високій рухливості носіїв заряду, а також низькій собівартості низькомолекулярний органічний напівпровідник - фталоціанін нікелю (NiPc) (рис.5.21) може застосовуватися для виготовлення різного роду пристроїв мікроелектроніки, зокрема OLED. Як видно, молекула складається з 3-х

частин:

- центрального атома металу- комплексоутворювача;
- внутрішньої π -системи, що складається з восьми атомів вуглецю і восьми атомів азоту;
- чотирьох бензолових кілець з різноманітними заміниками.

NiPc - низькомолекулярний органічний напівпровідник p -типу провідності, який можна використати в електролюмінісцентних структурах.

Даний матеріал характеризується порівняно високою рухливістю носіїв заряду,

що може забезпечити ефективний перерозподіл носіїв заряду в структурах OLED. Для підвищення ефективності роботи та електролюмінесценції органічних світловипромінювальних діодів запропоновано використання фталоціаніну нікелю в якості транспортного шару та проведені комплексні дослідження впливу технологічних факторів формування тонких плівок на вихідні властивості OLED на їх основі.

Для формування шару фталоціаніну нікелю застосовують метод термовакuumного напилення. Використання даного методу забезпечує збереження молекулярного складу матеріалу та дає можливість отримувати плівки з контрольованими геометричними, структурними та електрофізичними параметрами. Процес осадження плівок органічних матеріалів на основі методу термовакuumного напилення доволі простий та дозволяє створення пристроїв великої площі на гнучких підкладках.

Похідна карбазолу TCz1 в якості електронно-транспортного матеріалу в OLED. Електронно-транспортна плівка виконує функції електропровідного матеріалу в структурі OLED тобто переносить (транспортуює) електрони з катода до органічної світловипромінювальної плівки пристрою. Транспортування електронів в такій плівці відбувається в основному за механізмом стрибкової провідності. Електронно-транспортний матеріал повинен володіти рівнем енергії LUMO співмірним з енергією роботи виходу катодного матеріалу для ефективної інжекції носіїв заряду. Як і всі органічні плівки в OLED, електронно-транспортні матеріали повинні формувати аморфні плівки та мати високе значення T_g для стабільної роботи OLED протягом тривалого періоду часу. Доведено, що використання в OLED ETL приводить до покращення електролюмінесцентних параметрів пристрою в декілька разів. Оскільки більшість високоефективних органічних світловипромінювальних матеріалів мають р-тип провідності, для досягнення високої ефективності пристрою необхідне використання електронно-транспортних матеріалів для збалансування інжекції та перенесення носіїв заряду. ETL виконують функцію

зниження енергетичного бар'єру між катодом та електролюмінесцентним матеріалом та допомагають перенесенню електронів до EML.

Ефективний електронно-транспортний матеріал повинна володіти наступними властивостями:

- високим значенням енергетичного рівня LUMO ($<3,2$ eВ) спів мірним з роботою виходу катода для зменшення енергетичного бар'єру між катодом та світловипромінювальною плівкою.

- високим значенням електронної рухливості ($>10^{-5}$ см²/(В*с)) для транспортування електронів до світловипромінювальної плівки та ефективного утворення екситонів в EML.

- високим значенням термостійкості ($T_g > 120^\circ\text{C}$). Матеріали не повинні кристалізується, але мають витримувати джоулевський нагрів під час роботи OLED.

- повинні бути стійкими до електрохімічних реакцій під впливом сильного електричного поля (повинні електронно відновлюватися).

- повинні бути прозорими до довжини хвилі випромінювання EML. Для підвищення ефективності OLED слід уникати вибору матеріалів, які поглинають або розсіюють світловий потік, що випромінюється.

- матеріали повинні бути технологічними, тобто метод нанесення ETL повинен бути сумісним з іншими плівками структури.

Виходячи з наведених критеріїв хімічні структури якісних ETL в основному містять: хінолінати металів, сполуки оксадіазолу, $N=C$ (аміни), які містять сполуки хіноліну, антразоліну, фенантраліну та піридину, ціано- та фтор-заміщені сполуки, неорганічні матеріали наприклад оксид магнію та інші матеріали.

Серед згаданих матеріалів найбільш використовуваним в якості ETL є Alq_3 . Молекулярна та просторова структура Alq_3 зображені на рис. 5.22. Він як «стандарт» використовується майже у всіх довгоживучих OLED в якості ETL.

Варто відзначити, що крім використання хінолінатів матеріалів в якості

електронно-транспортних матеріалів, більшість з них також використовується в якості світловипромінювальних матеріалів. Alq_3 термічно стабільний матеріал ($T_g=172^\circ\text{C}$), електронна рухливість для Alq_3 становить $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, набагато вища, ніж діркова рухливість – $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

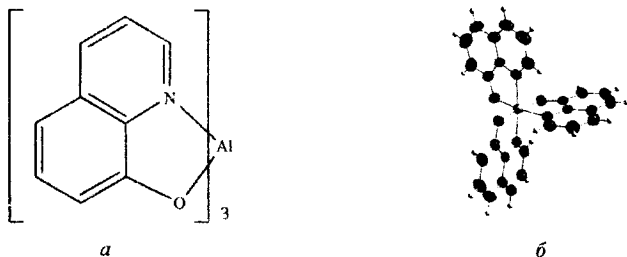


Рис. 5.22. Молекулярна (а) та просторова (б) структура Alq_3 .

Рівень енергії HOMO=5,95 eВ та LUMO=3,00 eВ. Оптичні та електронні характеристики Alq_3 показують, що він є акцептором електронів (володіє електронною провідністю), відповідно його можна використати в якості ефективного ETL. Наприклад, при використанні Alq_3 в якості ETL вдалося більш, ніж в 100 раз підвищити ефективність двошарових світлодіодів з МЕН-PPV в порівнянні з одношаровими.

Нещодавно 3,6-ди(9-карбазоліл)-9-(2-етилгексил)карбазолу ($TCz1$) (рис. 5.23) запропоновано використовувати в якості електронно-транспортного матеріалу в зв'язку з тим, що він володіє високою електронною рухливістю ($2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), він термічно стабільний та енергетично добре узгоджується з кальцієвим електродом. $TCz1$ не володіє кристалічними фазами, що дає можливість формування стабільних аморфних плівок на його основі методом термовакuumного наплення. В наступному підрозділі приведені оптичні та люмінісцентні властивості нелегованих плівок $TCz1$, отриманих методом термовакuumного наплення, для використання їх в якості електронно-транспортного матеріалу. Крім того $TCz1$ використаний в якості дірково-провідного матеріалу для ефективних електрофосфорисцентних пристроїв

(PHOLED) синього кольору та в якості електролюмінісцентного матеріалу фіолетового кольору.

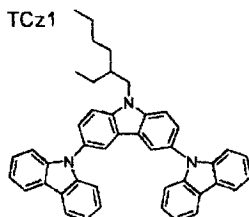


Рис. 5.23. Молекулярна структура TCz1

Спектр фотолюмінесценції плівок TCz1 характеризується двома чітко вираженими максимумами при 394 нм та 410 нм. Тим не менш, інтенсивність свічення повільно напилених плівок в 2,3 рази вища, ніж у швидко напилених плівок тієї ж товщини.

Молекулярний напівпровідник *p*-типу провідності - пентацен ($C_{22}H_{14}$). Серед органічних напівпровідників та спряжених полімерів одним з найбільш перспективних з точки зору використання у пристроях фотовольтаїки є пентацен *p*-типу провідності, що володіє порівняно високою фоточутливістю у спектральному діапазоні сонячного випромінювання та високою рухливістю носіїв заряду на рівні $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Пентацен є органічним напівпровідником *p*-типу провідності. Це є планарна молекула, що складається з п'яти лінійно з'єднаних бензольних кілець, загальна довжина якої складає 16.1 \AA (рис. 5.24).

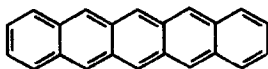


Рис. 5.24. Молекулярна будова пентацену

На жаль, на даний час пентацен не знайшов широкого використання у фотовольтаїчних пристроях. Очевидно, це пов'язано з недостатнім вивченням його електрофізичних властивостей, зумовленим дослідженням фотоелектричних властивостей пристроїв на основі пентацену в основному у

складі діодів Шоткі. Подальший прогрес у створенні ефективних фотовольтаїчних пристроїв на основі пентацену полягає у формуванні таких діодних структур, які б забезпечували більш високе значення напруги холостого ходу та струму короткого замикання, а також збільшення поглинаючої здатності та розширення спектральної fotocутливості при збереженні ефективного розділення фотогенерованих зарядів.

Молекулярний напівпровідник *n*-типу провідності – похідна перилену *N-N'*-диметил-3,4,9,10-перилентетракарбосил діїмиду. DiMe-PTCDI є спряжений fotocутливий широкозонний (2.14 eВ) органічний напівпровідник *n*-типу провідності, похідний перилену (рис.5.25). Даний матеріал знайшов застосування у електролюмінісцентних та fotocутливих пристроях на основі діодів Шоткі та гетеропереходів неорганічний/органічний напівпровідник. Застосування DiMe-PTCDI в органічних структурах з *p-n*-переходами на даний час не існувало. На даний час запропоновано використати тонкі плівки DiMe-PTCDI для створення fotocутливих структур на основі гетеропереходу пентацен/DiMe-PTCDI.

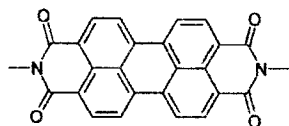


Рис. 5.25. Молекулярна будова DiMe-PTCDI

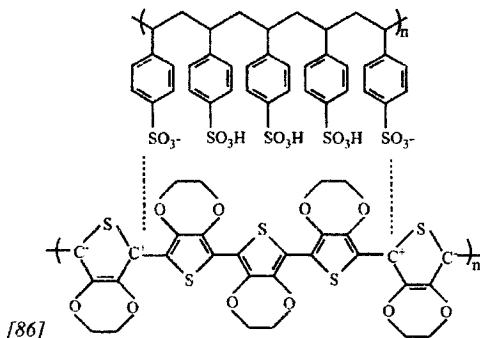


Рис. 5.26. Молекулярна структура ПЕДОТ:ПС

Полімерний електропровідний матеріал – полі (3,4-етилендіокситіофен) – полі (стиренсульфонат).

На даний час полімерні плівки на основі полі(3,4-етилендіокситіофен)-полі(стиренсульфонат (ПЕДОТ:ПСС), з роботою виходу (5.2 еВ), широко використовуються як джерело дірок в органічних світловипромінюючих та електрогенеруючих пристроях. ПЕДОТ:ПСС характеризується високою електропровідністю (зумовленою акцепторною домішкою ПСС). Молекулярна структура полімеру показана на рис. 5.26.

Поліанілін – полімерний напівпровідник. Поліанілін (рис. 5.27) є одним із найперших синтезованих спряжених полімерів. У перших роботах було описано наявність у ньому чотирьох станів окислення. В подальшому було знайдено, що провідність поліаніліну можна суттєво збільшувати шляхом легування у кислотах. Встановлено, що поліанілін можна також використовувати як електродний матеріал для акумуляторів і сонячних елементів. Зараз поліанілін є одним із найбільш інтенсивно досліджуваних провідних полімерів.

Поліанілін відноситься до класу органічних напівпровідників, значення ширини забороненої зони якого становить $E_g = 1,5 \dots 3,0$ еВ. Відповідно до цього електронна будова ПАН передбачає можливість оптичного поглинання та фоточутливості у ближній ультрафіолетовій, видимій та ближній інфрачервоній областях спектра. Як встановлено раніше, для досліджуваних полімерів спостерігається дві або три основні смуги поглинання, в залежності від будови ПАН та ступеня його окислення (відновлення).

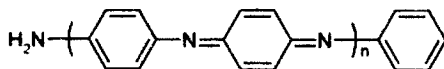


Рис. 5.27. Молекулярна будова поліаніліну.

Відповідно до вище сказаного поліанілін є перспективним матеріалом для створення сенсорних пристроїв та фоточутливих структур, з широким спектром фоточутливості.

Поліметоксианілін (ПОМА). Одним з найбільш цікавих представників класу поліаміноаренів є ПОМА (рис.5.28), який має досить високу електропровідність (від 10^{-3} до 3 Ом·см), виявляє стабільні електрохімічні та електрохромні характеристики. Також цей електропровідний полімер характеризується електронним типом провідності, на відміну від більшості поліаміноаренів. Крім того, ПОМА володіє широкою світловою гамою та високою кінетикою електрооптичних переходів у створених на основі даного матеріалу електрохромних пристроях, у порівнянні з іншими електрохромними матеріалами.

Молекулярна будова електропровідного полімеру ПОМА показана на рис.5.28.

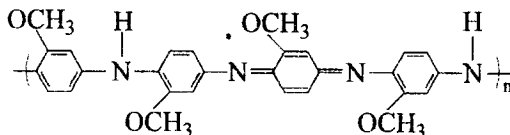


Рис. 5.28. Молекулярна будова елементарної ланки ПОМА.

Однак, практичного використання у пристроях електроніки даний матеріал не набув, оскільки хімічні та електрохімічні методи формування плівок на його основі не завжди задовольняють вимоги до якості плівок.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Застосування органічних напівпровідників в сучасній електроніці.
2. Як розуміти термін *sp-гібридизація*?
3. σ - та π -типи ковалентних зв'язків.
4. LUMO, HOMO молекулярні орбіталі.
5. Основні відмінності між органічними та неорганічними світловипромінювальними діодами.

6. Відмінності інжекції та проходження носіїв заряду в органічних структурах у порівнянні з неорганічними.
7. Різноманіття інтерфейсних структур за участю органічних напівпровідників.
8. Механізм переносу носіїв заряду в низькомолекулярних аморфних органічних напівпровідниках.
9. Ефект *пастково-обмеженого перенесення заряду*.
10. Типи екситонів.
11. Що таке *ексиплекс*?
12. Фотогенерація носіїв заряду в середовищах зі слабкою міжмолекулярною взаємодією.
13. Поділ полімерів за електронною провідністю.
14. Електронна структура сильно легованого поліаніліну.
15. Моделі електропровідності органічних напівпровідників.
16. Вплив домішок на провідність органічних напівпровідників.
17. Дірково-транспортні матеріали в пристроях органічної електроніки.
18. Які властивості матеріалу визначають ефективність електронного переносу?
19. Поділ органічних сполук на низькомолекулярні та полімерні. Відмінності між ними.
20. Поділ органічних матеріалів за їхнім функціональним призначенням.

ЧАСТИНА 2. МАТЕРІАЛИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розділ 6. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ІЗОЛЬОВАНИХ НАНОЧАСТОК ТА ЕВОЛЮЦІЯ ВІЛЬНОЇ НАНОСИСТЕМИ

В даному розділі розглянемо технологію формування наноб'єктів, дотримуючись порядку щодо їх класифікації, приведеної у розділі 1: від нанорозмірних металічних частинок до наноструктурованих напівпровідникових фаз.

6.1. Основи технології наночастинок

Методи отримання нанорозмірних частинок (НРЧ) (рис. 6.1) спираються на два основних підходи: *фізичний та хімічний*.

З хімічних методів найчастіше використовують відновлення сполук металів у розчині в присутності різних стабілізаторів. Як відновники застосовують водень та водневмісні сполуки, наприклад, тетрагідроборати і цитрати лужних металів, гіпофосфіти, спирти, металоорганічні сполуки тощо. До хімічних методів належать також різноманітні варіанти електрохімічних синтезів, термічний розклад нестабільних ковалентних металовмісних сполук. Спільними кінетичними закономірностями формування НРЧ є висока швидкість зародження та мала швидкість їх росту. Ця специфіка визначає перспективність і технологічні шляхи здійснення багатьох синтезів. Загальний недолік практично всіх методів – утворення полідисперсних систем із широким розподілом частинок за розмірами.

Особливо слід виділити новий напрямок у фізико-хімії НРЧ – *хімію гігантських кластерів*. Гігантські кластери являють собою НРЧ, вкриті оболонкою, що захищає їх від впливу довкілля. Розроблено методи синтезу сполук зі зв'язком метал-метал, нуклеарність яких може сягати кількох сотень. Такі величезні кластери є сполуками, що містять частинки різного розміру і

складу в межах вузького розподілу. Дуже високі (або низькі) температури, великі швидкості процесів, різний зовнішній вплив (наприклад, швидка конденсація, загартування) сприяють утворенню нерівноважних “заморожених” станів в них.



Рис. 6.1. Класифікація методів отримання НРЧ

Розвинута міжфазна поверхня, надлишкова енергія поверхневих атомів НРЧ, понижені значення енергій активації різних реакцій сприяють високій хімічній активності таких частинок. Тому одна з найважливіших особливостей енергонасичених НРЧ, одержаних у дуже нерівноважних умовах, – сильна взаємодія з компонентами середовища, в якому вони формуються. Якщо їх отримують в інертній атмосфері, то, як правило, відбувається самовільне укрупнення, що остаточно призводить до утворення порошку звичайної дисперсії. Така висока хімічна активність НРЧ часто буває корисною, однак створює порівняно складну проблему їх стабілізації під час транспортування та зберігання. Для численних сфер застосування (наприклад, для каталізу) значна пасивація активності небажана. Тому необхідна пасивація зі збереженням високої хімічної активності НРЧ. Збереження унікальних властивостей НРЧ, а

іноді й формування нового комплексу їхніх фізико-хімічних параметрів, досягається використанням, наприклад, полімерних стабілізаторів. У деяких випадках використовують мінімально необхідну кількість полімерного стабілізатора, щоб тільки подолати поріг коагуляції. Під час одержання наноконпозиційних матеріалів частка НРЧ є малою порівняно з товщиною захисної оболонки. Механізм стабілізації ґрунтується на структурно-механічних факторах стійкості дисперсних систем і просторових сіток типу коагуляційних структур, формуванні адсорбційно-сольватних структурованих плівок на поверхні НРЧ.

Широке використання знаходять наноконізити, в яких наночастинки локалізовані лише на поверхні порошків чи плівок. Особливу увагу приділяють сітчастим полімер-неорганічним композитам, в яких компоненти зв'язані сильними ковалентними або йонними хімічними зв'язками. Практичний інтерес становить інтеркаляція полімерів у пористі та шаруваті структури, внутрішньокристалічні порожнини неорганічних оксидів, халькогенідів металів із регульованою системою внутрішніх каналів нанометрових розмірів, здатних заповнюватися кластерами, НРЧ, координаційними структурами типу *CdS*, ланками полімерів.

Для створення самоорганізованих гібридних наноконізитів перспективними є молекулярні конструкції – кластери і НРЧ в плівках Ленгмюра-Блоджетта. Такі наноструктури є містками для моделювання поверхневих і біологічних процесів, формування самоорганізованих шарів на молекулярному рівні. Взаємодія металовмісних частинок з біополімерами (білками, нуклеїновими кислотами, полісахаридами) та клітинами є надзвичайно важливою в ферментативному каталізі, геобіотехнології та біогідрометалургії, в процесах біомінералізації. Вдосконалення процесів утворення таких матеріалів, принципи їхньої саморегуляції сприяють розвитку моделювання і створення синтетичних аналогів, близьких за своїми характеристиками до живих організмів.

6.2. Фізичні методи отримання наночастинок

Морфологічні особливості, дисперсність, атомна структура і властивості наночастинок істотно залежать від технології їхнього формування. Найпоширенішими серед фізичного підходу є *конденсаційні* методи - "збирання" нанорозмірних частинок з окремих атомів (молекулярних і кластерних пучків) металу. Ці атоми колективізуються, стають зародками нової фази через перехідний стан після досягнення певних розмірів і виникненні різко вираженої фізичної поверхні розділу.

Рідше використовують *диспергуючий* метод отримання НРЧ, пов'язаний з подрібненням дисперсних частинок (колоїдні млини, струшуючі апарати, ультразвукове, височастотне та електродугове дроблення).

Основою фізичних методів отримання високодисперсних частинок є фазові перетворення 1-го роду за відсутності хімічних реакцій. Такі фазові перетворення спостерігаються під час конденсації атомів на підкладці, конденсації крапель рідини з наступним твердненням, кристалізації з розплаву або розчину, під час розпаду твердих розчинів.

Метод молекулярних пучків. Суть методу полягає в тому, що компактне джерело, нагріте до високих температур у вакуумі (з залишковим тиском $p_{\text{зал}} \leq 0,1 \text{ мПа}$), випромінює атоми, молекули або кластери, що конденсуються на підкладці. Для цього речовину, що випаровується, поміщають у нагрівальну камеру з діафрагмою, через яку частинки з певною швидкістю попадають у вакуумний простір, де відбувається формування молекулярного пучка. Така речовина здебільшого розміщена в тиглі або човнику з тугоплавких, хімічно інертних металів (*W, Mo, Ta*). Характер взаємодії з поверхнею підкладки пучка кластерних іонів залежить від його енергії. Так, у випадку малих енергій кластери прилипають до поверхні, розбиваються на окремі атоми, мігрують поверхнею як рідкі краплини. Взаємодія утворених НРЧ значною мірою залежить від матеріалу підкладки, температури, стану і структури її поверхні.

Кластери з великою енергією можуть викликати ерозію матеріалу поверхні підкладки.

Іонне бомбардування (катодне розпилення). В цьому разі для випаровування металевих мішеней використовують високоенергетичні ($E > 104$ eV) потоки позитивних іонів інертних газів (*Ne, Kr, Xe*). За певних умов у результаті вторинної іонної емісії з мішені вилітають кластерні іони, які конденсуються на підкладці або в пучку, утворюючи НРЧ. Ефективність катодного розпилення залежить від маси та енергії іона інертного газу, кута падіння первинного пучка на мішень, довжини вільного пробігу первинного іона в матеріалі мішені, маси вибитого атома мішені, складу, структури поверхневих шарів мішені та сил міжатомної взаємодії в ній.

Ударні хвилі. Кластери металів також отримують та досліджують в експериментах з ударними трубами. Кластери формуються в результаті значного перенасичення парів металів, утворених під час високотемпературного розпаду металовмісних сполук в ударній трубі. Ударна труба – газогідродинамічний пристрій для отримання хвиль – являє собою довгу (десять і більше метрів) трубу з діаметром від кількох до десятків сантиметрів, що складається з двох камер. В камеру високого тиску (меншого об'єму) нагнітають робочий газ (*He, Ar* або суміш *He* з *N₂*) до тиску кілька сотень атмосфер. Камера низького тиску (більшого об'єму) заповнюється досліджуванним металовмісним газом, зокрема сумішами парів легких металоорганічних сполук з аргоном. Частка досліджуваної сполуки в суміші становить переважно 0,01...2,0% (мол.), тиск аргону приблизно 1...10 кПа. Камера низького тиску відділена від камери високого тиску діафрагмою, яка в потрібний момент розривається. При цьому стиснений робочий газ, розширюючись, надходить у камеру низького тиску, створюючи ударну хвилю. Між фронтом ударної хвилі та контактною поверхнею, яка розділяє робочий та досліджуваний гази, утворюється “корок” з нагрітого досліджуваного газу, температура якого сягає 1000...2000 К.

Металовмісні сполуки, що знаходяться в досліджуваному газі, після проходження фронту ударної хвилі розкладаються протягом кількох мікросекунд з утворенням вільних атомів металу. Останні утворюють перенасичену пару з високим ступенем перенасичення, здатну швидко конденсуватися. Процес конденсації реєструється кількома способами: за тепловим випромінюванням, за послабленням світла, за релеєвським розсіюванням світла. Комбінація останніх двох способів дозволяє незалежно визначити середній радіус і густину (концентрацію) кластерів та

прослідкувати їх еволюцію від моменту зародження.

Аерозольний метод. Суть цього методу отримання високодисперсних металевих частинок полягає у випаровуванні металу в розрідженій атмосфері інертного газу при пониженій температурі (<300 К) з наступною конденсацією пари у реакторі. Принципова схема випарника приведена на рис. 6.2.

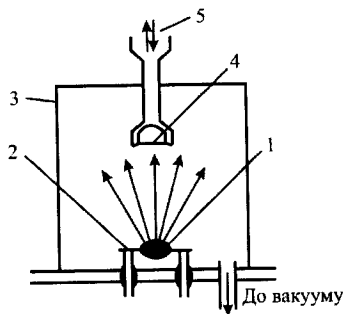


Рис. 6.2. Схема аерозольного реактора :
1 – матеріал, що випаровується;
2 – нагрівач; 3 – термостатований корпус; 4 – підкладка; 5 – рідкий азот

За допомогою цього методу були отримані нанорозмірні частинки *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Ag*, *Au*, *Al* та інші металовмісні частинки оксидів, нітридів, сульфідів. Залежно від умов проведення конденсації середній розмір частинок міняється в інтервалі 2...400 нм.

До аерозольного методу належить також отримання НРЧ металів за допомогою електричного вибуху дротинки в атмосфері газу з *N₂*, *Ar* чи *He*. Залежно від густини енергії стан продуктів вибуху може мінятися від рідкого до плазмового та суттєво впливати на розмір і властивості утворених частинок. Електроактивні порошки в залежності від умов отримання містять 90...95 % цільового металу (решту складають в основному оксиди та супутні

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночасток та еволюція вільної наносистеми металовмісні домішки). Порошки стійкі під час тривалого зберігання на повітрі, реакційно здатні і взаємодіють з органічними реагентами значно ефективніше, ніж звичайні. Таким способом одержано фракції НРЧ срібла з середнім розміром ~ 100 нм з вибірковою каталітичною активністю. В середовищі, що містить кисень, одержують НРЧ оксидів металів. Наприклад, під час електричного вибуху дроту в атмосфері N_2+O_2 отримують порошки Al_2O_3 з середнім розміром частинок ~ 20 нм і 4,1 нм, AlN в атмосфері NH_3 $\sim 15,0$ нм.

Низькотемпературна плазма. Одним із методів отримання порошків НРЧ металів, в якому поєднуються високі температури парогазової суміші і великі швидкості її охолодження, є технологія низькотемпературної плазми. В низькотемпературній плазмі ($T=(3\dots 10)\cdot 10^4$ К, $p\geq 10$ кПа) суттєво зростають швидкості плазмохімічних процесів, характерний час яких становить $0,1\dots 10$ мс. Плазмохімічними процесами можна легко керувати та оптимізувати їх. За плазмовою технологією отримують високодисперсні порошки *Fe, Al, Ti, Cu, Ni, In*. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що частинки мають форму близьку до сферичної з $d = 3\dots 80$ нм. Частинки алюмінію сферичної форми мають кристалічне ядро й аморфний поверхневий шар. Використання плазмової технології у варіанті плазмово-активованого хімічного газофазного осадження дозволяє отримувати як дисперсні порошки і наночастинки, так і плівки нанорозмірної товщини. Наприклад, плазмовою активацією розкладання парів алкилциклопентадієніл паладію в імпульсній високочастотній плазмі ($U=1\dots 2$ кВ, частота 50 Гц) були осаджені на поверхню підкладки (скло, *KBr, Si*) металополімерні плівки з 80 % вмістом металу. В залежності від умов осадження товщина плівки може коливатися в межах від 54 до 113 нм, а *Pd* у ній може перебувати у зв'язаному, аморфному або кристалічному стані з різною будовою відповідних фаз. Розмір частинок *Pd* - 5 і 20 нм. В дослідницько-промислових умовах реалізовано також плазмохімічні процеси отримання ультрадисперсних порошків *Al, W*.

Методи диспергування. Процес диспергування складається зі стадії механічного деформування (підведення енергії) та стадії релаксації (розподілу) поглинутої енергії в об'ємі матеріалу.

Швидкість диспергування залежить від модуля зсуву, мікротвердості, міцності, амплітуди теплових коливань. Через велику кількість контактів між подрібненими частинками можливо стає їх агрегація. Підвищення реакційної здатності в результаті подрібнення частинок може призводити до протікання механохімічних реакцій, наприклад, викликати сплавлення частинок, зміну напрямку масоперенесення тощо. Тому зі збільшенням тривалості обробки в залежності від співвідношення швидкостей диспергування і агрегації питома поверхня $S_{\text{шт}}$ може мінятися з часом. Якщо, наприклад, під час диспергування швидкість агрегації починає зростати, то залежність $S_{\text{шт}}(t)$ проходитиме через максимум. Зміну ефективності диспергування регулюють температурою, введенням поверхнево-активних речовин, зміною середовища. Зменшення розміру частинок досягається введенням поверхнево-активних речовин, що знижують їх реакційну здатність у результаті формування стабілізуючих адсорбційних шарів, які перешкоджають їхній агломерації.

Залежно від вимог до продукту подрібнення (гранулометричний склад, форма та розмір частинок тощо), властивостей тіла, що подрібнюється (міцність, твердість, крихкість, пластичність, когезійні характеристики тощо) використовують різні способи і апарати механічного диспергування. Як правило, для механічного диспергування використовують ударний вплив та розчавлювання, розтирання, розрив тощо.

Основними характеристиками диспергованого продукту є дисперсність, ступінь подрібнення (відношення середнього розміру вихідних та диспергованих частинок), гранулометричний склад, питома поверхня частинок, доза підведеної механічної енергії.

Для механічного диспергування використовують різні типи млинів: з низькою, середньою та високою швидкістю навантажень.

Під час диспергування розплаву критичний розмір краплі в першому наближенні можна оцінити за співвідношенням між кінетичною енергією руху та енергією поверхневого натягу:

$$\frac{mv^2}{2} \geq 4\pi r^2 \sigma, \quad (6.1)$$

$m = \rho V$ – маса краплі (ρ – густина краплі; $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ – об'єм краплі сферичної форми з радіусом r); σ – поверхневий натяг, v – швидкість руху краплі.

З рівняння (6.1) випливає, що мінімальний розмір частинки r_{min} визначається рівнянням

$$r_{min} \geq \frac{6\sigma}{\rho v^2}. \quad (6.2)$$

Для отримання високодисперсних (з середнім розміром частинок меншим від 1000 нм) і однорідних суспензій низки металів, таких як *Na, Ag, Sn, Pb, Bi, Ni, Fe, Mg, Zn, Al, Cd* або їхніх сплавів, застосовують *ультразвукове диспергування*. Здебільшого подрібнення металів ультразвуком здійснюється в диспергаційному середовищі. В його якості використовують воду, розчинні сполуки з добавками поверхнево-активних речовин. Принципова схема ультразвукового диспергатора наведена на рис.6.3. Ультразвукове диспергування, зумовлене дією звукових коливань на речовину. УЗ-опромінювання в диспергаційному середовищі, призводить до розривів суцільності внаслідок

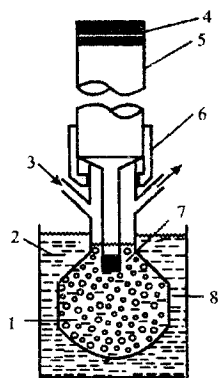


Рис. 6.3. Схема ультразвукового диспергуючого апарата : 1 – матеріал, що подрібнюється; 2 – охолоджуючий термостат; 3 – газ; 4 – ультразвуковий перетворювач (магнітострикційний або п'єзоелектричний); 5 – випромінювач ультразвуку (титановий); 6 – кільце; 7 – наконечник; 8 – скляна комірка

локального зниження тиску p , нижчого від критичного $p_{кр}$ – акустичної кавітації. При цьому присутні в рідині пухирці газу або пари в області тисків $p < p_{кр}$ збільшуються. Після переходу пухирця в зону підвищеного тиску його ріст припиняється і він починає зменшуватися. Стиск кавітаційного пухирця відбувається дуже швидко і супроводжується тим сильнішим звуковим імпульсом, чим менше газу в ньому. Відбувається різке підвищення тиску, як це має місце у випадку вибуху, що призводить до виникнення імпульсу стиску (ударної хвилі) з його диспергуючим впливом на подрібнювані частинки.

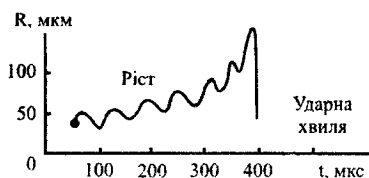


Рис. 6.4. Динаміка розвитку кавітації (R – радіус кавітаційного пухирця)

Схема розвитку кавітації наведена на рис.6.4.

На ефективність диспергування впливають частота, потужність коливань, тривалість його впливу на середовище, а також стан подрібнюваного металу та диспергаційного середовища (початкова

дисперсність металу, вміст газу в середовищі, наявність поверхнево-активних речовин тощо). Присутність поверхнево-активних речовин має двоякий вплив на диспергування. З одного боку, вони виконують функцію стабілізатора одержаних НРЧ, з другого, міняючи акустичні параметри диспергуючого середовища, впливають на умови виникнення кавітації. Введення поверхнево-активних речовин часто підвищує ефективність ультразвукового диспергування.

Тиск, що супроводжує колапс пухирця в рідині, особливо високий у випадку кавітації на низьких частотах (нижчих, ніж 40 кГц). Чим вища початкова дисперсність речовини, що зазнає впливу ультразвуку, тим дрібнішим буде кінцевий продукт. Механізм диспергуючого впливу акустичної кавітації на тверде тіло визначається його механічними характеристиками. Тиск, що виникає в місці контакту частинок, що труться, може досягати кількох мегапаскалів. УЗ-диспергування, на відміну від механічного, дозволяє

отримувати емульсії з хімічно чистими високодисперсними металами та вузьким (близьким до монодисперсного) розподілом за розмірами. Цей розподіл можна регулювати зміною частоти ультразвукових коливань.

Отримання наноматеріалів розпилюванням розплавів. Метод розпилювання струменя розплаву рідиною або газом полягає в тому, що тонкий струмінь подається в камеру, де розбивається на дрібні краплі потоком стисненого інертного газу або струменем іншої рідини. Схеми здійснення цього процесу наведені на рис.6.5.

Як робочі гази використовують аргон або азот; як рідини – воду, спирти, ацетон, ацетальдегід. На розпад струменя рідини в результаті дії на неї диспергуючого потоку впливають аеродинамічні сили, що визначаються швидкістю переміщення диспергуючої речовини та її густиною. Поверхневий натяг і в'язкість розплаву на початковій стадії протистоять цим силам і втримують струмінь диспергуючого матеріалу від розпаду. Відбувається диспергування струменя рідини, тобто послідовне подрібнення спочатку на первинні краплі, а потім їх подрібнення на більш дисперсні частинки.

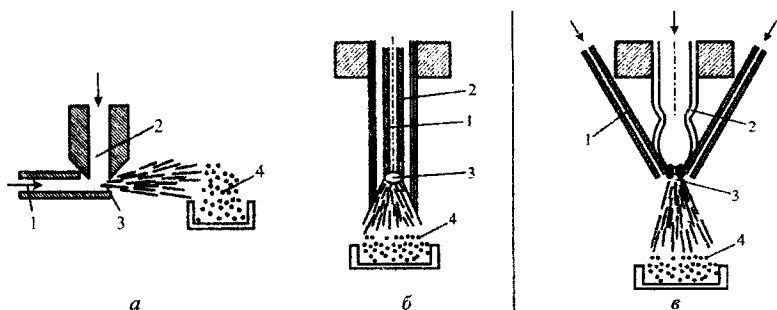


Рис. 6.5. Схеми розпилення струменя розплаву:

а – газовий потік, напрямлений перпендикулярно до струменя розплаву; б – розпилення співісним потоком; в – газовий потік, напрямлений під кутом до струменя розплаву; 1 – газовий потік, що розбиває; 2 – диспергуючий потік розплаву; 3 – сопло; 4 – наночастинки

Розпилення рідинами забезпечує значно більшу густину струменя та високу швидкість на більших відстанях від сопла. Схему диспергування

металевого розплаву рідиною наведено на рис.6.6. Робоча рідина подається через отвір у круглomu диску, який обертається з великою швидкістю.

Струмiнь рiдини, контактуючи з гарячим диспергованим розплавом, зумовлює iнтенсивне випаровування як навколо струменя розплаву, так i навколо кожної розпиленої частинки. Отже, диспергування здiйснюється не рiдиною, а перегрiтою стисненою парою.

Для отримання наноматерiалiв з розмiрами частинки меншими, нiж 100 нм, створюють додатковий температурний градієнт, охолоджуючи поверхню осадження. На гранулометричний склад, морфологію частинок, розмiр порошку впливають робочий тиск розбиваючого струменя, температура розплаву під час розпилення i площа поперечного перерізу його струменя. Чим бiльший тиск, тим менший розмiр частинок диспергованого матерiалу.

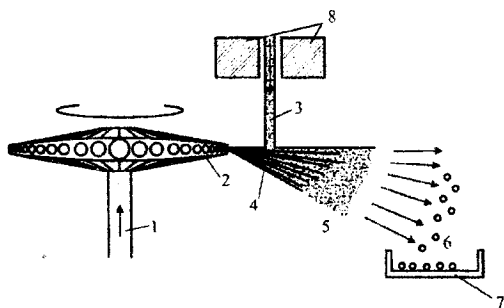


Рис. 6.6. Спосiб розпилення металевого розплаву струменем рiдини:

- 1 – робоча рiдина; 2 – диск, що обертається;
- 3 – струмiнь рiдкового металу; 4 – зона диспергування;
- 5 – факел наночастинок; 6 – наночастинки;
- 7 – контейнер для наночастинок; 8 – система нагрiвання та плавлення

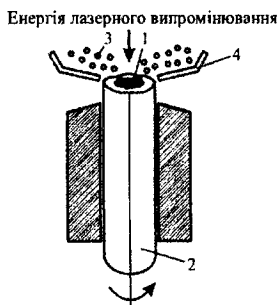


Рис. 6.7. Схема розпилення розплаву під дією відцентрових сил:

- 1 – розплавлена крапля;
- 2 – матерiал джерела наночастинок;
- 3 – розплавлені частинки;
- 4 – контейнер для наночастинок

Склад порошку здебільшого визначається чистотою вихідного матерiалу, проте можливе забруднення речовинами-розпилювачами: азотом, iнертними газами, а у разі застосування органiчних речовин – вуглецем. Використання води уможливорює утворення на частинках оксидної плiвки.

Цим методом отримують порошок краплеподібної чи сферичної форми частинок з розмірами 50...100 нм.

Для отримання порошків розміром від 1 до 10 нм використовують подвійне розпилення шляхом насичення розплаву металу розчинним газом з високим тиском і подальшим розпиленням такого розплаву іншим, нерозчинним газом. Під час остигання пересичених газом крапель відбувається вибухове виділення розчиненого газу і розрив напівзатверділої краплі на менші частинки.

Відоме відцентрове розпилення шляхом розбризкування розплавленого матеріалу у неокиснювальній атмосфері відцентровою силою (рис. 6.7).

З поверхні підплавленого торця електрода, що швидко обертається, розлітаються краплі рідини, перетворюючись під час затвердіння на дисперсний порошок. Нагрівання здійснюється енергією лазерного випромінювання плазмовим електродуговим нагріванням у вакуумі. Розміри частинок, отриманих цим методом, – близько 100 нм.

Отримання наноматеріалів методом випаровування-конденсації.

Для генерації плазми використовують електродугові, високочастотні та надвисокочастотні плазмотрони великої потужності, що нагрівають газ до дуже високих температур. Стабільну плазму низького тиску можна отримати, використовуючи інертний газ із додаванням водню.

На рис.6.8 наведена схема установки для отримання нанопорошків способом плазмового струменя. Нагрівається та випаровується диспергуючий матеріал за рахунок енергії струменя низькотемпературної плазми, що викидається з плазмотрона. Речовина, що випаровується, вводиться в зону плазми у вигляді порошку. Утворюється сильно розігрітий газ, швидкість охолодження якого має вирішальне значення для дисперсності, структури порошку і, частково, продуктивності самого процесу. Конденсують дисперговану речовину у плазмових процесах потоком газу-охолоджувача й охолоджуваними поверхнями. За певних умов охолодження можна отримувати порошки тугоплавких металів з розмірами частинок 5...100 нм і Al з розміром частинок 0,5...50 нм. Цим методом

можна отримувати різні керамічні та інтерметалідні матеріали, наприклад, нітрид бору при його синтезі з пароговатої фази, що містить BBr_3 , H_2 , N_2 ; карбід титану (вихідні фази $TiCl_4$, CH_4 , H_2); композиції $Ti-Mo-C$ і $Fe-Ti-C$ (вихідні речовини $TiCl_4$, $MoCl_5$, $Fe(CO)_5$).

На рис.6.9 наведений один з методів розплаву матеріалу електродуговим плазмотроном постійного струму в інертному чи змішаному, інертно-водневому середовищі, наприклад $Ar-H_2$.

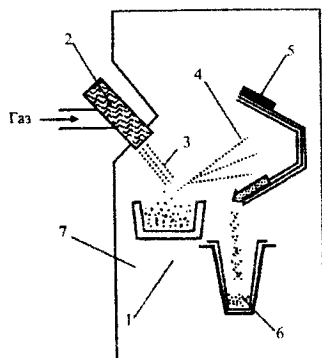


Рис.6.8. Схема установки для отримання нанопорошку методом плазмового струменя:

- 1 – тигель зі зразком; 2 – плазмотрон; 3 – плазма;
4 – зона конденсації; 5 – пластинчасті збірники наноматеріалу з водяним охолодженням;
6 – контейнер для нанопорошку; 7 – вакуумна система

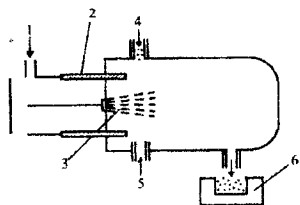


Рис.6.9. Схема реактора з електродуговим плазмотроном постійного струму:

- 1 – плазмотвірний газ; 2 – електроди;
3 – плазма; 4 – введення дисперсної речовини;
5 – введення охолоджуючого газу; 6 – контейнер для збору наночастинок

Вакуумно-сублімована технологія нанопорошків. В основу технології покладено метод сублімації. Суть його така. Спочатку готується вихідний розчин однієї або кількох речовин. Потім заморожують розчин для фіксації рівномірного просторового розподілу компонентів, притаманного рідині, для отримання мінімально можливого розміру кристалітів у твердій фазі. Потім видаляють із замороженого розчину кристалітів розчинник, сублімуючи його, внаслідок чого отримують пористе тіло, утворене кристалітами розчинених речовин, слабо

зв'язаними між собою. Незначний механічний вплив руйнує пористе тіло, в результаті чого утворюється порошок, розмір частинок якого за порядком величини дорівнює розміру розчинених частинок, сформованих на стадії заморожування.

Для заморожування вихідного розчину використовують розпилювання у кріогенні рідини (зазвичай, у рідкий азот), розпилювання у вакуум (випарне заморожування), розпилювання чи тонкошарове нанесення розчину на охолоджувану металеву поверхню (контактна кристалізація).

Випарне заморожування (або самозаморожування) розчинів реалізується за рахунок інтенсивного випаровування розчинника у вакуумі, з тиском нижчим, ніж тиск, який відповідає потрійній точці (рис. 6.10). У холодильну установку, де підтримується тиск 0,05 мм рт. ст. і температура не вища -40°C , зі змішувача подається вихідний розчин. Внаслідок цього струмінь рідини диспергується на краплі, які заморожуються у польоті.

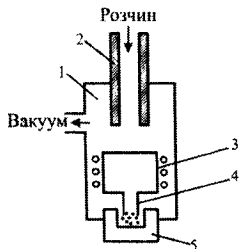


Рис 6.10. Схема установки для отримання нанопорошків за вакуумно-сублімаційною технологією:

- 1 – вакуумна камера; 2 – змішувач;*
- 3 – зона нагрівання; 4 – зона охолодження;*
- 5 – сміть для наночастинок*

Утворені кріогранули заповнюють ємність нагрівача, в якому здійснюється процес сублімації з них розчинника. У результаті отримують масу сферичних гранул, які складаються з розчиненої речовини.

Методом вакуумно-сублімаційної технології отримано в наностані широкий спектр матеріалів: ферити, оксиди, нітриди, карбіди, сполуки з високотемпературною надпровідністю тощо.

Для механічного диспергування використовують різні типи млинів:

– з низькою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується, за допомогою стиснення (шарові, стрижневі, відцентрові тощо);

– з середньою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується за допомогою стисненого удару (вібрацій, центрально-планетарні, магнітно-вихрові тощо);

– з високою швидкістю навантаження, що подрібнюють матеріал переважно вільним ударом (ударні, струменеві, дезінтегратори тощо).

Найбільш високонапруженими подрібнювальними апаратами є планетарні та диференційні планетарні млини, що можуть здійснювати термостатування, проводити подрібнення в різних середовищах і в широкому діапазоні температур (100...1000 К).

Механічне подрібнення або розлом проводиться у різних пристроях, а саме: у шарових, планетарних, вібраційних, вихрових, гігроскопічних, струменевих атриторах (рис. 6.11).

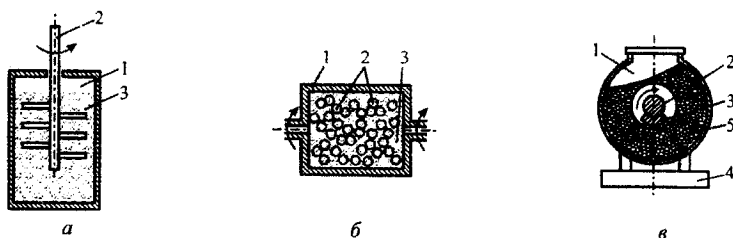


Рис. 6.11. Схема атриторного пристрою (а)

1 – розмелювальна ємність; 2 – вал мішалки; 3 – матеріал, що подрібнюється;

Схема кулькового млина (б):

1 – розмелювальна ємність; 2 – кульки; 3 – матеріал, що подрібнюється.

Схема вібраційного млина (в):

1 – корпус; 2 – вал з дебалансами; 3 – дебаланс; 4 – нерухома рама; 5 – матеріал, що розмелюють

Шаровий млин являє собою сталевий циліндричний барабан, всередині якого знаходяться розмельні тіла, сталеві або твердосплавні шари. У ході обертання млина розмельні тіла піднімаються по барабану в напрямку

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночасток та еволюція вільної наносистеми
обертання доти, доки сила тяжіння не перевершить суму всіх інших сил, що діють на тіло. Після досягнення критичної висоти розмельні тіла скочуються вниз і подрібнюють матеріал, стираючи його об поверхню барабана чи інших шарів, або, подрібнюючи матеріал ударами при падінні. Швидкість обертання млина, кількість розмельних тіл і їхня форма, маса матеріалу, завантаженого на подрібнення, тривалість і середовище розмелювання визначають інтенсивність і механізм розмелювання.

Одним з різновидів шарових млинів є атриторні пристрої (рис. 6.11, а). Розмельні тіла знаходяться в нерухомому барабані, всередині якого обертається вертикальна лопатоподібна мішалка з гребками, закріпленими під нахилом на лопатях. У результаті розлому отримують порошки з доволі рівномірним розподілом частинок за розмірами.

Схема шарового вібраційного млина наведена на рис.6.11, б. Дебаланси – неврівноважені маси валу – під час його обертання викликають кругові коливання корпусу млина з амплітудою 2–4 мм, траєкторія яких знаходиться в площині, перпендикулярній до осі вібратора. Розмельні тіла, подрібнений матеріал отримують часті імпульси від стінок корпусу, в результаті чого вони підскакують, співударяються, обертаються, ковзають по стінках млина і падають з великою швидкістю. Складний рух і велика кількість імпульсів, що сприймаються за одиницю часу, призводять до того, що на частинки подрібнюваного матеріалу діють у різних напрямках ударні та стискні зусилля. Велика кількість розмельних тіл в одиниці об'єму і висока частота вібрацій забезпечують інтенсивне подрібнення матеріалу, що обробляють.

Одним з різновидів шарового млина є гіроскопічні, в яких розмельний барабан обертається одночасно відносно як горизонтальної, так і вертикальної осі. Тіла, які розмелюються набувають складного руху, що викликає інтенсивне подрібнення матеріалу.

Для виробництва нанопорошків використовують також планетарні відцентрові млини, в яких вертикально розташовані барабани з подрібнюваним

матеріалом обертаються як вздовж власної поздовжньої осі, так і навколо осі, загальної для диска, на якому вони прикріплені. Напрямки обертання при цьому протилежні. Ці методи дають змогу тонко подрібнювати важкорозмельні матеріали набагато швидше, ніж у звичайних шарових, вихрових і вібраційних млинах.

Тонке подрібнення забезпечують струменеві млини, в яких матеріал подрібнюється струменем стисненого газу (повітря, азоту тощо) або перегрітої пари, що надходить у робочу камеру з сопел зі звуковою і навіть надзвуковою швидкістю. Всередині камери подрібнені частинки беруть участь у вихровому русі, багаторазово вдаряються, в результаті чого інтенсивно випаровуються.

У струменевих млинах подрібнюють метали, кераміку, полімери та різні їхні поєднання. Також розмелюють крихкі або спеціально окрихнені матеріали (наприклад, електролітичні осадки, губчасті метали). Вихідними матеріалами слугують крупнозернисті порошки, отримані раніше іншими методами.

Для попередження окиснення в робочих об'ємах струменевого млина може створюватись інертна атмосфера. Для ефективнішого подрібнення його здійснюють у рідких органічних середовищах: вуглеводнях, олійних кислотах тощо.

Технологічний цикл подрібнення може тривати від кількох годин до кількох діб залежно від потужності пристрою, природи матеріалу, що подрібнюється, необхідного рівня диспергування.

Наночастинки, отримані методами механічного подрібнення, мають різну форму – від рівноосних до лускоподібних або пластинчастих. Розмір порошку також залежить від умов синтезу і коливається від одиниці до сотень нанометрів.

Під час подрібнення суміші різних компонентів механічним способом прискорюється фізична взаємодія компонентів і можливе протікання у твердій фазі хімічних реакцій, які зазвичай спостерігаються тільки в розчинах або розплавах, тобто за високих температур проходить механічна активація.

Дія механічної активації визначається переважно зміною будови кристалічної ґратки реагенту і появою активних центрів, що є центрами хімічної реакції. Руйнування і тертя також можуть викликати короточасне збудження атомів у приповерхневому шарі речовини. Саме з короткоживучими станами пов'язані реакції, що проходять під час механічної обробки сумішей індивідуальних речовин. Методом механічної активації проводять не тільки синтез, але і розклад карбонатів і нітритів. Можливе також проведення відновлювальних реакцій, наприклад, відновлення оксидів з їх спільним подрібненням з кремнієм.

Зауважимо, що механічними методами складно отримати порошки з однаковим розміром частинок і заданої форми, при цьому також неможливо виготовляти особливо чисті матеріали, оскільки під час подрібнення матеріал забруднюється продуктами стирання тіл, які мелють, або робочих органів млинів.

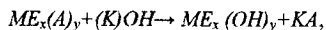
6.3. Загальна характеристика хімічних методів отримання металевих наночастинок

Синтез металевих наночастинок можливий за допомогою хімічного диспергування за допомогою хімічних, електрохімічних реакцій або спільно хімічним і фізичним перетворенням.

Хімічні реакції. Методами хімічного осадження отримують оксидні, металічні та металооксидні порошки, композиції на їх основі, ферити та солі (наприклад, $BaTiO_3$) з частинками різної форми, хімічного та фазового складу, дисперсністю, розподілом за розмірами. Матеріали, синтезовані цими методами, характеризуються високою хімічною однорідністю та реакційною здатністю.

Одним з хімічних методів є метод осадження гідроксидів металів з розчинів їхніх солей за допомогою осаджувачів. Використовують лужні розчини,

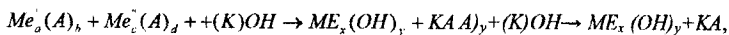
наприклад, NH_4OH , $NaOH$, KOH тощо. У загальному вигляді процес відповідає наступній реакції:



де A – аніони: NO_3 , Cl , SO_4^{2-} , K – катіони: Na^+ , NH_4^+ , K^+ ; x , y – коефіцієнти.

Регулюванням pH і температури розчину можна змінювати розмір, а також отримувати порошки сферичної, голкоподібної, лускоподібної форми за оптимальних умов осадження, які забезпечують великі швидкості кристалізації. Отриманий високодисперсний гідроксид у вигляді осаду промивають, висушують і, за необхідності, відновлюють.

Для осадження чи синтезу із складних гідрооксидних сполук металів осаджувач і змішаний розчин солей металів подають у реактор, одночасно постійно перемішуючи. Хімічна реакція відбувається за схемою



де A – аніони; Me' , Me – катіони різних металів та лугів, відповідно; a , b , c , d – коефіцієнти.

Отриманий порошок ретельно відмивають від розчинених аніонів, висушують, а потім піддають термічному розпаду і (або) відновленню. Осадження можна також здійснювати в емульсіях, що створюються розчинами, які не змішуються. При цьому наночастинки покриті шаром органічних молекул.

Для отримання наночастинок одного матеріалу, покритих шаром іншого, використовують метод гетерофазної взаємодії, під час якого катіони чи аніони твердої фази заміщують на іони навколишнього середовища. Наприклад, наночастинки CdS , покриті шаром PbS , отримують під час часткового заміщення іонів кадмію на іони свинцю.

У розчині ріст зародків має риси, характерні для процесів кристалізації реакцій термічного розкладання твердих речовин. Хімічне відновлення металів у розчинах включає етапи індукції, прискорення і загасання перетворення. Етап індукції пов'язаний із початковою стадією реакції хімічного відновлення,

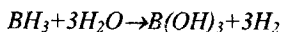
протягом якої формуються частинки розміром, більшим ніж 1 нм. Тривалість формування частинок нової фази залежить від природи і концентрації реагентів, їх співвідношення, температури синтезу, наявності каталітичних домішок, стабілізаторів. Поведінка частинки металу в розчині визначається різницею значень її рівноважного потенціалу E і окислювально-відновлювального потенціалу розчину E_r : $\Delta E = E - E_r$. Якщо $\Delta E \approx 0$, спостерігається стан нестійкої термодинамічної рівноваги; при $\Delta E > 0$ частинка росте; при $\Delta E < 0$ – розчиняється. Редокс-потенціал малих кластерів більш негативний, ніж у масивного металу. Стабільність кластерів зростає зі збільшенням у ньому кількості атомів і досягненні певного критичного розміру, характерного для даної природи атома.

Синтез НРЧ в реакціях відновлення. Газофазне відновлення воднем застосовують для отримання високодисперсних порошків тугоплавких металів. Зокрема, під час газофазного відновлення MoO_3 азотоводновою сумішшю при 1000...1500 К утворюється порошок НРЧ молібдену з середнім розміром частинок 40...77 нм. Ультрадисперсні (2...5 нм) порошки заліза синтезовані відновленням $Fe(CO)_5$ у водневій плазмі імпульсного розряду. Взаємодія порошків α - і γ - Fe_2O_3 з азотоводновою сумішшю протягом 10 год. при $T = 523$ К призводить до утворення високодисперсних порошків заліза. Нагрівання у водні протягом двох годин комплексу гідроксиду нікелю $[Ni_m(OH)_{2m-n} \cdot xH_2O]^{n+}$ ($m = 2, 13 \dots 7, 13$; $x = 0, 61 \dots 0, 9$; $n = 0, 68 \dots 1, 17$) з тетракремніевою кислотою за присутності натрійфторидної слюди призводить до формування частинок нікелю з середніми розмірами 5...10 нм (773 К) і 15...25 нм (973 К).

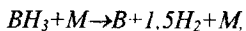
Утворення НРЧ металів та їхніх сполук у результаті хімічних реакцій у водних або неводних (бензол, діетиловий ефір, толуол тощо) розчинах вимагає певних зусиль. У водних розчинах відновник (гідразин, тетрагідроборати і боразотоводневі сполуки, гіпофосфіти, формальдегід тощо) присутній у певній концентрації і при заданому pH . Для протікання реакції відновлення в неводних

розчинах використовують агресивні щодо води відновники (наприклад, $NaBH_4$). На дисперсність утворених у результаті відновлення частинок впливають природа і концентрація відновника, температура і pH середовища. Зменшенню середнього розміру частинок порошків сприяють зниження концентрації реагентів, підвищення температури середовища, введення в розчин поверхнево-активних речовин або комплексоутворювачів. Для забезпечення високих швидкостей протікання реакцій і формування більшої кількості зародків нової фази необхідно, щоб різниця ΔE між редокс-потенціалами відновника і відновлюваного металу була значною. Дисперсні частинки металу розміром 10...15 нм формуються в середовищах, що перешкоджають коагуляції і росту частинок. Це досягається введенням захисних колоїдів або стабілізаторів (желатин, агар-агар, крохмаль, полівініловий спирт, високомолекулярні органічні кислоти, поверхнево-активні речовини катіонного типу тощо).

Більшість катіонів важких і перехідних металів (Cu^+ , Ag^+ , Au^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} тощо) відновлюються в будь-якому водному середовищі (кислому, нейтральному, лужному) тетрагідроборатами лужних металів MBH_4 . Відновлювальна активність їхніх розчинів зростає з підвищенням кислотності. Редокс-потенціал MBH_4 міняється від -1,24 В в лужному середовищі до -0,48 В у кислому. Відновлення іонів металів іоном BH_4^- відбувається через утворення активних комплексів з містковими зв'язками $M \cdots H \cdots B$ і наступним перенесенням атома водню, розривом місткового зв'язку, окислювально-відновною реакцією і розривом $M-H$ -зв'язку. Утворений при цьому боран BH_3 гідролізується:



або каталітично розкладається на поверхні частинок металу до елементарного бору:



який осаджується і як домішка може знаходитися в металах.

Сферичні НРЧ діаметром 5...20 нм таких металів як нікель, кобальт, паладій, платина та ін. отримують при високих pH і $T = 277...278$ К, енергійно перемішуючи водні розчини гідридів цих металів з двократним надлишком $NaBH_4$. Порошки Ni і Co містять до 28...37% (ат.) бору і є аморфними, а порошки Pd і Pt – кристалічними. Реакцією хімічного відновлення $NaBH_4$ у водних розчинах отримують також високодисперсні порошки багатьох важких металів, подвійних і потрійних сплавів. Регулювання розмірів частинок досягається введенням у розчини полівінілового спирту, N - і S -вмісних поверхнево-активних речовин, використанням поряд із $NaBH_4$ цитрату натрію ($Na_3C_6H_5O_7$) і піридину. Цитрат-іони, сорбуючись на поверхні НРЧ і створюючи негативний заряд, перешкоджають агрегації частинок, а молекули піридину витісняють цитрат-іони, знижують ефективний негативний заряд колоїдної частинки, сприяючи коагуляції.

НРЧ сплавів $Co(B)$, $Ni(B)$, $Fe(B)$ отримують відновленням відповідних солей реагентів боразотоводневих сполук (діалкіланіноборани, гідразинборан тощо). Склад, розмір частинок та вміст у них іонів бору регулюється концентрацією відновника, pH води, температурою.

Порошки і золі металів і подвійних сплавів $(Co/X)P$, $(Ni/X)P$, де $X = Cu, Fe, Re, W, Mo, Mn, V, Cr$, за *пірофосфатним методом* синтезують у лужному і кислотному середовищах при 323...368 К за присутності стабілізаторів. Вміст фосфору в осадженому металі зростає зі збільшенням кислотності і в залежності від природи металу може сягати 25% (мол.). Швидкість відновлення залежить від pH середовища, концентрації відновника, температури і зростає з їхнім збільшенням.

Хімічно чисті високодисперсні порошки шляхетних і перехідних металів отримують відновленням *азотоводневими сполуками* (гідразин та його похідні, гідроксиламін тощо) в слабкокислих або лужних розчинах за присутності стабілізуючих поверхнево-активних речовин, поліорганічних спиртів тощо. При цьому швидкість реакцій зростає зі збільшенням лужності розчину та концентрації компонентів. З відповідних сполук металів під час відновлення

гідразином водних та водноспиртових розчинів, що містять поверхнево-активні речовини, полівініловий спирт, отримано такі, наприклад, високодисперсні колоїди, як *Pt* (~30нм), *Pd* (~30 нм), *Cu* (~20 нм), *Ag* (2...5 нм). Для отримання НРЧ металів платинової групи, міді, срібла, золота використовують також формальдегід, гідрохінон, ментол, *n*-амінофенол, спирти, цитрати. Під час відновлення H_2PtCl_4 , $AgNO_3$, $KAuCl_4$ формуються НРЧ з вузьким розподілом за розмірами *Pt* (1,5...9 нм), *Ag* (40...60 нм), *Au* (10...20 нм). В ході послідовного відновлення деаерованих водних розчинів H_2PdCl_4 і $CuCl_2$ синтезують біметалеві НРЧ типу ядро(*Pd*)-оболонка(*Cu*) з вузькою дисперсністю і середніми діаметрами 2,0(1,5), 3,5(2,5), 14(7,5) нм. Аналогічно формують частинки (*Au*)*Pd*, (*Pd*)*Pt*, (*Au*)*Pt*. Залежно від режиму проведення реакції відбувається утворення НРЧ, що являють собою суміш як металічних фаз, так і структур типу ядро-оболонка.

Гібридне диспергування зумовлене збільшенням крихкості та самоподрібненням металів або їхніх оксидів під зворотним впливом водню. Так, взаємодія водню при $T=400...1500$ К з металічною фазою, відповідно до рівняння $M+H_2 \rightarrow MH_x+Q$ ($30...80$ кДж·моль⁻¹ H_2), призводить до утворення гібридної фази, внаслідок чого відбувається локальне збільшення (на 20...25%) об'єму твердої фази і виникають напруження в кілька десятків мегапаскалів. В результаті цього відбувається розбризування мікрочастинок і утворення порошків НРЧ.

Метод газофазних хімічних реакцій ґрунтується на синтезі наноматеріалів у ході хімічної взаємодії, що протікає в атмосфері пари легколетких сполук, і може бути розділений на реакції розпаду, що протікають з участю одного, $A=B+C$, або двох і більше хімічних сполук, $A+B=C+D$.

Умовою першого типу хімічних реакцій є присутність хімічної сполуки, що містить всі елементи кінцевого продукту, який зустрічається нечасто. Тому другий тип газофазних реакцій є більш поширеним.

Для проведення газофазної хімічної реакції вихідні речовини повинні бути легколеткими. Як вихідні сполуки використовують галогеніди, особливо хлориди,

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночасток та еволюція вільної наносистеми металів; оксихлориди металів MO_nCl_m , алкоксиди $M(OR)_n$, алкільні сполуки $M(R)_n$, а також пари металів тощо.

Властивості наноматеріалів під час синтезу визначаються типом реакційної камери (реактора), методом нагрівання, температурним градієнтом у системі, температурою реакційної газової суміші, методом її введення в реакційну камеру і рядом інших факторів. У залежності від умов реакції (температури, швидкості подачі реагентів, умов конденсації) продукт реакції може мати вигляд плівки, дрібних пластинок, ниткоподібних кристалів, аморфного осаду або нанопорошків.

Під час взаємодії $SiCl_4$ і SiH_4 з вуглецевмісним газом утворюється SiC , а азотвмісним – Si_3N_4 . Проведення газофазних хімічних реакцій в пристроях із зовнішнім нагріванням реакційної зони наведено на рис. 6.12.

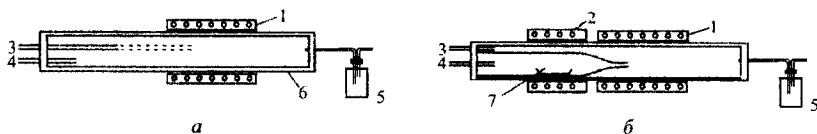


Рис. 6.12. Схема пристрою для отримання нанопорошків із зовнішнім нагріванням реакційної зони:

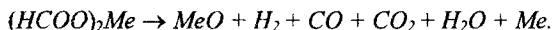
а (б) – у випадку введення газоподібних (використання твердих) вихідних речовин; 1 – основна пічка; 2 – допоміжна пічка; 3, 4 – вхід реакційного газу; 5 – охолоджувач та збірник нанопорошку; 6 – реакційна труба (кварц, кераміка, глинозем); 7 – вихідна тверда речовина

Нагрівання реакційної зони здійснюється пічкою 1. Піч 2 слугує для підігрівання вихідної речовини 7 за необхідності його випаровування безпосередньо в реакційній камері (рис.6.12, б). Газоподібні продукти реакції потрапляють у ємність 5, де відбувається їхнє охолодження і конденсація.

Нанопорошки можна виготовляти за допомогою *термічної дисоціації* чи *піролізу*. Як вихідні реагенти використовують солі низькомолекулярних органічних кислот: формиати, оксалати, ацетати металів, а також карбонати та карбоніли металів. Дисоціація проводиться в температурному інтервалі 200–

400 °С. Для ініціювання процесу використовують теплову енергію, іонізуюче випромінювання, потік плазми, потік електронів тощо.

Реакцію піролізу можна записати так:



Реакція відновлення оксидів металів газами CO і H_2 , що виділяються під час піролізу, розглядається як вторинна. За цієї схемою розкладаються форміати Cu і Zn .

У разі одержання Mn , Fe , Co , Ni , Zn , Ca на першому етапі відбувається розкладання форміату:

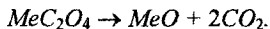


Накопичення продуктів цієї реакції стимулює розвиток вторинних процесів окиснення. Під час піролізу форміатів Ni переважає вихід вільного металу, а форміатів Mn і Fe – оксидів металів. Форміат кобальту займає проміжне положення: утворюється 50–60 % CoO і 40–50 % Co .

Схему розкладання оксалатів можна записати у вигляді:

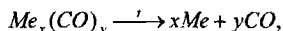


своєю чергою, оксалати Co , Ni , Cu і Zn дисоціюють за рівнянням:



Методом піролізу оксалатів, форміатів та інших солей одержують порошки з розміром частинок приблизно 100 нм.

Термічною дисоціацією карбонілів, яка відбувається відповідно до реакції



можна одержати нанопорошки Ni , Mo , Fe , Cr , W . Також карбонільним способом синтезують поліметалеві плівки з наноструктурою. Процес полягає в термічній дисоціації суміші карбонілів металів на нагрітій підкладці. Реакція проводиться при температурах до 500 °С, розмір кристалітів у плівці приблизно 20 нм.

Для одержання порошків складних сполук доцільно використовувати як вихідні матеріали подвійні солі, комплексні сполуки, органічні речовини або тверді розчини, в яких співвідношення компонентів найближче до сполуки, яка синтезується.

Нанопорошки *AlN* синтезують, розкладаючи в аміаку поліамід алюмінію при 630 °С. Борида перехідних металів одержують розкладанням боргідридів при 330...430 °С. Розкладаючи полімери типу поліборазолу та полівінілборазолу, одержують *BC₄* і *BN*. Порошкові композиції *WC-Co* з розмірами частинок 20...40 нм одержують у результаті розкладання суміші вольфрамату триетилтіамінкобальту та вольфрамової кислоти або метавольфрамату амонію та хлористого кобальту.

Останнім часом розвиваються методи одержання наноматеріалів на основі *окиснення* вихідних речовин.

Одержання нанодисперсної сажі – аморфного вуглецю – здійснюють методом низькотемпературного горіння вуглеводнів. Процес проводиться в двосекційному реакторі. У першій секції, температура якої 423...773 К, проводиться попереднє нагрівання. У другій секції при температурах 1073...1173 К здійснюється запалювання та контрольоване горіння, в результаті якого утворюється сажа, розмір частинок якої приблизно 100 нм.

Для одержання матеріалу з частинками оксидів та залишками металу застосовують окиснення металу чи сплавів газами з розплати металу. Метод дає змогу одержувати композиційні матеріали, аналогічно можна синтезувати також керамічні матеріали.

Одержання наноматеріалів електрохімічними методами. Метод *електроосадження* полягає у пропусканні постійного струму через водні розчини солей під час осаження з них металічного порошку.

Катод і анод, що мають, як правило, форму пластини, занурюють у спеціально підібраний електроліт. Чистота кінцевого продукту забезпечується

виготовленням анода з того самого металу, що й осаджуваний. Однак це не завжди можливо, тому, наприклад під час виробництва мідного порошку застосовують алюмінієвий анод, а для одержання залізного порошку – анод з молібденового або хромонікелевого сплаву.

Під час електролізу поблизу катода й анода відбувається електролітична реакція, і на катоді виділяється порошок. Для одержання порошку необхідної зернистості та рівномірного складу осад з катода періодично видаляється. Для забезпечення незмінного складу електроліту здійснюють примусову циркуляцію електроліту у ванні.

Метали, які осаджуються на катоді, залежно від умов процесу можна одержати у вигляді порошку, губки чи дендритів, які легко подрібнити механічною дією.

Хімічні та фізичні перетворення з застосуванням лазерів. Розкладання пари сполук металів може здійснюватися під дією лазерного випромінювання, в результаті чого відбувається хімічна реакція. Розмір частинок залежить від тиску в реакційній камері та інтенсивності випромінювання лазера. Перспективним є використання лазера з перестроюванням за частотою монохроматичного випромінювання. Його можна налаштувати на власну частоту хімічних зв'язків речовин, що беруть участь у реакції. Суміш SiH_4 і NH_3 забезпечує одержання нітриду кремнію з розміром частинок 10...20 нм. Синтезовані наночастинки Me_mC_n ($Me - Ti, Zr, Hf, V$) з відношенням $H:C$ приблизно 1,5:2,0.

Синтез нанопорошків карбідів, оксидів і нітридів можливий за допомогою імпульсного лазерного нагрівання металів у розрідженій атмосфері метану (для карбідів), кисню (для оксидів) азоту й аміаку (для нітридів). Випаровуючи кілька металів, можна створити суміші нанопорошків оксидів різних металів, оксидно-нітридні або карбідно-оксидні суміші.

У результаті дії χ – та γ – випромінювання одержують порошки бездефектних частинок металів міді та срібла.

Способи пасивації наноматеріалів. Наноматеріали характеризуються високою реакційною здатністю, тому для збереження їхньої структури та розміру речовини необхідно на поверхні частинок створити захисну плівку – здійснити пасивацію.

Нанесення захисних покриттів проводиться за допомогою таких процесів, як фізична та хімічна адсорбція, реакції осадження, механіко-хімічна дія.

Захисні покриття. Захист металевих нанопорошків найчастіше проводять оксидуванням їхньої поверхні. При цьому речовину обробляють потоками інертних газів або азотом. У будь-якому газі, навіть дуже чистому, містяться малі домішки кисню, що зумовлюють утворення оксиду. Однак у цьому разі нейтральне навколишнє середовище та низька концентрація окиснювача уповільнюють реакцію, неначе дозуючи процес. У результаті вдається створити захисне покриття завтовшки кілька нанометрів та зберегти металеву основу матеріалу.

Для пасивації нанопорошків використовують оксид вуглецю, який характеризується сильною поверхневою адсорбцією. Цей процесу здійснюється подавання суміші аргону з оксидом вуглецю. Пасивацію можливо проводити змішування нанопорошків з подрібненим сухим льодом (CO_2). Зазначимо, що методи пасивації за допомогою адсорбції газів на поверхні наночастинок розраховані на короткий термін через випаровування або розкладання молекул пасиватора.

Відпал у надчистому водні за температур до 700 °C є одним із можливих способів пасивації металу. За цих умов спостерігається істотне зниження активності нанопорошків щодо кисню, при цьому форма та розміри частинок не змінюються.

Для захисних покриттів одними з найперспективніших матеріалів вважаються водорозчинні полімери. Наприклад, використання полівінілпіролідону дає змогу компенсувати хімічну активність наночастинок, захистити їх від небажаної взаємодії з водою, створити тимчасову технологічну

зв'язку у формувальній масі. Однак найціннішим є те, що цей водорозчинний полімер на стадії спікання легко усувається з поверхні наноматеріалу без забруднення кінцевого продукту.

Мікрокапсулювання – одержання мікрочастинок речовини в захисних оболонках із плівкотвірних матеріалів. Наночастинки утворюють ядро мікрокапсули. Оболонка відділяє частинки одна від однієї та від навколишнього середовища, а також виконує функції стабілізуючого агента. Для створення оболонки зазвичай використовуються різні природні та синтетичні полімери, які у той чи інший спосіб осаджуються на поверхні наночастинок.

Процес мікрокапсулювання проводять шляхом осадження за допомогою речовини, яка не розчиняє наночастинки, упарювання розчинника, екструзії (під час проціджування речовини, яку капсулюють, через плівкотвірний матеріал відбувається обволікування частинок оболонкою), напилювання, конденсації та поліконденсації, полімеризації. Набуло поширення мікрокапсулювання методом розділення фаз на основі різних варіантів механізму плівкоутворення з розчинів.

Зазвичай форма мікрокапсул повторює обриси наночастинок. Товщина оболонки визначається методом та умовами мікрокапсулювання. Процес формування оболонки на наноматеріалі визначається поверхневими властивостями взаємодіючих речовин, до яких належать: змочування на межі розділу фаз, хімічна взаємодія, адгезія. Вибираючи відповідні матеріали та умови процесу, можна регулювати склад, структуру та властивості поверхневої плівки.

Для підвищення стійкості дисперсних систем під час мікрокапсулювання можна використовувати поверхнево-активні речовини. Вони змінюють властивості поверхні наночастинок, зменшують їхню поверхневу енергію та ступінь нерівноважності процесів взаємодії з довкіллям. Все це захищає нанопорошок від небажаних реакцій та уповільнює подальший ріст частинок.

Механіко-хімічна пасивація. В основі цього виду пасивації лежить реалізація різних видів механіко-хімічних реакцій, які супроводжують механічну обробку твердого тіла та виготовлення порошку. У цьому разі під час подрібнення чи сколювання завдяки активності “свіжої” поверхні відбувається прикріплення мономера чи полімеру до поверхні частинки.

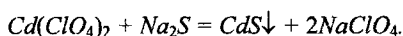
Для розмелювання можна використовувати металеві кулі з нержавіючої сталі, мідного та залізного прокату. Одержані при цьому мікропорошки мають розмір приблизно 3–30 нм. Використовуючи залізо, матеріалу можна надати магнітні властивості.

Можлива також механіко-хімічна пасивація в системі оксид – метал. Так, під час розмелювання двооксиду титану діаметром 30 нм різними металевими кульками на його поверхні фіксуються наночастинки металу розміром 2–3 нм.

6.4. Синтез напівпровідникових нанорозмірних матеріалів

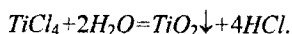
Синтез напівпровідникових наночастинок у колоїдних розчинах. Напівпровідникові наночастинки отримують методом хімічного синтезу в гомогенних розчинах, у міцелах, везикулах і шарах Ленгмюра–Блоджетт, у полімерах, у стеклах, у цеолітах і в β -циклодекстрині.

Найпростішим методом отримання напівпровідникових наночастинок є синтез із вихідних реагентів у розчині з перериванням реакції в певний момент часу. Наночастинки сульфідів металів синтезують під час реакції водорозчинної солі металу і H_2S або Na_2S за присутності відповідного стабілізатора, такого як метафосфат натрію. Наприклад, наночастинки CdS можна синтезувати шляхом змішування розчинів $Cd(ClO_4)_2$ і Na_2S :



Ріст наночастинок CdS у процесі реакції переривають стрибкоподібним збільшенням рН розчину.

Колоїдні частинки оксидів металів можна отримати гідролізом відповідних солей. Наприклад, наночастинки TiO_2 легко утворюються під час гідролізу тетрахлориду титану



На жаль, більшість колоїдних розчинів наночастинок мають незначну стабільність до коагуляції та велику дисперсію розмірів. Уникнути коагуляції можна шляхом пасивації поверхні наночастинок, використовуючи для цього гідроксильні іони, аміни або амоній. Іншим способом стабілізації колоїдних розчинів напівпровідникових наночастинок є покриття їхньої поверхні поліфосфатами або тіолами. У результаті можна отримати стабільний колоїдний розчин, виділити з нього наночастинки у вигляді порошку.

Розглянуті вище методи синтезу наночастинок здебільшого призводять до їх негомогенного розподілу за розмірами. Зменшення ширини такого розподілу можна досягти контролем процедури синтезу, а також, використанням рідинної хроматографії високого тиску та капілярного електрофорезу. В останньому методі розділення наночастинок досягається завдяки тому, що відношення заряд/розмір для наночастинок різних розмірів різне.

Мілкі монодисперсні кластери напівпровідників можна отримати, синтезуючи їх всередині порожнин цеолітів. Наприклад, кластери Cd_4S_4 успішно синтезуються всередині цеоліту Y.

Напівпровідникові наночастинки більших фіксованих розмірів можна синтезувати, приєднуючи додаткові молекули до вихідного кластера невеликого розміру, стабілізованого в колоїдному розчині органічними лігандами. При цьому розмір CdS -кластерів, покритих тіофенолят-іонами, можна збільшити додаванням до розчину додаткового сульфіду металу. Як виявилось, подібну полімеризацію неорганічних сполук можна використати для синтезу крупних кластерів напівпровідників строго фіксованих розмірів на основі дрібних частинок. На базі кластерів $[Cd_{10}S_4(SC_6H_5)_6]^{4-}$ пірамідальної форми, що містять 30 атомів кадмію і

Розділ 6. Технологія отримання ізолюваних наночасток та еволюція вільної наносистеми
 сірки, вдалося отримати кластери $[Cd_{20}S_{13}(SC_6H_5)_{22}]^{8-}$, що містять 55 атомів кадмію і сірки. Додавання п'яти додаткових іонів сульфідів призводить до злиття двох малих кластерів в один більшого розміру. Процес утворення великого кластера з двох малих наведений на рис. 6.13.



Рис. 6.13. Схема злиття малих кластерів у великий

Пірамідальна структура кластерів $[Cd_{20}S_{13}(SC_6H_5)_{22}]^{8-}$ підтверджена даними рентгеноструктурного аналізу. У випадку подальшого додавання іонів сульфідів вдалося отримати тетраедричні кластери, що складаються з 82 атомів кадмію та сірки, $Cd_{32}S_{14}(SC_6H_5)_{36}$.

Найчастіше припускається, що наночастинки, до складу яких входить кілька сотень атомів, мають сферичну або еліпсоїдну форму. Проте недавні дослідження показали, що наночастинки часто мають чіткі грані, а їхня форма аналогічна до форми макроскопічних кристалів.

Контроль форми і розмірів наночастинок здійснюється методами електронної мікроскопії. Для грубої оцінки розмірів наночастинок можна користуватися також оптичними спектрами колоїдних розчинів. Ці оцінки ґрунтуються на залежності положення смуги екситонного збудження наночастинок від їхніх розмірів.

Диспергування макроскопічних частинок у розчинах. Напівпровідникові частинки можна отримати шляхом ультразвукової обробки колоїдних розчинів крупних частинок напівпровідників. Таким способом одержані наночастинки MoS_2 , WS_2 , PbI_2 , $\alpha-Fe_2O_3$.

Наночастинки шаруватих напівпровідників MoS_2 і WS_2 утворюються також у результаті простого розчинення крупних частинок напівпровідників у відповідному розчиннику. Шаруваті напівпровідники типу MoS_2 характеризуються слабкою ван-дер-ваальсівською взаємодією між окремими

шарами $S-Mo-S$. У процесі розчинення молекули розчинника проникають між шаром напівпровідника і руйнують крупні частинки. Для шаруватого напівпровідника MoS_2 процес руйнування може продовжуватися аж до утворення двошарової частинки. Подальшого розширення напівпровідника не відбувається внаслідок того, що утворення одношарових частинок супроводжується значним ростом вільної енергії системи.

У шаруватих напівпровідниках типу PbI_2 спостерігається дископодібна форма нанокристалів з дискретними “магічними” розмірами диска. Припускається, що для цих напівпровідників стійка наночастинка мінімального розміру являє собою найменший кристаліт, що зберігає гексагональну симетрію макроскопічного кристала. Такий кристаліт складається з двох шарів йоду по сім атомів і двох шарів свинцю. Більші за розміром стійкі наночастинки отримують із цієї “затравки” додаванням (шар за шаром) по периметру додаткових оболонок йодиду. Аналогічна структура припускається і для частинок MoS_2 .

Синтез наночастинок змішаного складу. Висока швидкість рекомбінації генерованих світлом електронів і дірок є перешкодою практичного використання напівпровідникових наночастинок у фотокаталізі. Цікавими у цьому плані є напівпровідникові нанокристалічні гетероструктури, що складаються з напівпровідників із різною будовою електронних рівнів. Це дає змогу досягти більших величин квантового виходу розділення зарядів. До таких гетероструктур належать наночастинки, схематично зображені на рис. 6.14.

Структури, аналогічні до зображеної на рис.6.14, а, відомі для CdS/TiO_2 , CdS/ZnO , CdS/AgJ і CdS/HgS , Cd_3P_2/TiO_2 і Cd_3P_2/ZnO , AgJ/Ag_2S . Для CdS/TiO_2 під час фотозбудження в смугу поглинання CdS відбувається перехід електрона від CdS до TiO_2 , тоді як дірка залишається в CdS . Подібні структури цікаві також і як нанорозмірні випрямні пристрої для молекулярної електроніки.

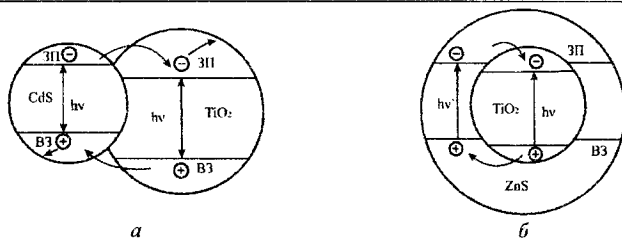


Рис. 6.14. Схематичне зображення гетеронаночастинок різної будови:
а, б – див. текст; ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона

Утворення гетероструктур типу “ядро–оболонка” (рис.6.14, б) було продемонстроване на прикладі наночастинок $CdSe/ZnS$ і $ZnS/CdSe$. Такі наночастинки отримують контрольованим осадженням молекул напівпровідника одного типу (оболонка) на попередньо синтезовані наночастинки другого типу (ядро). Синтез оболонки здійснюють у колоїдному розчині методами, аналогічними до розглянутих вище методів синтезу однокомпонентних наночастинок. Кристалічні оболонки на нанокристалічному ядрі ростуть, незважаючи на те, що сталі ґратки в $CdSe$ і в ZnS відрізняються на 13%.

Синтезовані також наночастинки типу “ядро–оболонка”: HgS/CdS , ZnS/ZnO і $ZnO/ZnSe$, TiO_2/SiO_2 і TiO_2/SnO_2 , TiO_2/ZnO . Подібні гетеронаночастинки можуть, своєю чергою, вкриватися шаром ще одного напівпровідника.

Отримання наноструктурованих плівок напівпровідників. Тонкі плівки напівпровідникових наночастинок синтезують методами осадження попередньо синтезованих наночастинок з колоїдних розчинів на підкладки, прямого осадження молекул напівпровідника на підкладку та окиснювального гідролізу відповідних солей металів на аноді. Товщина плівок становить здебільшого 0,1...1 мкм. Методом осадження наночастинок отримано плівки SnO_2 , ZnO , TiO_2 і WO_3 . Пряме осадження молекул напівпровідника на підкладку використовують для отримання плівок наночастинок напівпровідників на основі елементів II–VI груп Періодичної системи.

Окиснювальний гідроліз $TiCl_3$ для $pH=2,3$ і потенціалу платинового анода 0 В щодо насиченого каломельного електрода призводить до утворення на поверхні анода наночастинок із середнім діаметром 1–2 нм.

Методом сумісного осадження можна виготовити наноструктуровані плівки, що містять наночастинки різних напівпровідників. Схематичний вигляд такої плівки, нанесеної на оптично прозорий електрод, показано на рис.6.15.

Інший метод отримання таких плівок полягає у змочуванні пластини з нанесеною на її поверхню плівкою наночастинок одного типу розчином, що містить іони сульфідів. У такий спосіб синтезовані плівки, що містять наночастинки ZnO і CdS .

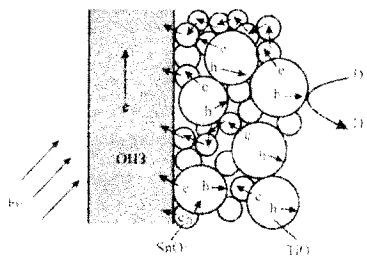


Рис. 6.15. Схеми процесу фотостимульованого розділення зарядів у наноструктурованій плівці, що складається з наночастинок TiO_2 і SnO_2 , адсорбованих на оптично прозорий електрод (ОПЗ); (e – електрон, h – дірка)

Біологічні підходи до одержання нанорозмірних матеріалів.

Наноматеріали можуть вироблятися в біологічних системах. Багато живих організмів, наприклад, деякі бактерії, найпростіші і навіть ссавці виробляють мінеральні речовини у вигляді частинок або якихось інших структур у нанометровому діапазоні розмірів.

Біологічні наноматеріали відрізняються від одержаних іншими методами. Це зумовлено тим, що їхні властивості вироблялись впродовж тривалого часу. Як наслідок, під час життєдіяльності включаються механізми тонкого біологічного контролю, що призводить до продукування наноматеріалів із чіткою

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночасток та еволюція вільної наносистеми
визначеними характеристиками. Це забезпечує високий рівень стабільності їхніх властивостей порівняно з синтетичними наноматеріалами.

Живі організми можуть використовуватися як пряме джерело наноматеріалів, причому їхні властивості можна змінити, варіюючи біологічні умови синтезу.

Наноматеріали, одержані біологічними методами, можуть використовуватися в декількох напрямках, насамперед як вихідні речовини для деяких традиційних методів синтезу та обробки наноматеріалів, а також у деяких технологічних процесах. Вони можуть стати також свого роду зразком, еталоном для виробництва нанорозмірних середовищ іншими методами. Такий підхід є основою концепції, яку визначають як *біомімікрію* чи *біомодельовання*. Насамкінець, біоматеріали можуть розглядатися як наукові моделі для розуміння поведінки наноматеріалів загалом.

Наноматеріали, як відомо, можна зараз одержати з таких біологічних об'єктів:

- феритинів і зв'язаних із ними білків, що містять залізо;
- магнетотактичних бактерій;
- псевдозубів деяких молюсків;
- мікроорганізмів, які добувають деякі метали з природних сполук.

Феритини – це клас білків, який дає змогу живим організмам синтезувати частинки гідроксидів та оксифосфатів заліза, біологічні функції яких пов'язані зі зберіганням та транспортуванням заліза, а також знешкодженням токсикації (отруєння) організму цим металом. Феритини були виявлені в багатьох типах живих організмів, від бактерій до людини. Вони є залізовмісними білками печінки, селезінки, кісткового мозку тощо.

У молекулі феритину комірки самоорганізуються, формуючи структуру з каналами, які дають змогу іонам заліза проникати всередину чи виходити назовні. Комірку (або раковину) феритинового білка можна розглядати як

реакційну посудину, в межах якої синтезуються крихітні частинки нових матеріалів.

У ссавців молекули феритину містять частинку мінералу ферогідриту. У феритині бактерій склад комірки може бути ближчим до фосфату тривалентного заліза.

Одержати біологічні наноматеріали можна, видаливши феритин із раковини, з подальшим синтезом у ній інших сполук за відповідних хімічних умов.

Після видалення феритину ядро за певних умов можна заповнити магнетитом. Одержаний матеріал, названий *магнетоферитином*, має специфічні магнітні властивості. Якщо ядро заповнити сульфідом кадмію, виникає можливість одержання нанорозмірних напівпровідників.

Одержання наночастинок металів також можливе за допомогою мікроорганізмів, які сприяли утворенню залізо-марганцевих конкрецій на дні океанів. Встановлено, що біохімічні процеси за участі макроорганізмів іноді відбуваються настільки швидко, що абсолютно реальним є їхнє практичне використання.

Відома технологія *бактеріального вилуджування*, коли деякі бактерії вибірково добувають певний елемент із природних або інших матеріалів. На сьогодні для багатьох металів уже підібрані мікроорганізми, здатні їх поглинати.

Мікроорганізми використовуються для бактеріального вилуджування міді з сульфідних матеріалів, бактеріального вилуджування урану з руд, відокремлення домішок миш'яку від концентратів олова та золота. В деяких країнах до 5% міді, велику кількість урану та цинку одержують мікробіологічними методами.

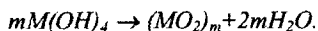
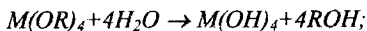
Мікробіологічні процеси можуть стати основою технології добування марганцю, свинцю, вісмуту, германію з бідних карбонатних руд. Перспективним є добування тонко вкрапленого золота з концентрату

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночастинок та еволюція вільної наносистеми арсенопіриту за допомогою мікроорганізмів. Відповідно до цього методу складне для окиснення золото утворює сполуки під впливом деяких бактерій, за рахунок чого видобувається з руд.

Теоретично можливими є процеси одержання нікелю, молібдену, титану, талію. Вважається, що за певних умов мікроорганізми можна використовувати під час переробки бідних руд, відвалів, “хвостів” збагачувальних фабрик, шлаків.

6.5. Золь-гель процеси отримання наноструктурних композитів

До екологічно оптимальних методів отримання наноконпозиційних матеріалів належить *золь-гель-метод* (sol-gel або spire-on-glass process). У випадку використання в якості вихідних речовин сполук, що не вносять домішок у склад кінцевого продукту, метод дозволяє виключити стадії промивання. В цьому випадку золь-гель-метод складається з таких етапів: приготування розчину → утворення гелю → сушіння → термообробка. У більшості випадків вихідними речовинами для цього є алкооксиди металів. Реакцію здійснюють у середовищі органічних розчинників, а вода служить реагентом, після додавання якої відбувається гідроліз $M(OR)_n$ ($M=Si, Ti, Zr, VO, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W$, а також лантаніди, $R=Et, Met$) з наступною конденсацією утворених сполук, яка призводить до утворення гелю. Кислотний гідроліз (для алкооксидів з $n=4$) з наступною конденсацією можна подати формальними схемами :



Реальний процес відбувається за складним механізмом, а під час гідролізу алкоколятів у якості проміжних форм можуть утворюватися оксоалкоколяти металів $M_n(OR)_m$. При цьому суттєве значення мають оптимізація умов процесу, використання каталізаторів, алкококсигрупи і наявність інших лігандів. У

випадку алкооксидів змішаного типу - ступінь асоціації алкооксидів (наприклад, для $[Ti(OEt)_4]_n$, $n=2,3$), формування в процесі гідролізу оксо- або алкооксокластерних структур (типу $Ti_{18}O_{22}(OBu)_{26}(acac)_2$).

Реакційна здатність алкооксидів чотиривалентних металів $M(OR)_4$ збільшується в ряді: $Si(OR)_4 \ll Sn(OR)_4$, а $Ti(OR)_4 < Ce(OR)_4$. В цьому самому ряді зростають іонний радіус центрального атома (відповідно 0,04; 0,06; 0,087 і 0,102 нм) та координаційне число (4, 6, 7, 8), а також ступінь ненасиченості – різниця між координаційними числами і валентністю (0, 2, 3 і 4). Однак першорядне значення має співвідношення $\gamma = H_2O/M(OR)_4$. Зокрема, у випадку $VO(O-n-Pr)_3$ однорідний прозорий гель з алкоксидною полімерною плівкою в *n*-пропанолі досягається, якщо $n = 3$. Якщо $n > 100$, гель, що формується, має іншу структуру, нездатну формувати сполуки включення. Золь-гель-процес включає в себе полімеризацію гель-прекурсора (хімічно контрольовану конденсацію), найчастіше тетраметоксисилану або тетраетоксисилану, які формують силікагелеву структуру (“господар” навколо допанта – “гостя”, який неначе знаходиться у специфічній клітці-пастці).

Оксополімери, що синтезуються методом золь-гель синтезу, мають ультратонку сітку з розміром пор 1...10 нм, що нагадує цеоліти. Їх питома поверхня, залежно від умов синтезу, становить 130...1260 м²/г. Роль наповнювача можуть також виконувати сполуки, до яких входять лабільні ванільна, метакрилатна та інші групи. Режим стадії сушіння, під час якого відбувається усунення летких компонентів, визначає текстуру продукту: під час тривалого сушіння на повітрі внаслідок зростання частинок гелю можливе утворення грубодисперсних ксерогелів.

У процесі реалізації методу гель-золь-синтезу також використовують такі полімери, як полі(*n*-бутакрилат), поліфосфазен тощо. Мікроструктура нанокompозитів формується при цьому за рахунок утворення слабких ван-дер-вальсових, водневих зв'язків або гідрофільно-гідрофобних взаємодій.

Між неорганічними і полімерними ланцюгами відбувається взаємодія, зшивання полі-(сфірсульфонових) (PES) ланцюгів алкоксилановими містками і формування наночастинки в результаті конденсації алкоксисилану з цими містковими групами (рис. 6.16).

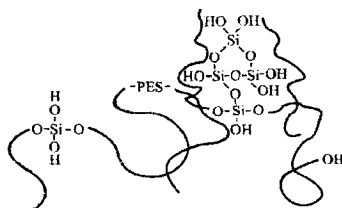


Рис. 6.16. Схема блокування наночастинок містковими групами

Хімічна взаємодія між полімерними органічними і неорганічними компонентами з утворенням ковалентного зв'язку спостерігалась і в ході золь-гель-процесу в системах співполімер-тіолу з малеїновим ангідридом – тетраетоксисиланом в присутності зв'язуючого агента – (3-амінопропіл)триетоксисилану. Утворюються частинки з розмірами меншими, ніж 20 нм.

Золі – термодинамічно нестабільні системи з високою вільною поверхневою енергією і можуть існувати лише за присутності стабілізуючих колоїдів. Одним із ефективних шляхів їх стабілізації є електростатичний, керований величиною pH системи. У випадку порушення стабілізації висококонцентрованих золів відбувається неконтрольована агломерація частинок. Тому в золь-гель-процесі відбувається строга стабілізація НРЧ або їхніх прекурсорів за рахунок зв'язування поверхні золю спеціальними молекулами – мономерами. Так, карбонові кислоти міцно зв'язуються з поверхнею частинок SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 і Al_2O_3 , тоді як аміни можуть специфічно адсорбуватися в металочастинках Pd або Au . Якщо ж використовувати біфункціональні молекули, до яких входить крім, наприклад, силанової або $Zr-OR$ груп, що гідролізуються, ще й подвійний зв'язок, то після контрольованого гідролізу можна отримати частинки ZrO_2 розмірами 2 нм.

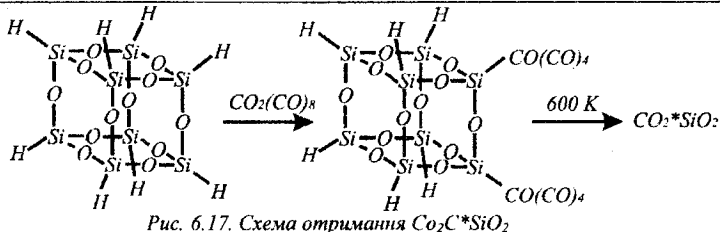
Високою реакційною здатністю до гідролізу характеризується алкооксид цирконію $Zr(OR)_4$. Під час прямого процесу відбувається випадіння осаду $ZrO_2 \cdot aq$, непридатного для виготовлення гомогенного композиційного

матеріалу. Оскільки після зв'язування метакриловою кислотою здатність $Zr(OR)_4$ до гідролізу різко знижується, то в присутності латентної води в конденсованому силані, що гідролізується, відбувається утворення здатних до диспергування НРЧ ZrO_2 .

Методами золь-гель-синтезу отримують SiO_2/TiO_2 нанокompозити на основі перфторсульфатних іономерів з розмірами НРЧ $\approx 10 \dots 50$ нм. Золь-гель-синтез, в ході якого використовуються комплексоутворення компонентів з лимонною кислотою з наступною полімеризацією системи (при 400 К) і піролізом, дозволяє отримати тонкоплівкові форми з властивостями блочного матеріалу, багатокомпонентні кераміки типу перовскіту: $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $NdAlO_3$ ($A^{3+}B^{3-}O_3$ – кераміка), високотемпературну надпровідну кераміку, тонкі однофазні плівки $KTiOPO_4$ (мають особливі оптичні властивості, що використовуються в нелінійній оптиці, і високу термічну стабільність) з використанням у якості прекурсорів TiO_4 , K_2O та різних джерел фосфору, найоптимальнішим з яких є $(n-BaO)_2P(O)(OH)$. Шляхом полімеризації отримують барій станат зі структурою перовскіту $BaSnO_3$, з розміром частинок – 80...100 нм.

До цієї ж групи нанокompозитів належать і гетерополіметалати типу кислот $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, включених в органічні або неорганічні структури, що мають хороші електрохімічні властивості і можуть використовуватися в голографії. Самі поліметалати – це сфери діаметром 1 нм.

Інтерес становить також отримання тривимірних оксованадій-борофосфатів з відкритим каркасом, а також поліборазиніламінів – прекурсорів для одержання металоматричних композитів, до складу яких входять бориди і нітриди металів. Капсулюванням в аморфні силіконові матриці через попередньо отриманий комплекс $[Si_8O_{12}H_6][Co(CO)_4]_2$ і наступним нагріванням до 600 К отримано НРЧ (50...60 нм) карбиду кобальту CoC_2 , імобілізовані в силіконовій матриці (рис. 6.17).



На стадії золь-гель-полімеризації в нанокompозити можна ввести металокластери.

Для гетерогенізації металокомплексних каталізаторів сполуки металів зв'язують з матрицею через бідентатний фосфоровмісний ліганд по типу $[Ph_2PCH_2CH_2COO]MO_x(OR)_{3-2x}$ ($M=Ti, Zr$). У результаті взаємодії цих сполук з карбонілом вольфраму виділено продукти типу $W(CO)_5[PPH_2-X-MO_x(OR)_{3-2x}]$ – ймовірно, потенційні прекурсори для золь-гель-синтезів. Гідролітична золь-гель-полімеризація (каталізатор NH_4F) бензилтрикарбонільної похідної хрому $[\eta^6-C_8H_5Si(OMe)_3]Cr(CO)_3$ призводить до утворення монофазного органо-неорганічного гібриду, всередині якого зберігається трикарбонілхромовий ліганд. Лише під час нагрівання до 700 K відщеплюються три карбонільні групи і всередині гелю утворюється хром низького ступеня окислення. Трикарбонілмолібденові групи можуть бути введені і в готовий полісилан методом полімераналогічних перетворень – обробкою поліметилфенілсилану піридиновим комплексом $Mo(CO)_3(NC_5H_5)_3$.

Широко використовується також силанізація наночастинами неорганічних поверхонь (типу TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 , серед них і впровадження Fe_2O_3 в мезопори силікатів $CaCO_3, BaSO_4$ тощо). Тонке покриття з силанольних похідних, диметилсилоксанового масла і гідроксильних груп утворюється на неорганічних поверхнях під час їх нагрівання до 520 - 550 K. Стійкі до гідролізу та екстракції різними розчинниками частинки формуються внаслідок розкриття силоксанового зв'язку при цих температурах і реакцій кінцевих груп ланцюга з поверхневими гідроксильними групами неорганічних поверхонь, а також

зшиванням ланцюгів силосановими містками. Ці матеріали характеризуються модифікованими адсорбційними властивостями за рахунок гідрофобного шару; вони досить стійкі до вологи. Зокрема, утворення впорядкованих структур у тонких плівках, нанесених на скло, здійснюють відкладенням на активованій поверхні функціональних шарів Ti товщиною 5 нм і Au товщиною 50 нм.

Золь-гель-метод використовують для *темплатного синтезу*, під яким розуміють процеси формування продуктів методом збирання з простих компонентів. Зокрема, напівпровідникові наноструктури трубчастого типу на основі TiO_2 формують, використовуючи тетраізопропоксид титану і стандартні темплатні мембрани (діаметр пор 22 і 200 нм). Волокнисті структури ZnO отримують на основі ацетату цинку, а також WO_3 . Фібрилярні і трубчасті матеріали мають діаметр, що відповідає розміру пор Al_2O_3 , однак їхня довжина істотно більша. У випадку TiO_2 спостерігаються метастабільні монокристали фази анатазу. Ці матеріали – відмінні каталізатори. Цим методом отримано волокнисті електродні матеріали на основі V_2O_5 , MnO_2 , Co_3O_4 , ZnO , WO_3 . Композиційні матеріали на основі неорганічних структур мають кращі термічні та механічні характеристики. Їх використовують в оптичних хвилеводах. Композити напівпровідник/провідник у вигляді нанорозмірних трубок або нанодротяних частинок формують у процесі темплатного синтезу TiO_2 в порах Al_2O_3 з наступною полімеризацією піролу. Для отримання тубулярних композитів використовують метод парофазного хімічного відкладення.

Використання золь-гель-методу для впровадження полімеру в неорганічний матеріал має кілька напрямків. По-перше, можуть використовуватися силани, модифіковані двома різними функціональними групами: одна з них реагує з мономерною ланкою макромолекули, а друга – із золь-гель-прекурсором, в результаті чого утворюється хімічний зв'язок між бічною групою полімеру і сіткою золь-гелю. По-друге, можна використовувати спеціальний зв'язувальний агент, що також формує хімічний зв'язок між цими компонентами. Наприклад, поверхню високодисперсного SiO_2 модифікують

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночастинок та еволюція вільної наносистеми
аміномалярною кислотою, потім такий висушений продукт диспергують в ϵ -капроаміді і виконують ініційовану полімеризацію при 360 К. Коли вміст SiO_2 не перевищує 5% (мас.), його частинки розподіляються рівномірно в композиті на відстані між ними 50...110 нм, а при концентрації 10,5% (мас.) починається агрегація частинок. Шаруваті гібридні матеріали отримують у результаті реакції $Zn(OH)_2$, ZnO з карбоновими кислотами або їх оксихлоридами: співвідношення “гість-господар” в таких композитах становить 1,5:0,5...1,8:0,2. Залежно від природи компонентів реакції морфологія частинок міняється від волоконної до пластинчастої, міжшаровий простір збільшується від 1,61 до 2,01 нм.

Введення наночастинок, найчастіше високодисперсного SiO_2 , в систему, що полімеризується, широко використовується для отримання гібридних матеріалів, наприклад поліанілін-силікагелю або полістирол-силікагелю. Через велику питому поверхню сферичні частинки SiO_2 поводять себе як диспергуючі агенти. Таким чином формуються частинки композиту розмірами 100...300 нм. Під час полімеризації в утворений поліпірол вводяться частинки SiO_2 не тільки сферичної, а й волокнистої форми. Залежно від співвідношення SiO_2 : поліпірол розмір частинок змінюється від 80 до 200 нм. Це саме стосується композитів на основі TiO_2 (для формування тонких літографічних плівок), отриманих у результаті реакцій окислення – зшивання відповідних плівок.

Для нанокомпозитів Au і TiO_2 поверхнево-активна речовина додається в толуол, у результаті чого утворюються обернені міцели, в які вводиться $AuCl_3$ і прекурсор гелю – тетраетоксисилан. Відновлювальним агентом служить система $LiBH_4/TFP$. Гідроліз тетраетоксисиланом і конденсація призводять до утворення вкраплених у вологий гель НРЧ Au з середніми розмірами, що залежать від співвідношення $H_2O:Si$ і концентрації поверхнево-активних речовин ($H_2O:Si=1:1...4:1$). Для отримання щільно упакованих і організованих полімерних шарів золота (товщиною 10 нм) його колоїдні частинки після іммобілізації на поверхні високодисперсного SiO_2 за рахунок функціонального

аміносилану $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2-CH_2NH_2$ іммобілізують додекантіолом. Наступна обробка частинок робить їх рухливими, руйнуючи зв'язок з SiO_2 ; повторення актів іммобілізація-стабілізація зумовлює ріст двовимірних високовпорядкованих частинок зі зв'язаними зернами.

Найкращою поверхнево-активною речовиною для обернених міцел є натрієва сіль біс(2-етилгексил) сульфоянтарної кислоти (АОТ). Нанорозмірні частинки TiO_2 можна синтезувати гідролізом $Ti(iso-PrO)_4$, розчиненого в обернених міцелах, утворених ізookтаном і АОТ, які містять деяку кількість води. При цьому $Ti(iso-PrO)_4$ повільно дифундував у міцели, гідролізувався і конденсувався в них як у мікроректорах, утворюючи наночастинки. Останні екстрагувались і диспергувались у розчині фторованого полііміду. Оптичний плівковий хвилевід формувався нанесенням композиту полімер: TiO_2 на скляну пластинку з наступною термообробкою (30 хв при 570 К в атмосфері N_2). Перевагою отримання нанокompозитів у розчині полімеру є можливість формування прозорих плівок внаслідок запобігання утворенню титанових комплексів. Термічна стабільність матеріалів, що містять 4% TiO_2 , майже така, як і у вихідного полімеру: втрата маси 1% в атмосфері N_2 при 734 і 748 К відповідно. Для утворення полімер-неорганічного композиту досить змішати розчин поліаміду з золь-гель-прекурсором, що призводить до розділення фаз. Перспективним напрямком у ході золь-гель-полімеризації та на стадії екстракції продукту є використання в якості розчинника двоокису вуглецю в надкритичному стані. Так отримують високопористі монолітні продукти з мікро- і макроархітектурою пор, а також введені на стадії формування SiO_2 компоненти, що різко підвищують його адсорбційну здатність щодо води (до 30% безводного $CaCl_2$). Блок-схема отримання аерогелів наведена на рис. 6.18. Ймовірно, перспективним виявиться застосування в золь-гель-процесах алкоголятів і оксоалкоголятів $MO_n(OR)_m$ та інших металів, наприклад Ta^{5+} .

Для отримання нанокompозитів часто використовують природні силікати (гекторит, монтморилоніт). В цих мінералах катіони легко обмінюються на іони

Розділ 6. Технологія отримання ізовлених наночастинок та еволюція вільної наносистеми перехідних металів. Такий обмін відбувається переважно в шарах, що містять сольватовані катіони натрію. Іони металів відновлюються, внаслідок чого формуються НРЧ.

Для отримання наночастинок одного матеріалу, покритих шаром іншого, використовують метод гетерофазної взаємодії, під час якого катіони чи аніони твердої фази заміщують на іони навколишнього середовища. Наприклад, наночастинки CdS , покриті шаром PbS , отримують під час часткового заміщення іонів кадмію на іони свинцю.

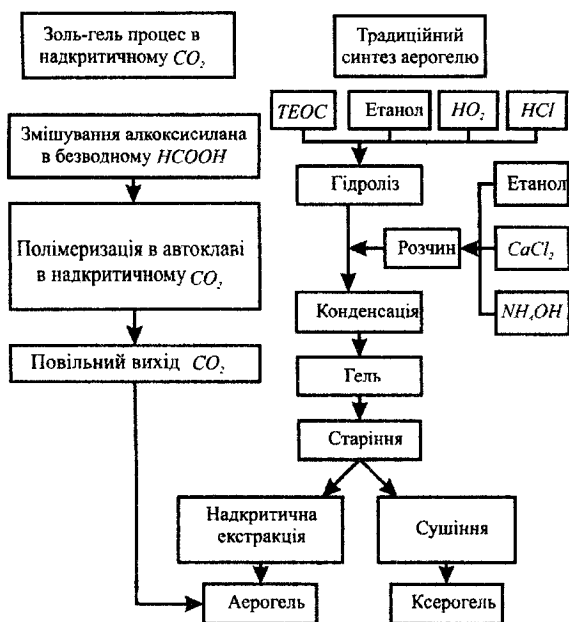


Рис. 6.18. Схема отримання аерогелів

Для стримування процесів взаємодії наночастинок з навколишнім середовищем воду можна замінити на органічне середовище. Солі, що розчиняються, розподіляються у матриці з гелю, полірованого спиртом. Наступна термічна обробка призводить до розкладу солей і утворення

ксерозолей відповідних оксидів. *Ксерогель* (від грецького *xeros* – висушувати, висушений гель) – пористе тіло, що має дуже велику питому поверхню (до 800 м/г) і має високу адсорбуючу здатність.

Фактично тут реалізується процес утворення полімерного захисного шару навколо наночастинок, що сприяє збереженню їхніх розмірів і властивостей.

Для випаровування розчинника використовують кріогенну технологію, сублімаційне сушіння, випаровуваний терморозпад. На наступному етапі тиск газового середовища зменшується до значень, нижчих від потрібної точки рівноваги диспергованої системи, а температура підвищується для сублімації розчинника. У результаті отримують продукт, що складається з найтонших пористих гранул. Шляхом пропікання гранул на повітрі можна отримати оксиди, відновлюванням – порошки металів, наприклад, *Cu*, *W* та їхні сплави; селективним відновленням – суміш оксидів та металів, наприклад, *Cu-ThO₂*.

Сублімаційне сушіння здійснюють, розпилюючи водний розчин солі металу в органічну рідину, в якій підтримується низька температура, при якій здійснюється миттєве заморожування. Потім з осаду в умовах низьких температур і пониженого тиску сублімацією усувається вода. Кінцевий продукт отримують після термічного розпаду. Цим методом отриманий наноксид нікелю, легований літієм, який використовується у паливних елементах.

За методом випарного терморозпаду розчин солі металу розпилюється у доквілля, нагріте до високої температури, під час якого відбувається випаровування розчинника і термічний розпад солі металу. Для використання теплоти, що виділяється під час згорання, як розчинник застосовують горючі речовини, наприклад, спирти. Спосіб дає змогу отримувати в одну стадію нанопорошки феритів та оксидів складного складу, які надалі використовуються для виробництва високоякісної кераміки.

6.6. Закономірності еволюції нанодисперсних речовин

З термодинамічної точки зору можна виділити наступні три методи переведення тіла макроскопічного розміру в нанодисперсний стан:

Фрагментаційний - диспергування тіла на нанофрагменти шляхом імпульсного підведення до нього необхідної механічної, електромагнітної або теплової енергії.

Конденсаційний - випаровування або розчинення макротіла з наступним виділенням нанотіл з утвореної пари або розчину.

Топохімічний - хімічною реакцією між макротілами одного реагенту і газоподібним (рідким) іншим реагентом. Зокрема, сорбцією одного реагенту макротілами іншого в умовах, у яких продукт реакції виділяється в нанодисперсному стані на поверхні і в об'ємі макротіл.

Хоча послідовність дій у кожному з методів різна, їх ріднить єдина схема чергування елементарних процесів, що призводять до зміни властивостей речовини. Тому процедуру отримання наночастинок можна зрозуміти на прикладі одного з методів, наприклад, конденсаційного.

Згідно експерименту, якщо після створення перенасичення в системі в ній переважають окремі молекули певної речовини, то утворення частинок цієї речовини починається з формування кластерів з двох або більше молекул. Кластери утворюються і розпадаються до того часу, поки не залишаться кластери найстійкіших конфігурацій. Кластери збільшуються в основному шляхом приєднання молекул, причому частота приєднання збільшується з підвищенням перенасичення, а у випадку незмінного перенасичення зростає зі збільшенням розміру кластера. Частота розпаду кластера мало залежить від перенасичення, але зменшується з його укрупненням. В результаті цього кластери малого розміру збільшуються з невеликою ймовірністю, проте ті з них, яким вдалося укрупнитися, починають прискорено рости. Кластер, що випадково досяг розміру, при якому ймовірність його наступного розпаду

дорівнює ймовірності укрупнення, можна вважати зародком наночастинки під час гомогенної нуклеації.

Проте у перенасичених середовищах завжди присутні домішкові наночастинки, усунути які з системи практично неможливо. Такі наночастинки адсорбують молекули даної речовини і можуть перетворитися в зародки частинок, якщо адсорбція є полімолекулярною і відбувається достатньо швидко. Якщо перенасичення відносно мале, таке перетворення домінує над гомогенною нуклеацією, яка переважає при великому перенасиченні. Це спостерігалось, зокрема, на результаті прямого визначення швидкостей нуклеації в перенасичених водних розчинах хлориду амонію, куди додавалась певна кількість нано- і мікрокристалів сульфату стронцію, здатних перетворюватися на зародки кристалів NH_4Cl .

Частинки, що зародилися, укрупнюються шляхом приєднання окремих молекул, а пізніше в результаті об'єднання частинок одна з одною. При цьому швидкість G укрупнення шляхом приєднання молекул становить

$$G = \vartheta_0 \left[\omega (C/C_\infty)^n - \nu \right], \quad (6.3)$$

де ϑ_0 – об'єм, зайнятий одною молекулою в частинці, ω – частоти приєднання окремої молекули до частинки (в перерахунку на одиницю поверхні частинки), ν – частота виходу молекул з одиниці поверхні частинки в середовище; C – концентрація речовини в середовищі; C_∞ – його розчинність, n – показник чутливості швидкості росту до перенасичення.

Частоти ω і ν наночастинок, що розвиваються, неоднакові. Прямі вимірювання частот ω і ν у нанокристалах CaF_2 показали, що різниця між ними у різних нанокристалах визначається в основному відмінностями в їхніх розмірах і описується формулою

$$\nu = \omega \exp\left(\frac{nl_H}{l + l_0}\right), \quad (6.4)$$

де l – ефективний розмір частинки, l_H і l_0 – параметри, що характеризують верхню і нижню межі інтервалу розмірів, в якому має місце основний зв'язок v з l .

Отже,

$$G = g_0 \omega \left[(C/C_\infty)^n - \exp\left(\frac{nl_H}{l+l_0}\right) \right]. \quad (6.5)$$

При цьому, якщо система замкнута, то концентрація речовини в середовищі зменшується зі швидкістю

$$-\frac{dC}{dt} = 4\pi \int_0^\infty G \rho l^3 \varphi(l, t) dl, \quad (6.6)$$

де ρ – молярна густина речовини, $\varphi(l, t)$ – функція розподілу частинок за параметрами стану

У певний момент $t \rightarrow t_R$ концентрація C зменшується до рівня

$$C = C_\infty \exp\left(\frac{l_H}{l_R + l_0}\right), \quad (6.7)$$

де l_R – мінімальний розмір частинок, що вносять помітний вклад у загальну кількість частинок системи.

В момент t_R частинки розміром l_R перебувають у динамічній рівновазі з середовищем – частота приєднання молекул до них зрівнюється з частотою виходу. З моменту t_R починається визрівання речовини. Під час визрівання мілкі частинки розчиняються (випаровуються), причому внаслідок зменшення C в розчинення втягуються все більші частинки, і так до того часу, поки в системі залишаться тільки частинки з розміром $l \gg l_H$.

Молекулярний ріст частинок здебільшого ускладнюється процесом агрегації. Під час агрегації частинки, що стикаються одна з одною внаслідок броунівського руху і переміщення з рухомих середовищем, злипаються і утримуються в контакті протягом певного часу. Протягом цього часу деякі з них встигають зростися в агломерати, які стають зародками більших агломератів (рис. 6.19). Ці зародки збільшуються шляхом послідовного приростання до них нових частинок. Після утворення агломератів частинки, що входять до їх складу, деякий

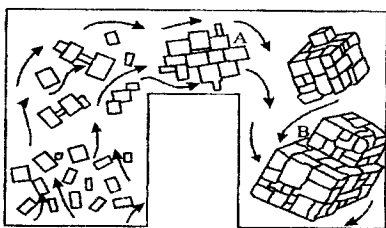


Рис. 6.19. Схема первинної агломерації в потоці суспензії. А – місце, сприятливе для приєднання наночастинки. В – місце для приєднання первинного агломерату

час зберігають свою індивідуальність, але поступово межі між ними “заліковуються”. Проте якщо в систему інтенсивно вводиться механічна енергія, то заліковуванню меж протидіє навантаження агломератів, яке може завершитися їх фрагментацією.

Експериментальні дані вказують на те, що функція $\varphi(l, t)$ на етапах зародження, росту і визрівання міняється у відповідності до рівняння Фоккера-Планка:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[G\varphi - \frac{\partial}{\partial l} (D\varphi) \right] \quad (6.8)$$

при $\left[G\varphi - \frac{\partial}{\partial l} (D\varphi) \right]_{l \rightarrow 0} = J, \quad \varphi(l, 0) = 0, \quad \varphi(\infty, t) = 0, \quad (6.9)$

де D – коефіцієнт флуктуацій швидкості росту, J – швидкість нуклеації. Для оцінок можна прийняти, що

$$D = aG, \quad J = \left(J_0 + N_D \omega_D e^{\omega_D t} \right) \left(C/C_\infty \right)^m - 1, \quad (6.10)$$

де a – середня амплітуда флуктуацій розміру частинок, J_0 – характеристична швидкість гомогенної нуклеації, N_D – кількість домішкових наночастинок в одиниці об’єму вихідної системи, ω_D – частота перетворення домішкової наночастинки в зародок, m – показник чутливості наночастинки до перенасичення середовища.

Рівняння (6.5) - (6.10) визначають умови, за яких речовина може знаходитися в наностані. Їх розв’язок показав, що в закритій системі при $a = const$,

$J_0 \gg N_D \omega_D$ і $C > C_\infty \exp\left(\frac{l_n}{l_r + l_0}\right)$ нуклеація і ріст практично закінчуються протягом

часу, співмірного з величиною

$$t_1 = 2A_1 \left(\vartheta_0 \omega \sqrt{0.1 + a/A_1} \right). \quad (6.11)$$

$$\text{Тут} \quad A_1 = \left[\frac{\vartheta_0 \omega C_\infty}{(4\pi/3)\rho J_0} \left(\frac{C_0}{C_\infty} \right)^{1-q} \right]^{1/4},$$

де C_0 – концентрація речовини у вихідному середовищі, $q = m - n$ (m – показник чутливості нуклеації до перенасичення середовища, n – показник чутливості швидкості росту до перенасичення).

При цьому середній розмір частинок у момент t_1 при звичайних значеннях $q < 10$ досягає величини $\bar{l} = (0,74 + 0,14q)A_1$, якщо коефіцієнт варіації

$$K = 0,52(q + 0,75)^{-0,35} + 0,74(\alpha / A_1)^{0,86} (q + 1)^{0,35}, \quad (6.12)$$

а дисперсія розмірів $\sigma^2 = (K\bar{l})^2$. Максимальний розмір частинок l_M (розмір, більший від розмірів 95% частинок) \bar{l} виявляється близьким до величини

$$l_M = \bar{l}(1 + 1,5K).$$

З приведених співвідношень випливає, що за умов (6.9) речовина в момент t_1 знаходиться в наностані, якщо

$$\left(\frac{C_0}{C_\infty} \right)^{(q-1)/4} \geq (0,74 + 0,14q)(1 + 1,5K)A_2 / l_H \quad (6.13)$$

$$\text{при} \quad A_1 = \left(\frac{3\vartheta_0 \omega C_\infty}{4\pi\rho J_0} \right)^{1/4},$$

де l_H – верхня межа наноінтервалу, A_2 – характеристичний розмір частинок речовини.

Умова (6.13) ілюструє ту обставину, що в результаті конденсаційного сценарію нанодисперсна речовина утворюється лише при $q > 1$ і високому перенасиченні середовища.

Обмеженість часу перебування речовини в наностані. В закритій системі за умови (6.13) речовина знаходиться в наностані обмежений час внаслідок визрівання. Як зазначалось, визрівання починається в момент t_R , коли концентрація середовища знижується до рівня, визначеного формулою (6.7).

Для часів більших, ніж t_1 , мілкіші частинки, розчиняючись,

підтримують перенасичення середовища, сприяючи цим же процесам росту більших частинок. При цьому швидкість їх росту рівна

$$G = g_0 \omega \left[\exp\left(\frac{nl_H}{l_0 + l_B}\right) - \exp\left(\frac{nl_H}{l_0 + l}\right) \right] \text{ при } l > l_B, \quad (6.14)$$

де l_B – граничний розмір, що розділяє фракції молекул, що ростуть, і молекул, що розчиняються, в момент приєднання молекул до частинок з частотою ω . Цей розмір становить

$$l_B = \frac{l_H}{\ln(C / C_{\infty})} - l_0.$$

В момент $t \rightarrow t_2$ найбільші частинки досягають верхньої межі l_H інтервалу нанорозмірів. З цього моменту починається вихід речовини з наностану. Закінчується вихід у момент t_3 , коли майже всі частинки, що збільшуються, досягають межі l_H . Інтервал часу від моменту створення перенасичення до моменту t_3 є періодом перебудови речовини в наностані. Інтервал від моменту t_2 до моменту t_3 є періодом ліквідації наностану.

Тривалість перебування речовини в наностані можна міняти зміною перенасичення середовища на стадії визрівання. Так, якщо з моменту t_R підтримувати концентрацію речовини в середовищі на рівні $C = C_R$, то періоди до моментів t_2 і t_3 максимально зменшаться. В цьому випадку кожна частинка, крім найменших, буде збільшуватися при незмінному рубіжному значенні $l_B = l_R$. Швидкість її росту $G = dl/dt$ збільшуватиметься з часом у відповідності до рівняння (6.14). Наближений інтеграл цього рівняння при $l_H \ll l_B$ має вигляд

$$t - t_1 = B_l F(l, l_1), \quad (6.15)$$

де

$$F(l, l_1) = \frac{l - l_1}{l_0 + l_R} + \ln\left(\frac{l - l_R}{l_1 - l_R}\right),$$

$B_l = (l_0 + l_R)^2 / (g_0 \omega n l_H)$; l_1 і l_1 – розміри частинки в моменти t і t_1 .

Зі співвідношення (6.15) випливає, що

$$t_2 = t_1 + B_l F(l_H, l_M), \quad t_3 = t_1 + B_l F(l_H, l_S) \quad (6.16)$$

Величини t_2 і t_3 не є строго визначеними, оскільки виражають невизначеність вибору значень l_M і l_S . Проте уточнення оцінок не міняє загальної картини.

До виходу речовини з наностану може призводити також агломерація і наступне впорядкування внутрішньої структури агломератів. Здебільшого наночастинки тривалий час зберігають індивідуальність в об'ємі агломератів. Проте з часом межі між наночастинками в агломератах зникають, і агломерати перестають бути частинками наносистеми.

Для впорядкування агломератів необхідний час, співмірний з величиною

$$t_4 = X_1^2 / D_{SS}, \quad (6.17)$$

де X_1 – розмір агломерату, D_{SS} – коефіцієнт дифузії атомів в його об'ємі.

Спостереження показали, що в усіх досліджених системах агломерація відбувається значно повільніше, ніж ріст наночастинок. Наночастинки відносно швидко об'єднуються в неупорядковані агрегати (флокули), але впорядкування останніх відбувається повільно. Під час впорядкування всередині або ззовні утворюються групи зрощених наночастинок, які є зародками агломератів. Ці зародки збільшуються переважно шляхом приєднання окремих наночастинок, аналогічно до того, як наночастинки ростуть внаслідок приєднання молекул. При цьому, якщо наночастинки мають поліедричну форму, то й агломерати прагнуть набути форму поліедрів (рис. 6.19). Стадії росту й агломерації частинок виявляються кінетично самоподібними: на обох стадіях зміну стану частинок можна описати одним і тим самим рівнянням, характеризуючи стан первинних наночастинок і агломератів однаковими параметрами стану $\{X_i\}$ (рис. 6.20, θ – частка частинок з розміром яких меншим, ніж l). Кінетична самоподібність стадій є важливою особливістю розвитку досліджуваних наносистем.

Мінливість наносистем. Мінливість наносистем полягає в тому, що швидкості процесів у їх об'ємі мають підвищену чутливість до малих змін умов

їх реалізації. В наносистемах діють механізми підсилення малих флуктуацій, які призводять до того, що часто в однакових умовах, в яких коливання в режимі роботи пристроїв не перевищує технологічного допуску, процес відбувається з істотно різною швидкістю і призводить до різної функції розподілу частинок речовини за властивостями. Все це закінчується переходом наносистем до макроскопічного масштабу.

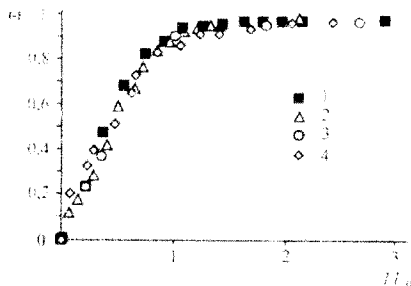


Рис. 6.20. Інтегральні функції розподілу нанокристалів, первинних і вторинних агрегатів гідроксидатиту, отриманих струменевим методом.

1 – первинні наночастинки ($l_0 = 20$ нм); 2 – первинні агрегати ($l_0 = 500$ нм); 3 – вторинні агрегати ($l_0 = 7$ мкм); 4 – вторинні агрегати після кін'ятиння ($l_0 = 150$ мкм)

Особливо мінливим є процес нуклеації. Одним із факторів, що зумовлюють мінливість нуклеації, є перенасичення. У випадку малого перенасичення швидкість нуклеації відносно мала. Підвищення перенасичення до деякого “критичного” рівня (межі метастабільності) викликає різке прискорення нуклеації.

В середовищах з низьким перенасиченням, де переважає гетерогенна нуклеація, головною причиною мінливості є неконтрольовані домішки, які міняють швидкості зародження і росту наночастинок. В атмосфері виявлено тисячі речовин, багато з яких знаходиться в повітрі у вигляді наночастинок з концентрацією у звичайних умовах $\sim 10^{11} \dots 10^{14} \text{ м}^{-3}$, причому навіть найретельніше очищення не може зменшити цю концентрацію нижче від 10^8 м^{-3} . Отже, будь-яке середовище містить сотні домішкових речовин у формі

Розділ 6. Технологія отримання ізолюваних наночастинок та еволюція вільної наносистеми молекул і наночастинок, причому кількість кожної домішки залежить від “історії” середовища.

В якості домішкових мікрокристалів можуть виступати попередньо утворені нанокристали даної речовини. В певних умовах такі “затравкові” кристали спричинятимуть нуклеацію (вторинне зародження), причому один кристал може призвести до виникнення численних частинок даної речовини (лавинне зародження). У випадку утворення такої лавини випадкова поява окремих затравкових кристалів у вихідному середовищі може викликати перехід усієї системи в наностан. Подібний перехід спостерігався під час розпаду твердих розчинів CaF_2-GdF_3 , CaF_2-EuF_3 і CaF_2-TbF_3 .

Ймовірність зародження невелика, а тому перші зародки в об’ємі монокристала з’являються порівняно рідко. При температурі 300 К і 5 мол.-%-вмісті EuF_3 частота виникнення первинних зародків $5 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Кожний первинний зародок породжує скупчення наночастинок EuF_3 . При цьому наночастинок не проявляються на рентгенограмах монокристала і не погіршують його оптичних властивостей. З часом їх кількість збільшується і вони когерентно зростаються, формуючи мікрокристали трифториду європію. Отже, перехід трифториду європію з твердого розчину в наностан прискорюється внаслідок вторинного зародження, що проявляється в скупченні наночастинок, які, очевидно, є результатом розвитку “лавин” зародження.

В рідких середовищах з малим перенасиченням розмноження частинок шляхом вторинного зародження відбувається під час інтенсивного підведення до системи механічної енергії. Інтенсивність розмноження залежить від способу її підведення та конструктивних особливостей реактора, причому незначні зміни форми реактора можуть спричиняти значні ефекти. Наприклад, у випадку політермічної кристалізації перхлорату амонію NH_4ClO_4 з водного розчину в кристалізаторі з перемішуванням розмір утворюваних частинок виявляється чутливим до ширини проміжку між мішалкою і дном апарата. Незважаючи на те, що в повторюваних експериментах ширина проміжку

втримувалась постійною (в рамках технологічного допуску), кількість частинок у кристалізаторі в кінці процесу виявлялася різною.

В середовищах з високим перенасиченням флуктуації швидкості нуклеації зумовлені в основному неоднорідністю середовища. Для створення високого перенасичення в систему потрібно інтенсивно вводити речовини і енергію, що породжує значні градієнти середовища, а отже, виникнення турбулентних потоків. Останнє призводить до випадкового розподілу перенасичення середовища в об'ємі системи і коливань частоти нуклеації.

Про масштаби флуктуацій росту нанокристалів можна судити з експериментальних даних, з яких випливає, що швидкість поширення моношару поверхнею нанокристала, що росте, може випадковим чином мінятися в кілька разів.

Флуктуації швидкості росту сприяють прискоренню виділення нанодисперсної речовини з перенасиченого середовища. Це твердить і співвідношення (6.11): з ростом величини a час t_i виділення основної частини речовини зменшується. Проте при цьому зростає коефіцієнт зміни розміру наночастинок (6.12), тобто зменшується ступінь впорядкованості речовини щодо розмірів. Отже, за рахунок флуктуацій швидкості росту нанодисперсна речовина утворюється швидше, проте виявляється менш впорядкованою.

Очевидно, аналогічна ситуація виникає в той період агломерації, коли агломерати вже збільшились до розміру істотно більшого, ніж розмір наночастинок, проте ще продовжують приєднувати до себе нові наночастинок. На це вказує кінетична самоподібність стадій росту і агломерації.

Спонтанне впорядкування частинок. Параметри внутрішнього стану і агломератів безперервно міняються. Частинок звільняються від надлишкових домішок, захоплених ними в період швидкого росту. Якщо частинки початково аморфні, вони перетворюються в нанокристали. Якщо ж частинки зароджуються як нанокристали, то в їхньому об'ємі "заліковуються" ростові структурні дефекти, а їхній габітус наближається до рівноважного. Всі ці

процеси є формами внутрішнього впорядкування частинок, тобто наближення їхніх властивостей до властивостей досконалого кристалу.

За умови (6.13), коли забезпечується утворення речовини в наностані, часто спочатку формуються аморфні частинки, які в подальшому перетворюються в кристали. При цьому перетворення відбувається або внаслідок розчинення аморфних частинок з одночасним зародженням і ростом кристала (перекристалізаційний сценарій), або в результаті перетворення в кристал кожної аморфної частинки без її розвинення (топохімічний сценарій). Перетворення за перекристалізаційним сценарієм виявлено під час осадження поліванадату калію з водного середовища. Топохімічний сценарій здійснюється під час перетворення аморфного трикальційфосфату в гідроксиапатит. В цьому випадку, виходячи з даних електронної мікроскопії високого розділення, в об'ємі кожної первинної аморфної наночастинки порівняно повільно формуються численні кристалічні наноділянки, об'єднання і когерентне зрощування яких призводить до утворення нанокристалів гідроксиапатиту. При цьому міжатомні відстані в гідроксиапатитних нанокристалах практично не відрізняються від відстаней у реперних монокристалах. В об'ємі нанокристалів не спостерігаються дислокації, тобто нанокристали відрізняються малим структурним безладом. Водночас вони істотно морфологічно розупорядковані і з часом міняють свою форму від пластин товщиною приблизно 1 нм до ізометричних гексагональних призм, типових для крупнокристалічного гідроксиапатиту.

Мала структурна розупорядкованість нанокристалів гідроксиапатиту, очевидно, є наслідком відносно повільного їх утворення. Якщо ж нанокристали утворюються швидко, то їх розупорядкованість, як правило, висока.

Однією з причин структурного безладу є утворення ростових вакансій. Під час росту кристалів частина вузлових положень їхньої кристалічної решітки залишається вакантною. Це призводить до того, що густина вирощуваних кристалів менша від густини тих, що не ростуть, а самодифузія в

їхньому об'ємі відбувається інтенсивніше, ніж у випадку теплової рівноваги. Зокрема, густина мікрочасток $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ невдовзі після завершення їхнього росту на 4...5% менша, ніж у досконалих кристалів, причому зумовлюється це зменшення саме ростовими вакансіями, що доведено методом позитронної дефектоскопії. А в нанокристалах BaSO_4 під час їх вирощування коефіцієнт самодифузії на 4...8 порядків вищий, ніж у випадку рівноваги.

Найпростіше пояснення цих фактів стосовно нанокристалів, що ростуть за механізмом пошарового росту в перенасиченому розчині, таке. Під час пошарового росту двовимірні кластери рідко зароджуються, але швидко поширюються поверхнею кристала. В процесі розростання кожний кластер захоплює надлишкову кількість розчинника, а значна кількість вузлових положень у його решітці залишається вакантною. Потім відбувається упорядкування кластера, і його властивості наближаються до властивостей поверхневого моношару досконалого нанокристала. Впорядкування відбувається відносно швидко поки поверхню не вкриє наступний кластер. При такому покритті молекули даного кластера втрачають рухливість, і його упорядкування різко уповільнюється. В результаті цього в об'єм кристала переходять розчинник і вакансії, що знаходились у даному кластері в момент покриття.

В період часу τ між покриттями деякої ділянки поверхні даним і наступним кластерами частка W вакантних вузлових положень на ділянці міняється зі швидкістю, яка визначається рівнянням

$$\frac{dW}{dt} = v_{SL}W_L + v_{SM}(1 - W_L - W) - vW \quad \text{при } t=0, \tau=a/G, \quad (6.18)$$

де v_{SL} і v_{SM} – частоти виходу молекул розчинника й основної речовини з поверхневого моношару в розчин, W_L – частка вузлових положень, зайнятих розчинником, v – частота заповнення вакансій, a – товщина моношару.

При цьому

$$W(0) = W_0, \quad W_L(0) = W_{L0}, \quad v = \omega_L C_L + \omega_M C_M + v_V,$$

$$\frac{dW_L}{dt} = \omega_L C_L W - \nu_{SL} W_L,$$

де W_0 і W_{L0} – частка вакантних і зайнятих розчинником вузлових положень відразу ж після покриття ділянки даним кластером, ω_L і ω_M – частоти переходу молекул розчинника й основної речовини з одиниці об'єму розчину в вакансії моношару, C_L і C_M – концентрації розчинника й основної речовини в розчині, ν_V – частота виходу вакансії в об'єм нанокристала.

В момент τ величини W і W_L досягають значень $W(\tau)$ і $W_L(\tau)$, що визначають концентрацію вакансій і молекул розчинника, які перейшли в об'єм кристала,

$$W_L = \chi_w(G)W(\tau),$$

$$W_{LT} = \chi_L(G)W_L(\tau),$$

де $\chi_w(G)$ і $\chi_L(G)$ – функції, що характеризують поведінку вакансій і розчинника безпосередньо під час покриття даної ділянки наступним кластером.

З вищевикладеного випливає, що у випадку виконання умови

$$\nu_{SL} \gg \omega_L C_L, \nu_{SM},$$

в стані рівноваги кристал практично не містить розчинника, і

$$W_T = \chi_w(G) [W_E + (W_0 + \Phi - W_E) \exp(-(\nu + \nu_{SM})a/G) - \Phi \exp(-\nu_{SL}a/G)], \quad (6.19)$$

де $W_E = \nu_{SM}/(\nu + \nu_{SM})$ – рівноважна концентрація вакансій в моношарі,

$$\Phi = W_{L0}(\nu_{SL} - \nu_{SM})/(\nu_{SL} - \nu_{SM} - \nu).$$

Згідно з (6.19), при високому перенасиченні, коли виконується умова

$$G \sim a/\nu_{SL} \gg a/(\nu + \nu_{SM}), \quad (6.20)$$

концентрація вакансій у кристалі зростає зі зменшенням G . За умови $\chi_w(G) = \chi_w$,

$$W_T = \chi_w [W_0 + \Phi(1 - \exp(-\nu_{SL}a/G))]$$

Якщо виконується умова (6.20), зміна кількості вакансій у кристалі визначається виходом розчинника з моношару, а в міру зниження можливості для такого виходу зростають.

Зі зменшенням швидкості росту до рівня, коли $G \sim a/(\nu + \nu_{SM})$, концентрація W_T починає зменшуватися зі зменшенням G , наближаючись до рівноважної.

При цьому

$$W_T = \chi_w [W_E + (W_0 + \Phi - W_E) \exp(-(v + v_{SM})a/G)],$$

так що коефіцієнт вакансійної розупорядкованості рівний

$$Z(W, t) = (W_0 + \Phi - W_E) \exp(-(v + v_{SM})a/G).$$

Як видно, в рамках розглянутої моделі вакансійна розупорядкованість кристала, що росте, міняється зі зменшенням швидкості росту немонотонно. Якщо швидкість велика, концентрація вакансій зростає зі зниженням G внаслідок вивільнення вузлових положень, зайнятих молекулами розчинника. Якщо ж швидкість росту мала, концентрація вакансій зменшується в результаті заповнення надлишкових вакансій молекулами основної речовини. Відповідно збільшується, а потім падає, коефіцієнт вакансійної розупорядкованості. Проте це не означає, що в міру уповільнення росту немонотонно міняється і повний коефіцієнт розупорядкування $Z(X_i, t)$. Збільшення $Z(W, t)$ у випадку великих G супроводжується зниженням коефіцієнта розупорядкування складу кристала, пов'язаного з викидом нерівноважно захопленого розчинника.

Під час швидкого росту нанокристали захоплюють надлишкову кількість тих домішок, рівноважний коефіцієнт співкристалізації яких менший від одиниці, і не добирають необхідної кількості домішок, в яких він перевищує одиницю. Зокрема, нанокристали $BaSO_4$ та їх агломерати, що формуються у водних середовищах під час змішування розчинів K_2SO_4 і $BaCl_2$, захоплюють значні надлишкові кількості води, KCl і K_2SO_4 . Ці домішки, що мають малий коефіцієнт співкристалізації, з часом викидаються в середовище. Для цього у випадку середнього розміру нанокристалів $\bar{l} = 100$ нм та експериментально виміряного коефіцієнта дифузії домішки в об'ємі частинок $D_{SS} = 10^{-20}$ м²/с потрібен час приблизно

$$\tau_0 = l^2 / D_{SS} = 10^6 \text{ с.} \quad (6.21)$$

Співвідношення (6.21) характеризує тривалість періоду впорядкування домішкового складу речовини.

Процес упорядкування домішкового складу можна спрощено подати так.

На стадії зародження і росту кожна частинка адсорбує будь-яку домішку у відповідності з ізотермою адсорбції

$$\theta_A = B_A C_P / (1 + B_A C_P + B_M C_M),$$

де θ_A – частка адсорбційних центрів, зайнятих молекулами домішки, C_P , C_M – концентрація домішки і основної речовини в середовищі поблизу частинки, B_A – коефіцієнт адсорбції домішки, B_M – коефіцієнт самоадсорбції основної речовини.

Утворені на поверхні частинки двовимірні кластери під час розростання поверхні захоплюють частину адсорбованої домішки, в результаті чого відразу після відкладання нового моношару кожна його ділянка містить домішку з концентрацією

$$C_{s0} = \chi_A(G)\theta_A.$$

Тут $\chi_A(G)$ – функція, що характеризує взаємодію домішки з кластером, що розростається. Після відкладення цього моношару молекули домішки протягом часу $\tau = a/G$ мають можливість вийти в адсорбційний шар, а потім у середовище. Водночас у моношар з адсорбційного шару може перейти додаткова кількість домішки. В результаті через час τ після відкладення моношару концентрація домішки на кожній його ділянці може змінитися до значення

$$C_{s\tau} = C_{s0}\chi_\tau(G).$$

де $\chi_\tau(G)$ – функція, що характеризує перерозподіл домішки між моношаром і середовищем після його відкладення. В момент τ дана ділянка моношару покривається наступним моношаром, тобто замурується в об'ємі частинки. При цьому концентрація домішки на цій ділянці міняється до

$$C_s = C_{s\tau}\chi_s(G).$$

де $\chi_s(G)$ – функція, що характеризує процес витіснення домішки з даної ділянки новим моношаром.

У момент замурування молекули домішки втрачають рухливість, у результаті чого замурована домішка залишається в об'ємі частинки до кінця стадії зародження і росту.

З викладеного вище випливає, що у відкритій системі, в якій склад середовища підтримується незмінним, показник розупорядкованості домішкового складу частинок рівний

$$Z(C_s, t) = \left(\frac{\chi_A B_A}{K_E} \right)^2 \exp(-2\omega_s a / G), \quad (6.22)$$

Вище викладене ілюструє прояв поширеної особливості розвитку наносистем, що полягає в запізненні впорядкування порівняно з укрупненням частинок. На стадії росту частинки конкурують за розчинену речовину і перевагу мають ті з них, які укрупнюються швидше. Проте частинки, що швидко ростуть, виявляться більш розвпорядкованими. Впорядкування складу і структури частинок відбувається переважно на стадії визрівання, коли частинки викидають нерівноважно захоплені домішки і “заліковують” ростові дефекти структури.

Ускладнення і агрегація наносистем. Експерименти показують, що в процесі утворення нанодисперсної речовини система ускладнюється. Так, кількість наночастинок в її об'ємі збільшується, з'являються аморфні та кристалічні частинки, причому кристали набувають різноманітної форми. Виникають агломерати, частина яких має ієрархічну структуру. В об'ємі наночастинок нагромаджуються найрізноманітніші домішки і структурні дефекти, невластиві рівноважним кристалам. Якщо показником складності системи вважати кількість параметрів $\{X_i\}$, які одночасно характеризують стан частинок, то можна констатувати, що до кінця стадій росту і агломерації система досягає максимальної складності. Під час дозрівання і впорядкування складу і структури частинок показник складності системи зменшується, якщо зовнішній вплив на систему не перешкоджає цьому.

Зменшенню складності системи сприяє той факт, що будь-яка речовина знаходиться на місці її утворення лише обмежений час. Рано чи пізно вона опиняється в системі, середовище якої недонасичене стосовно даної речовини. В техногенних системах це відбувається внаслідок виймання речовини з реактора, а в природних системах – у результаті розчинення середовища. Відразу після того, як середовище стає недонасиченим, починається випаровування або розчинення частинок. Випаровування (розчинення) може відбуватися з гранично малою швидкістю. Тому, якщо речовина знаходиться в недонасиченому газовому середовищі, то через певний час вона повністю перейде в пару. Цей час співмірний з величиною t_K , що визначається співвідношенням

$$l_M = \frac{g_0}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \int_0^{t_K} (p_\infty - p)\beta(t) dt,$$

де m_0 – маса молекули, p_∞ – тиск насиченої пари при температурі середовища T , p – парціальний тиск пари даної речовини в середовищі в момент t , $\beta(t)$ – функція, що характеризує гальмування випаровування наночастинок адсорбованими молекулами середовища або навколишніми тілами.

Величину $\beta(t)$ можна знизити введенням спеціальних добавок, які утворюють екрануючі молекулярні шари на поверхні наночастинок. Вона знижується також після введення наночастинок у пористі тіла або внаслідок нанесення наночастинок на підкладки, що перешкоджають їх випаровуванню, проте $\beta(t) > 0$ завжди. Тому, якщо $p < p_\infty$, час існування будь-яких наночастинок скінчений. А оскільки умова $p < p_\infty$ виконується завжди, можна зробити висновок, що типовий еволюційний сценарій речовини, яка отримана з перенасиченої пари і не зазнала хімічних перетворень, саме такий.

В парі, тиск якої відповідає умові (6.13), при $p/p_\infty = C_0/C_\infty$ відбувається зародження і ріст численних наночастинок. В результаті цього тиск пари знижується до рівня

$$p = p_\infty \exp\left[-l_H / (l_R + l_0)\right].$$

Після цього пара починає виходити з системи, в результаті чого тиск її знижується до рівня, який випадково міняється в часі навколо незмінного середнього значення \bar{p} . Внаслідок зниження тиску наночастинки випаровуються, причому повне випаровування наночастинок при $\beta(t) = \beta = const$, відбувається протягом часу

$$t_K = \frac{l_M (2\pi m_0 kT)^{1/2}}{g_0 (p_\infty - \bar{p}) \beta}.$$

Очевидно, можливі й циклічні сценарії, один з яких можна реалізувати за наступних умов. Насичена пара об'ємом V_0 стискається до об'єму V_1 , коли концентрація пари C відповідає умові (6.13), і утримується при $V_1 = const$ та постійній температурі протягом часу t_1 . Потім система розширюється до вихідного об'єму V_0 і перебуває протягом часу t_K при $V_0 = const$ і вихідній температурі.

Якщо при $t > t_1$ в систему надходить реагент, що може вступати в топохімічну реакцію з наночастинками, причому його концентрація в середовищі виявляється достатньою для насичення середовища продуктом реакції, то наночастинки зазнають хімічної деградації. Кожна наночастинка перекривається шаром продукту реакції, який поступово поширюється в її об'ємі.

Таким чином, експериментальний матеріал про наносистеми дозволяє встановити явища і процеси, що супроводжують утворення, впорядкування і деградацію наносистем. Зрозуміло, що закриті системи розвиваються немонотонно. На стадіях зародження, росту і агломерації морфологічна і структурна різноманітність розширюється, а на стадіях визрівання і структурного впорядкування – звужується. На початковому етапі розвитку закриті наносистеми розвпорядковуються, а на кінцевому – впорядковуються. У відкритих системах еволюція, як правило, не призводить до зникнення наночастинок. В будь-яких системах направлена зміна стану частинок відбувається на фоні значних флуктуацій швидкості процесів, причому

Розділ 6. Технологія отримання ізольованих наночастинок та еволюція вільної паносистеми
масштаб таких флуктуацій набагато більший від молекулярного. В результаті цього зміна функції розподілу частинок за параметрами стану відбувається у відповідності з рівнянням Фоккера-Планка. Цей факт може стати фундаментом для формулювання основного рівняння фізико-хімічної еволюції наносистем на базі рівняння (6.8).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Класифікація методів отримання нанорозмірних частинок.
2. Фізичні методи отримання нанорозмірних частинок.
3. Хімічні методи отримання нанорозмірних частинок.
4. Методи отримання напівпровідникових наночастинок.
5. Основи золь-гель процесів отримання наноструктурованих матеріалів.
6. Суть методу молекулярних пучків.
7. Катодне розпилення для отримання наночастинок.
8. Аерозольний метод.
9. Методи механічного диспергування.
10. Ультразвукове диспергування. Основні параметри процесу.
11. Суть отримання наночастинок розпилюванням матеріалів.
12. Назвіть основні методи нагріву матеріалу при випаровуванні та конденсації нанопорошків.
13. Вакуумна сублімація нанопорошків.
14. Синтез нанорозмірних частинок в реакціях відновлення.
15. Створення високодисперсних порошків відновлення.
16. Гібридне диспергування для самоподрібнення металів та оксидів.
17. Метод газофазних реакцій для створення наночастинок.
18. Електрохімічні методи отримання наночастинок.
19. Суть пасивації наночастинок та методи їх здійснення.
20. Мікро капсулювання та методи його здійснення.

21. Що таке кластери?
22. Диспергування макроскопічних частинок у розчинах.
23. Синтез наночастинок змішаного складу.
24. Біологічні підходи до одержання нанорозмірних матеріалів.
25. Що таке золі? Їх роль в золь-гель синтезі наночастинок.
26. Що таке силанізація наночастинами, як її проводять?
27. Що таке темплатний синтез?
28. Фрагментаційний метод перетворення тіла макроскопічного розміру в нанорозмірний.
29. Яка різниця між конденсаційним та топохімічним методом перетворення тіла макроскопічного розміру в нанорозмірний?
30. Опишіть процес агрегації.
31. Мінливість наносистеми.
32. Процес спонтанного впорядкування частинок.
33. Суть процесу упорядкування домішкового складу речовини.

Розділ 7. НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ**7.1. Нанорозмірні надпровідники**

Відомо, що надпровідність – це явище втрати за певних умов провідником опору. Таке явище має місце при температурах, нижче від так званої *критичної температури* T_k , що є важливою технічною характеристикою явища. Зважаючи на унікальність явища надпровідності, зокрема, з огляду на його практичне використання, пошуки шляхів підвищення критичної температури тривають вже біля 100 років, тобто починаючи з часу відкриття цього ефекту. 30 років тому відбулося видатне відкриття нового класу високотемпературних надпровідників (ВТНП). Нині вони є предметом всесторонніх теоретичних, експериментальних, технічних досліджень. На жаль, дотепер не встановлений механізм ВТНП, який би забезпечив більш цілеспрямований напрям досліджень. Проте це не стримує експериментальні та технічні дослідження високотемпературних надпровідників. До таких досліджень долучаються й об'єкти, що описуються в підручнику. Нижче торкнемося проблем, і досягнень в таких дослідженнях.

Метод отримання монокристалічного шару $Zr(Y)O_2$ на сапфірі. Для синтезу на підкладці з сапфіру $\alpha-Al_2O_3$ досконалої структури високотемпературного надпровідника ітрієвої системи (YBCO) необхідно враховувати дифузійну взаємодію надпровідникового шару та підкладки, яка виникає в технологічному процесі. У зв'язку з цим використовується буферний шар $Zr(Y)O_2$ товщиною 20 нм з високою якістю сапфіру в поверхневому шарі товщиною 10 нм. При виготовленні плівок $Zr(Y)O_2$ досконалість кристалографічної структури контролюється методом дифракції відбитих електронів. Покращення кристалічної структури підкладки можна здійснювати відпалюванням при температурі 1850 °С в атмосфері кисню.

Буферні шари $Zr(Y)O_2$ одержують ВЧ магнетронним розпиленням у газовому середовищі Ar, O_2 мішеней із суміші оксидів цирконію ZrO_2 та ітрію

Y_2O_3 . Оксид ітрію в кількості 9 мол. % забезпечує стабілізацію кубічної решітки буферного шару. Для запобігання взаємної дифузії ітрію при високих температурах формування верхнього шару надпровідника необхідно щоби вміст ітрію був однаковий у буферному шарі та шарі надпровідної плівки $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

Буферний шар з досконалою кристалічною структурою та морфологією поверхні забезпечується оптимізацією технологічного процесу виготовлення шару двоокису цирконію. Перші ознаки впорядкування кристалічної структури $Zr(Y)O_2$ спостерігаються при температурі підкладки понад 250°C. Плівки мають полікристалічну структуру з присутністю аморфної фази. З підвищенням температури до 350...500°C починає проявлятися орієнтуючий вплив підкладки і відбувається впорядкування кристалічної структури. В цьому діапазоні температур кристаліти ростуть орієнтовано з віссю текстури (100) перпендикулярно до площини підкладки.

Подальше підвищення температури сприяє зниженню розорієнтації кристалітів текстурованої плівки в площині підкладки, а рефлексії на електроннограмах стягуються в точки. Вирощені при температурі 550...750°C плівки складаються з кристалітів з невеликою кутовою розорієнтацією. В цих плівках ще присутня аморфна фаза. При температурі 700°C дифракційна картина відповідає мозаїчному монокристалу з кутом розорієнтації 3...5°, а аморфний фон слабкий. В діапазоні температур 800...900°C буферні шари являють собою однорідні на великій площі блочні монокристалічні плівки. При температурі підкладки вищій, ніж 900°C, кристалографічна структура плівок погіршується.

Наведені результати отримані за умов, коли підкладка в процесі одержання плівки знаходиться під від'ємним потенціалом. При цьому вона зазнає бомбардування додатньо зарядженими частинками плазми, в першу чергу іонами Ar^+ . Виявлено, що бомбардування плівки, яка росте, іонами Ar^+ з

енергією близькою до порогової енергії розпилення цієї речовини, сприяє усуненню з поверхні адсорбованих атомів та покращенню кристалічної структури. Радіаційні дефекти, що виникають при цьому, незначні і відпалюються під час високотемпературної обробки.

Склад газової суміші значною мірою впливає на структуру та морфологію поверхні буферних плівок. Магнетронне розпилення може здійснюватися в діапазоні тиску газової суміші Ar/O_2 0,5...1,5 Па. В діапазоні потужності 200...300 Вт швидкість осадження становить 3...5 нм/с. Найкращі результати одержано, коли тиск суміші $p_{\sigma}=0,7$ Па, а парціальний тиск кисню становить 10...30%. Від чистоти та співвідношення використаних газів залежить чистота буферного шару. Забруднення контролюють методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, яка дозволяє визначити вміст таких елементів, як кисень і вуглець. На поверхні виявлено наявність вуглецю, кількість якого різко зменшується до глибини 1,5 нм, стаючи мізерно малою в глибших шарах. Для зменшення негативного впливу забруднень вуглецем проводять короткочасний відпал при високій температурі в атмосфері кисню.

Плівці $Zr(Y)O_2$, одержаній в оптимальному режимі виготовлення відповідає кубічна решітка зі структурою близькою до монокристалічної.

Метод формування плівок $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. При отриманні надпровідних тонких плівок $YBCO$ методом магнетронного розпилення виникає проблема негативного впливу бомбардування високоенергетичними частинками на поверхню підкладки, що призводить до руйнації кристалічної структури, зміни складу і робить неможливим одержання *in situ* шарів надпровідників з досконалою структурою. Ослаблення бомбардування може бути здійснене підвищенням тиску газів, використанням у магнетронній системі сильних магнітів для обмеження області просторової локалізації плазми, введенням сіткового захисного електрода, розміщенням підкладки не на осі.

Позитивні результати отримано для схеми розпилення з зустрічним розміщенням мішеней. Два варіанти систем, показані на рис. 7.1. Мішені

діаметром 100 мм було розміщено на відстані 100 мм одна від одної. В системі *a* магнітне поле в центрі зони ерозії на поверхні мішені становило 0,4 Тл. В системі *б* ця величина була рівна 0,3 Тл.

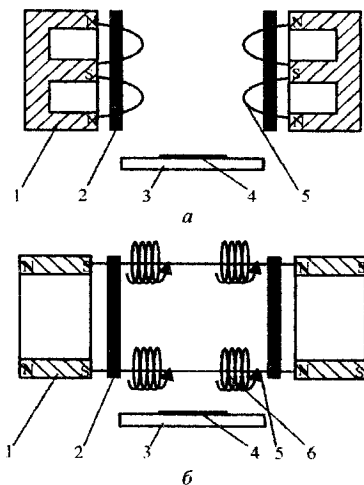


Рис. 7.1. Конструкції розпилювальних систем *a* і *б*:

1 – постійний магніт; 2 – мішень; 3 – нагрівник; 4 – підкладка;
5 – силові лінії магнітного поля; 6 – траєкторія руху електронів

Порівняльний аналіз двох типів магнетронних систем показав, що ефективність плазмоутворення в системі *б* вища, ніж у системі *a*, яка складається з двох незалежних зустрічно розміщених планарних магнетронів. Плівки високої якості були одержані в обох варіантах. Однак у випадку *б* площа плівок з надпровідними властивостями є більшою; наявність поздовжнього магнітного поля збільшує зону ерозії і, відповідно, швидкість осадження в чотири рази. Крім цього, варіант системи *б* дозволяє зберегти високу швидкість осадження на великих відстанях від осі системи до підкладки.

На електричні характеристики плівок найбільше впливає температура підкладки та тиск всередині камери. Плівки високотемпературного надпровідника одержують напленням протягом 4 год. на підкладку, нагріту до температури 840...870°C. Процес проводиться в суміші газів аргону і кисню

при загальному тиску 180 Па в якому парціальний тиск кисню складає 30%. Для діапазону температур підкладки 120 +950°C і тиску газової суміші Ar/O_2 1÷ 50 Па температурні залежності наведені на рис. 7.2. Парціальний тиск кисню в діапазоні 0,05...0,1 Па мало впливає на параметри плівок.

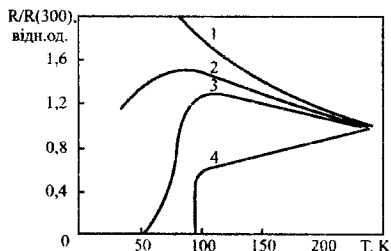


Рис. 7.2. Температурна залежність відносного опору плівок $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ для різного тиску газової суміші, Загальний тиск газової суміші, Па:

1 – 1; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 50

Плівки надпровідника $YBCO$ товщиною до 100 нм з найкращими електричними характеристиками одержують за температури підкладки 850°C. Плівки складу $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, напилені на підкладки $SrTiO_3$, мали температуру початку переходу у надпровідний стан $T_{co} = 90...91$ К, а закінчення переходу $T_{ce} = 89$ К. Густина струму $j_c = 2 \cdot 10^6$ А/см². Для плівок, напилених на підкладки сапфіру з буферним шаром $ZrO_2(Y)$, аналогічні характеристики є такими: $T_{co} = 90$ К, $T_{ce} = 87...88$ К, $j_c = 10^6$ А/см².

Отримання тонких плівок системи $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$. Тонкі плівки цієї системи можна отримувати за двостадійною схемою. На першій стадії тонкі плівки стехіометричного складу осаджують на монокристалічні підкладки (100) $SrTiO_3$ або (100) MgO методом магнетронного розпилювання. Основні технічні складнощі при розпилюванні пов'язані з отриманням стехіометричного складу плівки, оскільки система містить п'ять металів з досить різними властивостями.

Висока стабільність та відтворюваність результатів була досягнута в результаті використання мішеней базового складу $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$.

Перенесення речовини без втрат з мішені на підкладку вдалося здійснити вибором конструкції розпилювального вузла і парціальних тисків газів. Як відомо, в планарній магнетронній системі плівки зазнають бомбардування атомами з високими енергіями. Цей процес зумовлює зміну складу на підкладці отриманої композиції. Тому систему виготовляють так, щоб отримати максимальний діаметр внутрішнього кільця ерозії на мішені. Для зменшення бомбардування підтримувався значний тиск газової суміші $Ar/O_2 - 2$ Па і використовується мала потужність джерела – 90 Вт.

Друга стадія формування надпровідникових структур – рекристалізаційний відпал, під час якого утворюється сполука з необхідною кристалічною решіткою.

У надпровіднику на основі вісмуткової системи утворюється кілька надпровідних фаз $Bi_2Sr_2Cu_1O_x$, $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ і $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ з температурами переходу в надпровідний стан 60 К, 80 К і 110 К відповідно. Водночас, при температурі вище 700 °С легко утворюються фази різного складу без надпровідності. Як показують дослідження, з надпровідних фаз найпростіше формується $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$.

На формування надпровідника, крім температури і тривалості відпалу, значною мірою впливає склад атмосфери над поверхнею плівки. Під час відпалу в атмосфері інертного газу відбувається часткове плавлення та інтенсивне випаровування двох компонентів – вісмуту і свинцю. Спостерігається також часткова втрата міді. Під час відпалу в кисневій атмосфері зберігається склад, але утворення надпровідної фази відбувається повільно. Позитивним є використання повітряної атмосфери з встановленням над поверхнею плівки парціального тиску насиченої пари вісмуту та свинцю.

Вплив величини вимірювального струму досліджується на містках шириною від 10 до 1000 мкм і довжиною від 2 до 10 мм при зміні струму в діапазоні від 100 нА до 500 мА. Можна відзначити два значення струму, коли

змінюється опір містка. Перше підвищення опору виникає коли густина струму сягає $10^2 \dots 10^3$ А/см². При цьому надпровідний перехід на залежності $R=R(T)$ зберігається. Друге підвищення опору і повне руйнування надпровідного переходу в досліджуваному діапазоні струму спостерігається не завжди. Струм руйнації перевищує $5 \cdot 10^5$ А/см². Діамагнітний відгук вказує, що перший критичний струм пов'язаний з провідністю слабких зв'язків, якими в цій структурі є межі між зернами надпровідника. Другий критичний струм відповідає втраті надпровідності в зернах плівки.

Для отримання відтворюваних результатів під час виготовлення надпровідних структур необхідно контролювати властивості меж між зернами. Для формування окремих джозефсонівських переходів слабкі зв'язки на межах зерен краще взагалі виключити. З цією метою досліджувався вплив різних легуючих добавок, наприклад срібла, на провідність границь між зернами. Срібло вводили в плівку під час напилювання. Для цього в зоні ерозії мішені встановлювались смужки срібла. Максимальний вміст срібла в плівках після відпалу відповідав формулі $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Ag_{0,6}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$. Плівки з сріблом, мали температуру повного переходу в надпровідний стан на 5 К вищу, ніж без срібла для однакових вимірювальних струмів, і були двофазними. Зерна обох фаз мали орієнтацію осі *C*, перпендикулярну до осі плівки. На рентгенівських дифрактограмах піки, що відповідали сріблу або оксиду срібла, були відсутні. З цього можна зробити висновок, що срібло в таких концентраціях не утворює окремої фази, а розчинене в кристалічній решітці надпровідника. Плівка містить орієнтовані вздовж осей підкладки кубічні кристали розміром 2...20 мкм. Якщо товщина плівки становить 50...100 нм, мікрорельєф має вигляд рівної гладенької поверхні.

Плівки, леговані сріблом, мають ряд особливостей, зокрема, менший опір у момент початку переходу в надпровідний стан при температурі 110 К (опір становив 0,33 від значення при 20°C), вужчий температурний діапазон

переходу в надпровідний стан (менше 5 К), вище значення критичної густини струму ($\geq 10^4$ А/см²).

Формування нанорозмірної планарної активної зони. Для створення джозефсонівського переходу в надпровідниковій структурі необхідно розділити дві області надпровідника шаром діелектрика або провідника розміром 3...30 нм, що пов'язано з довжиною кореляції зв'язаних електронів у таких матеріалах. Розроблені методи дозволяють одержувати структури з одним шаром надпровідника. Методи локального керування властивостями надпровідникового шару лише недавно почали інтенсивно розвиватися.

Перший метод створення нанорозмірних планарних зон – це використання бікристалічних підкладок. Ними можуть бути, наприклад, монокристалічні підкладки титанату стронцію діаметром 10 мм. Критичні параметри півки високотемпературного надпровідника на краях підкладки: $T_{co}=91$ К, $T_{cc}= 89$ К, $j_c=2 \cdot 10^6$ А/см². На суцільній надпровідній півці методом фотолітографії формувались містки довжиною 1...3 мм і шириною 5, 10, 20 і 50 мкм. Фотошаблон розміщували так, що середина містка збігалася з лінією зміни напрямку кристалічної орієнтації підкладки. Через те, що півки надпровідника орієнтовані за підкладкою, вони також мали дефектну зону, пов'язану зі зміною кристалографічної орієнтації. Це структурне порушення під час вимірювання електричних характеристик надпровідникової структури проявлялось як окремий джозефсонівський перехід. На вольт-амперних характеристиках таких структур, поміщених у зону НВЧ-опромінення, виникали сходинок (рис. 7.3). Період повторення сходинок пов'язаний з частотою зовнішнього опромінення.

Другий метод полягає в зміні рельєфу підкладки вздовж мікросмужки. Існують різні методи створення сходинок на підкладці: плазмове травлення незахищеної частини підкладки, створення локальної конфігурації тонкого шару $Zr(Y)O_2$. В обох випадках одержано позитивний результат, хоча й

слабший, ніж у випадку використання бікристалічних підкладок. Це пов'язано з розмитістю межі сходинок рельєфу.

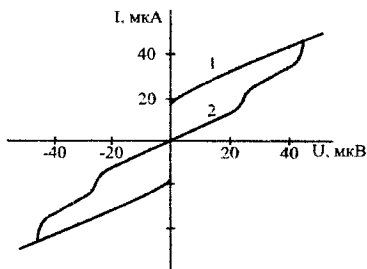


Рис. 7.3. Вольт-амперна характеристика мікросмужки YBCO на бікристалічній підкладці:

1 – зразок захищений від зовнішніх електричних і магнітних полів; 2 – зразок опромінено зовнішнім полем з частотою 10 ГГц

Під час плазмового травлення підкладки порушується її поверхневий шар. Наступне полірування поверхні порушеного шару призводить до згладжування сходинок на підкладці. Результатом цього є погана відтворюваність властивостей рельєфу і, відповідно, неелектричних характеристик структури.

Для створення планарних активних зон шар $Zr(Y)O_2$ наноситься на монокристалічну підкладку титанату стронцію. Потім методом фотолітографії цей шар усувається на половині підкладки. Після цього наносять суцільний шар надпровідника ітрієвої системи і фотолітографією формуються містки. Центри містків розташовуються на краю шару двоокису цирконію.

У третьому методі використовуються властивості полікристалічних структур. Межі між зернами є природними активними зонами з характерними розмірами від часток нанометра до кількох нанометрів. Недоліком такої структури є велика кількість таких меж вздовж надпровідникового елемента, неоднорідність їхніх структурних і електричних властивостей, складність керування їхніми властивостями. Для створення надпровідникових структур цього типу використовувались плівки системи $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$. Зменшення

кількості міжзеренних меж за рахунок збільшення розміру зерна можна досягти зміною, зокрема, рекристалізаційного відпалу.

Надпровідність фулеренів. Відомо, що магнітне поле не може проникати в речовину в надпровідному стані. Останнє проявляється в зменшенні магнітної сприйнятливості χ зростає до значення $\chi = -1$. У 1991 р. А.Ф. Хебард зі співробітниками в *Bell Telephone Laboratory* виявив перехід в надпровідний стан при температурі 18 К легovanого калієм кристала C_{60} . Про це свідчило падіння намагніченості (рис. 7.4). Виявляється, що новий клас надпровідних речовин має просту кубічну решітку і містить усього два хімічних елементи. Невдовзі після першого повідомлення було виявлено, що решітку можна легувати багатьма лужними металами, а температуру надпровідного переходу можна підняти до 33 К для Cs_2RbC_{60} . Зі збільшенням радіуса атома домішки параметр кубічної решітки C_{60} росте, а з ним росте і критична температура надпровідного переходу. На рис. 7.5 показана залежність температури переходу в надпровідний стан від параметра решітки.

Інтеркальований атомами калію графіт стає надпровідним при надзвичайно низьких температурах – всього кілька десятих градуса за шкалою Кельвіна.

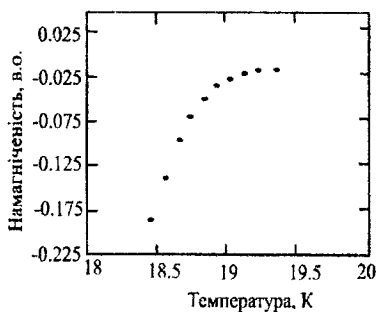


Рис. 7.4. Крива намагніченості K_3C_{60} від температури, що демонструє перехід у надпровідний стан

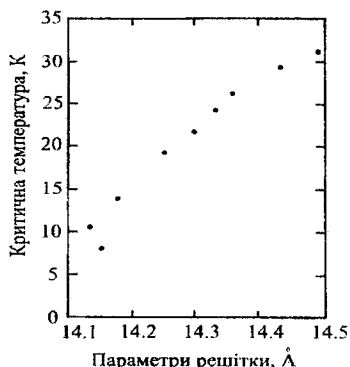


Рис. 7.5. Залежність температури надпровідного переходу сполуки A_3C_{60} (A – лужний атом) від параметра решітки

7.2. Наноструктуровані кристали для фотоніки

В кристалах для фотоніки діелектричні частинки утворюють решітку з відстанями між частинками, співмірними з довжиною хвилі видимого світла. Такі кристали володіють цікавими оптичними властивостями. Перш ніж їх обговорювати, розглянемо відбивання хвиль у звичайних металічних решітках. Нагадаємо, що, згідно зонної теорії, електрон в кристалічній ґратці описується хвильовою функцією вільної частинки з деякою ефективною масою. З цієї теорії випливає важливий висновок про виникнення щілини – забороненої зони - шириною E_g , що є наслідком бреггівського відбивання. Це означає, що хвилі певних довжин в решітці поширюватися не будуть.

У 1987 р. Яблонович і Джон запропонували ідею створення решітки з такими відстанями в ній, при яких *світло* зазнавало би бреггівського відбивання. Для видимого світла це можливе при відстанях між частинками в такій решітці $\sim 0,5$ мкм або 500 нм, тобто в 1000 разів більших, ніж між атомами в кристалі. Такі решітки створюють штучно шляхом електронно-променевої або рентгенівської літографії. По суті, це – періодична структура діелектричних частинок, відстань між якими ~ 500 нм. Перший такий тривимірний кристал був створений Яблоновичем для мікрохвильового випромінювання таким чином: на брусок діелектрика накладалась маска з впорядковано розміщеними отворами, і, згідно з цією маскою, матеріал „просвердлювали” в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Збирання мікрооброблених кремнієвих пластин у пакети з заданою відстанню між ними є ще одним методом отримання подібних структур. Інший підхід полягає у створенні решітки з окремих діелектричних елементів, що не торкаються між собою. На рис. 7.6 показаний приклад двохвимірної кристала, утвореного впорядкованими в квадратну решітку діелектричними стрижнями.

Опис поведінки світла в таких кристалах вимагає розв’язування рівняння Максвелла з діелектричною проникністю, що періодично міняється. Пов’язане з

ним рівняння Гельмгольца за відсутності зовнішніх струмів записується у вигляді

$$\nabla^2 H(r) + \varepsilon \left[\frac{\omega^2}{c^2} \right] H(r) = 0$$

де \vec{H} – напруженість магнітного поля магнітного поля електромагнітної хвилі, а ε – відносна

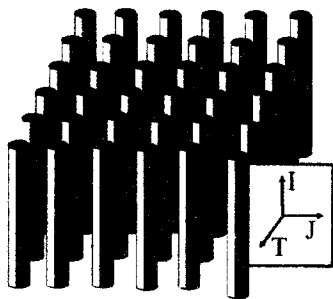


Рис. 7.6. Двохвимірний кристал для фотоніки, створений впорядкованим розміщенням довгих циліндрів з діелектричного матеріалу в вузлах квадратної решітки

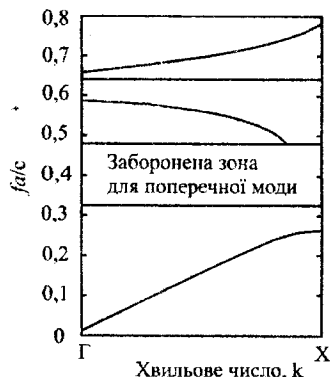


Рис. 7.7. Частина дисперсійної кривої для поперечних магнітних мод кристала для фотоніки, утвореного квадратною решіткою стрижнів з оксиду алюмінію. Вздовж осі ординат відкладена частота f , помножена на

діелектрична проникність кристалу.

Для світла в подібних кристалах можна знайти точний розв'язок цього рівняння і одержати закон дисперсії поперечних магнітних мод. Решітка, сконструйована для мікрохвильового діапазону, складається із стрижнів Al_2O_3 ($\varepsilon = 8,9$) з радіусом 0,37 мм і довжиною 100 мм, відстань між центрами яких становить 1,87 мм. Щільніші решітки зі стрижнів конструюються для хвиль видимого діапазону. На рис. 7.7 зображена дисперсійна залежність магнітних мод у випадку решітки зі стрижнів (тут Γ і X точки високої симетрії в k -просторі квадратної решітки). Наявність забороненої зони означає, що електромагнітні хвилі з частотами з діапазону такої зони не можуть поширюватися в такій решітці. Нижче від щільності інтенсивності світла велика, і, за аналогією до термінів *валентна зона* і *зона провідності*, ця область називається *діелектричною зоною*. Вище від щільності інтенсивності світла низька, і ця область називається *хвильовою зоною*.

Тепер розглянемо, що відбудеться коли з такої решітки забрати один ряд стрижнів, тобто створити лінійний дефект. (Така акція аналогічна введенню домішок *n*- або *p*-типу в напівпровідник для створення локальних рівнів у забороненій зоні). В області, де стрижні відсутні, працюватиме канал, в якому дозволене поширення електромагнітних хвиль з частотами, що знаходяться в забороненій зоні, як показано на рис. 7.8. Хвилевід нагадує трубку, що обмежує в просторі поширення електромагнітної енергії тільки в одному напрямку. Цікавою особливістю такого хвилеводу є та, що світло в ньому може поширюватися і у випадку різких згинів каналу, на відміну від оптоволоконного кабелю. Поширення світла без втрат в оптоволоконному кабелі ґрунтується на явищі повного внутрішнього відбивання на внутрішній поверхні кабелю. Якщо волокно вигнути занадто сильно, кут падіння світла стає меншим від граничного кута, при якому має місце повне внутрішнє відбивання, і світло виходить за межі волокна, втрачаючи частину своєї енергії. У нашому випадку через те, що частота світла в каналі лежить у

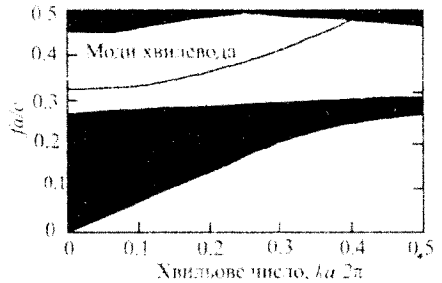


Рис. 7.8. Вплив усунення одного ряду стрижнів з квадратної решітки кристала, що призводить до виникнення рівня в забороненій зоні з властивостями хвилеводу. Вздовж осі ординат відкладена частота f , помножена на параметр решітки a і поділена на швидкість світла c

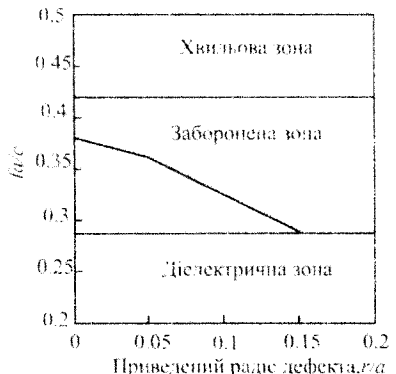


Рис. 7.9. Залежність частоти локалізованих станів у забороненій зоні в залежності від радіуса одного стрижня r в квадратній решітці. Вздовж осі ординат відкладена частота f , помножена на параметр решітки a і поділена на швидкість світла c

забороненій зоні, світло не може вийти з нього в кристал, тобто воно поширюється вздовж каналу, навіть при різких його згинах. Шляхом усунення одного стрижня або зміни його радіуса в такому кристалі можна створити резонансну порожнину. Частота породженого при цьому рівня у забороненій зоні залежить від радіуса стрижня, як показано на рис. 7.9. Така залежність дає метод настроювання частоти порожнини.

Можливість керувати інтенсивністю світла і збирати його в малих областях створює перспективу використання таких кристалів у якості фільтрів і зв'язувальних пристроїв у лазерних системах. Нагадаємо, що спонтанна емісія – це емісія світла, що відбувається під час релаксації збудженого стану в стан з меншою енергією. Здатність керувати спонтанною емісією – необхідна умова нормальної роботи лазера. Швидкість релаксації атомних збуджень залежить від коефіцієнта зв'язку між атомом і фотоном та густини доступних для випромінюваного фотона мод електромагнітних коливань. Описані вище структури дають змогу керувати цими параметрами незалежно.

Напівпровідникові технології є основою інтегрованої електроніки. Проблема розміщення великої кількості транзисторів на одному чіпі вимагає подальшої мініатюризації елементів. На жаль, це призводить до зростання опору і більшого розсіювання енергії. Один з можливих напрямків розвитку мікросхемної техніки майбутнього полягає у використанні світла і фотоніки. Світло в діелектричному середовищі рухається набагато швидше, ніж електрон у провіднику, і може передавати більшу кількість інформації щосекунди. Смуга частот пропускання оптичних систем, таких як оптоволоконні кабелі, лежить у діапазоні терагерц, а електронних систем (зі струмом, що тече по провідниках) – кілька гігагерц, тобто є на три порядки нижчою.

Фотоніка має більший шанс стати в майбутньому основою інтегрованих оптичних кіл. Один з перспективних шляхів подальшого збільшення ефективності нелінійно-оптичних та електрооптичних пристроїв пов'язаний зі створенням оптичних елементів, які поєднують властивості оптичних

хвилеводів та одновимірних структур з розглянутими вище фотонними забороненими зонами (*ФЗЗ-структур*), які дозволяють вирішити проблеми фазового і групового синхронізму. Інтегрально-оптичні та волоконно-оптичні елементи з одновимірними ФЗЗ-структурами широко використовуються зараз як у фундаментальних дослідженнях, так і в практиці. Це пов'язано з тим, що одновимірні ФЗЗ-структури порівняно з дво- і тривимірними ФЗЗ-структурами легко одержати за допомогою сучасних методів мікро- та нанотехнологій.

З практичної точки зору найбільший інтерес викликає використання *розподілених бреггівських відбивачів* (РБВ) - одновимірних періодичних оптичних структур для формування одновимірних ФЗЗ-структур у волоконних і канальних світловодах. Одержані таким чином гібридні оптичні елементи можуть ефективно описуватися в рамках теорії одновимірних фотонних кристалів. Численні використання волоконних світловодів та інтегрально-оптичних елементів з РБВ ґрунтуються на використанні їхніх дисперсійних та відбивальних властивостей, пов'язаних з наявністю в спектрі пропускання фотонної забороненої зони. Розподілені бреггівські відбивачі використовуються в якості багат шарових дзеркал, компресорів оптичних імпульсів, вузькосмугових фільтрів, оптичних обмежувачів і перемикачів, логічних елементів, компактних перетворювачів частоти і компенсаторів хроматичної дисперсії в системах дальнього волоконно-оптичного зв'язку.

У неоднорідних періодичних середовищах, що складаються з двох почергових шарів із різними показниками заломлення, діаграма станів суттєво міняється. На відміну від однорідного середовища на діаграмі станів двошарового періодичного середовища з'являються заборонені зони всередині області існування світлових хвиль вільного простору. Оскільки під час падіння світлової хвилі з певними частотою ω і сталою поширення β на межу розділу двох середовищ у друге середовище проникає заломлена рухома хвиля тільки у випадку, коли там існує хвиля з такими самими значеннями частоти і сталої поширення, то світлові хвилі із забороненої для двошарового середовища зони

(але дозволеної для вакууму) відбиваються від періодичної структури. Як і під час повного внутрішнього відбивання, в другому середовищі виникатиме неоднорідна хвиля, що зменшується за експоненційним законом (зникаюча хвиля). В цьому разі механізм утворення заборонених зон полягає в інтерференції парціальних хвиль, відбитих від меж шарів, що періодично повторюються.

Дозволені є зони значень нормованої частоти і проекції хвильового вектора на вісь z світлової хвилі в середовищі, яке складається з плоских шарів прозорих діелектриків, які періодично чергуються, з показниками заломлення 4,6 і 1,6 і товщинами $0,33 \cdot a$ і $0,67 \cdot a$ відповідно (тут a – період розміщення шарів).

7.3. Сегнетоелектрики

Періодичні доменні структури у сегнетоелектриках. Як відомо, утворення 180° -них доменів в оксидних сегнетоелектриках пов'язане з нецентросиметричним розміщенням іонів металів (наприклад, Li і Nb для ніобату літію) відносно підрешітки аніонів кисню, причому напрямком зміщення катіонів визначає напрямок вектора поляризації в домені. Отже, переполяризація виникає під час зміщення іонів з одного нецентросиметричного положення вздовж осі спонтанної поляризації в інше нецентросиметричне положення. Тому всі відомі на сьогодні методи переполяризації можна розділити на дві групи: ті, що використовують зовнішні електричні поля, та ті, що використовують градієнти внутрішніх електричних полів.

Перші регулярні доменні структури були одержані під час звичайних технологічних операцій зі створення монодомених зразків: безпосередньо в процесі вирощування за методом Чохральського або термічної обробки після вирощування. В першому методі доменна структура формувалась під час охолодження до температури Кюрі, T_c , розплаву, що містив просторові

градієнтні концентрації домішкових іонів (наприклад, ітрію), причому період структури визначався градієнтним розподілом домішки. У другому методі для створення області з інвертованою поляризацією одночасно з нагріванням до температур, близьких до T_c , здійснювалась дифузія іонів титану або протонів у кристал чи, навпаки, дифузія іонів кисню або іонів, що утворюють решітку, з кристала. Якоюсь мірою близьким до розглянутого вище є спосіб отримання періодичних доменних структур скануванням поверхні сегнетоелектрика вузьким електронним пучком. Для створення доменів мікронного розміру використовувався пучок сканувального електронного мікроскопа.

Спільним для цих методів є поява великої кількості вільних електронів, які формують область просторового заряду. Утворене при цьому електричне поле, спрямоване проти поля спонтанної поляризації, відповідає за інверсію поляризації, особливо у випадку високих температур.

Оптично індуковані домени та періодичні доменні структури. Невдовзі після виявлення у 1966 р. в ряді сегнетоелектриків оптично індукованої зміни показника заломлення, названої *фоторефрактивним ефектом*, були створені так звані *фоторефрактивні* або, інакше, *голографічні* решітки. Вони формуються під час опромінення поверхні кристала двома інтерферуючими оптичними пучками і складаються з почергових смуг, які відрізняються градієнтами електричних полів і, внаслідок електрооптичного ефекту, градієнтами показника заломлення. Фотоіндуковані поля, особливо в кристалах з домішковими атомами зі змінною валентністю, можуть досягати значень $2 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ і створювати наведені зміни показника заломлення до 10^{-3} . Зараз голографічні решітки використовуються для перетворення оптичних і акустичних хвиль та запису інформації в оптичній або акустичній формі. Головним їхнім недоліком є легке стирання під час повторного оптичного опромінення або нагрівання вище 180°C. Тому були розроблені способи фіксації решіток і голограм на їх основі. Для фіксації використовувався режим

оптичного опромінення в діапазоні температур 120...150 °С, а напруженість індукованих полів досягала значень $10^{-4} \dots 10^{-5}$ В·см⁻¹.

Критичний розмір у сегнетоелектричних наноструктурах. Критичним розміром L_{cr} вважається мінімальна товщина плівки (або розмір кристала), при якій ще існує сегнетоелектрична фаза. Розглянемо, послідовну зміну

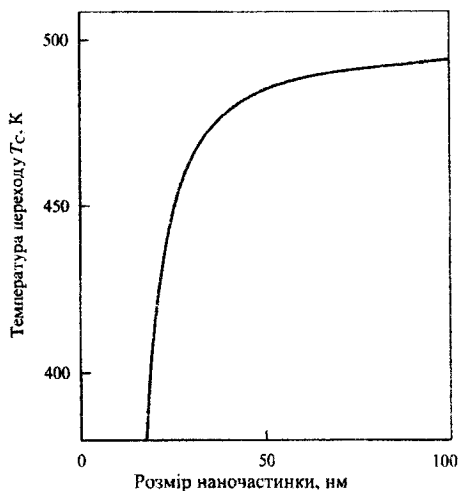


Рис. 7.10. Розмірний ефект у подрібнених кристалах $PbTiO_3$

властивостей сегнетоелектрика (напр., зміну температури Кюрі T_c), спричинених зменшенням товщини плівки. Експериментальний пошук критичного розміру є однією з фундаментальних задач фізики сегнетоелектриків.

Прояви розмірних ефектів в сегнетоелектриці ілюструє рис. 7.10, де наведено зсув точки Кюрі T_c в бік низьких температур у кристалах титанату свинцю в процесі їх подрібнення.

Критичний розмір було оцінено шляхом екстраполяції розмірної залежності T_c до абсолютного нуля. Видно, що така екстраполяція дає значення критичного розміру $L_{cr} \approx 20$ нм. Як буде показано далі, згідно останніх вимірювань плівки перовскітових сегнетоелектриків мають нижчі значення L_{cr} . Можливо, це пов'язано з тим, що вимірювання проводились не для вільних частинок, а для плівок з електродами, що істотно зменшує енергію екранування в кристалі. Слід також враховувати те, що визначення температури Кюрі проводилися за положенням м'якої моди. Нижче буде показано, що м'яка мода може зникати зі

зменшенням товщини плівки до критичного розміру l_{cr} , причому, в принципі,

$$l_{cr} \neq L_{cr}.$$

На початку 90-х років були виготовлені перші сегнетоелектричні плівки (Ленгмюра-Блоджетта) ЛБ. У 1993 р. сегнетоелектричний стан був виявлений в плівках ЛБ, виготовлених із співполімеру вініліденфториду-трифторетилену $P[VDF-TrFE]$ товщиною 30 моношарів (15 нм). Пізніше сегнетоелектричне перемикання було спостерігалось в двох моношарах (1 нм) і в одному моношарі (0,5 нм). Таким чином, було показано, що в сегнетоелектричному співполімері $L_{cr}=0$. Ці роботи, очевидно, стимулювали пошуки критичної товщини в інших сегнетоелектриках, у першу чергу, зі структурою перовскіту. Для перовскітових плівок критична товщина виявилась відмінною від нуля.

Та обставина, що в сегнетоелектричних плівках співполімеру, вирощених за методом ЛБ, виявилось можливим спостерігати сегнетоелектрику в одному моношарі (тобто відсутність критичної товщини), пов'язана, звичайно, з тим, що цей метод дає можливість послідовно нарощувати товщину плівки з точністю до одного моношару. З іншого боку, можлива відмінність у механізмі перемикання полімерних сегнетоелектриків (і пов'язана з цим відмінність у кінетиці перемикання) порівняно з перовскітовими сегнетоелектриками, здавалося б, не повинна впливати на критичну товщину. Остання, як було зазначено вище, визначається такими факторами як поверхнева енергія та енергія екранування, які не залежать від механізму перемикання. Проте слід враховувати, що в ультратонких плівках на розмірний ефект і критичну товщину можуть впливати нанорозмірні домени, їх наявність або відсутність. Так, у плівках зі структурою перовскіту нанорозмірні домени спостерігалися, а у надтонких сегнетоелектричних плівках співполімеру вони не спостерігаються і, можливо, відсутні. Отже, в принципі, в сегнетоелектричних плівках критична товщина може бути відсутня.

Пошук критичної товщини проводився протягом 30 років шляхом розвитку технології (в основному епітаксійної) отримання тонких і надтонких плівок сегнетоелектрика (переважно зі структурою типу перовскіту, $L \leq 10$ нм).

Як і об'ємним (спінінговим) плівкам P[VDF-TrFE] притаманна спонтанна поляризація $P_s \sim 0.1$ Кл·м⁻² в полярній орторомбічній фазі і фазовий перехід першого роду в неполярну фазу (очевидно, гексагональну) при температурах 80...100 °С (залежно від співвідношення між VDF і TrFE).

Співполімер складається з вуглецевих ланцюгів з відстанню ~ 2.6 Å між групами CH_2-CF_2 . Дипольний момент орієнтований перпендикулярно до ланцюга (і перпендикулярно до поверхні плівки). Плівка ЛБ утворюється перенесенням ланцюгів співполімеру з поверхні води на поверхню скла з напиленнями в якості електрода алісмінієм або платиною (нижній електрод). На підготовану таким чином плівку напилюють верхній Al- або Pt-електрод. Товщина моношару, що переноситься, становить 0.5 нм і контролюється

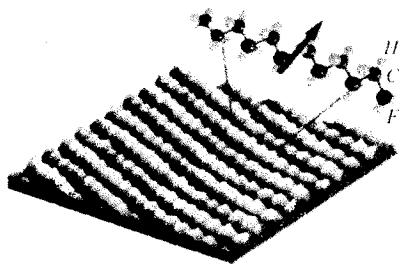


Рис. 7.11. Зображення двох моношарів P[VDF-TrFE] (~0:30) на графітовій підкладці в СТМ і структура вуглецевих ланцюгів у сегнетоелектричній фазі

еліпсометром. Діелектричні петлі гістерезису спостерігаються для плівок товщиною від 30 до 2 моношарів (15...1 нм). Перемикання надтонких плівок сегнетоелектричного полімеру спостерігалось в СТМ для двох моношарів (1нм) Для цього два моношари наносилися на графітову підкладку (рис. 7.11). На рис. 7.12 показано петлі гістерезису для одного

моношару. Плівка являла собою виготовлений за методом ЛБ сандвіч з двох моношарів полімеру, розділених шаром антрахінону (антрахінон не є сегнетоелектриком) (рис. 7.12, а). На рис. 7.12, б показано петлю гістерезису

одного моношару (0,5 нм). Важливо, що спонтанна поляризація одного моношару була набагато меншою, ніж $0,1 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$, а її релаксація становила $10^2 \dots 10^3 \text{ с}$ і залежала від напрямку поляризації. Останнє легко зрозуміти, якщо врахувати умови на межах моношару. Роль граничних умов у рамках феноменологічного підходу буде розглянута нижче.

Одна з перших спроб виявити критичну товщину в тонких перовскитових плівках була зроблена методом атомно-силової і п'єзоелектричної мікроскопії. Показано, що для сегнетоелектричних плівок $Pb(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$, вирощених методом магнетронного розпилення на допованих ніобієм кристалах $SrTiO_3$ (001), сегнетоелектрика зберігається аж до товщини 4 нм (десять елементарних комірок). Однак ця товщина не вважається критичною. Відомі надрешітки $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, та інші структури, що дають змогу виявити сегнетоелектрику в надтонких сегнетоелектричних плівках, однак критична товщина не визначалась.

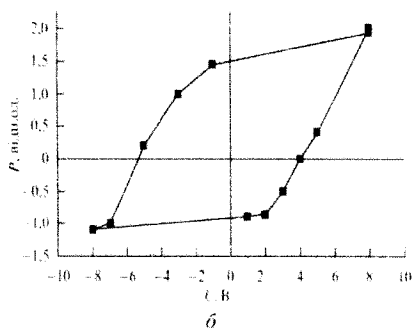
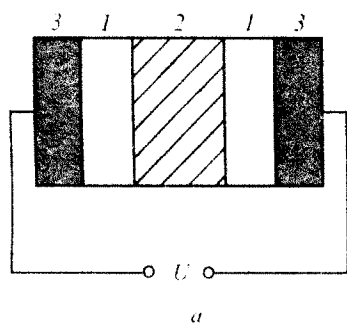


Рис. 7.12. (а) Сандвіч, що складається з двох моношарів свтвюлімеру (1), розділених моношаром антрахінону (2), 3 - алюмінієві електроди. (б) Петля гістерезису, отримана в результаті перемикання одного моношару (U - напруга на сандвічі)

Наявність критичної товщини в епітаксійних плівках $PbTiO_3$, вирощених на грані (001) $SrTiO_3$, була доведена методом рентгенівської дифракції. В цьому випадку $l_{cr}=1,2 \text{ нм}$ (три елементарні комірки). Було висунуто припущення, що в плівці існують анти-паралельні домени, що

зумо-вляють утворення сателітів на дифракційній картині. Для двох елементарних комірок сегнето-електричні домени не спостерігаються аж до $T=311$ К. Для трьох елементарних комірок сателіти виникають при $T=463$ К. Якщо вважати, що сателіти дійсно пов'язані з антипаралельною доменною структурою, то для $PbTiO_3$ критична товщина $L_{cr}=1,2$ нм.

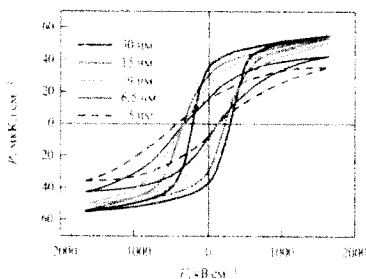


Рис. 7.13. Петлі гістерезису в гетероструктурах $SrRuO_3/BaTiO_3$. $SrRuO_3$ з різною товщиною плівки $BaTiO_3$. Для плівок, товщин від 5 нм, петлі не спостерігались

Критична товщина L_{cr} в $BaTiO_3$ була виявлена також прямим методом петель гістерезису. Досліджувалась гетероструктура $SrRuO_3/BaTiO_3/SrRuO_3$, епітаксійно вирощена на підкладці $SrTiO_3(001)$. В $BaTiO_3$ петлі гістерезису не спостерігались аж до товщини $L_{cr}=5$ нм (рис. 7.13).

З'явилися повідомлення про сегнетоелектричний стан в наногрубках

і нанодисках з твердих розчинів $Pb(Zr, Ti)O_3$ діаметром 3,2 нм.

У 1944 р. Онсагер вказав на наявність спонтанної поляризації в двовимірній кубічній решітці, у вузлах якої знаходяться диполі (спіни). Проте висновки цієї роботи не можна вважати доказом існування сегнетоелектрики в одному моношарі (або в одній елементарній комірці), оскільки вона не враховує механізми, відповідальні за існування критичного розміру. А з розвинутої наприкінці 40-х років минулого століття В. Л. Гінзбургом феноменологічної теорії сегнетоелектрики стало зрозумілим, що таких факторів, які зумовлюють критичний розмір, є два: поверхнева енергія та енергія екранування. Якщо товщина плівки така, що одна з цих енергій співмірна або більша від енергії решітки, сегнетоелектрика зникає.

Розглянемо спочатку розмірний ефект, пов'язаний з поверхневою енергією за відсутності поля деполіризації.

Для сегнетоелектричної плівки товщиною L зі спонтанною

поляризацією \vec{P} , перпендикулярною до її поверхні, з координатами $z = \pm L/2$ за відсутності поля ($\vec{E} = 0$) вільна енергія має вигляд :

$$G = E_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{D}{2\delta} (P_+^2 + P_-^2). \quad (7.1)$$

Тут D – кореляційний фактор, δ – коефіцієнт, що визначає поверхневу енергію, P_{\pm} – значення спонтанної поляризації для $z = \pm L/2$: α , β і γ – відомі коефіцієнти Ландау – Гінзбурга. Рівняння стану, одержане з вільної енергії (7.1), має форму рівняння Ейлера – Лагранжа:

$$D \frac{\partial^3 P}{\partial z^3} = \alpha P(z) + \beta P^3(z) + \gamma P^5(z) - \frac{4\pi}{L} \int_{-L/2}^{L/2} P(z) dz.$$

Граничні умови можна подати у формі

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = 0, \quad z = \pm \frac{L}{2}.$$

На рис. 7.14 крива демонструє розмірний ефект для $\delta > 0$ у вигляді залежності поляризації P від товщини шівки L . (Тут P_0 – спонтанна поляризація в об'ємному кристалі ($L \rightarrow \infty$), а товщина L нормована до кореляційної довжини $\xi = (D/|\alpha|)^{1/2}$). Нижня гілка на рис. 7.14 відповідає нестійкому розв'язку. На ньому видно існування критичної товщини L_{cr} , товщини, при якій зникає спонтанна поляризація:

$$L_{cr} \cong 0,85 \xi = 0,85 \left(\frac{D}{|\alpha|} \right)^{1/2}.$$

Припускаючи для перовскітів $D \sim 3 \cdot 10^{-18}$ м², $|\alpha| \geq 10^{-1}$ ($T \sim 300$ К), одержуємо $L_{cr} \leq 5$ нм. Отже, теорія Ландау – Гінзбурга може пояснити і розмірний ефект, і наявність критичної товщини L_{cr} , однак її значення, природно,

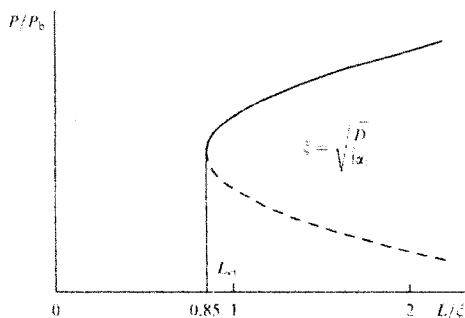


Рис. 7.14. Розмірний ефект і критична товщина в теорії середнього поля

залежить від точності оцінки кореляційного фактора D і коефіцієнта δ .

Проаналізуємо тепер роль другого фактора - впливу поля деполяризації на розмірний ефект. Доданок, що враховує поле деполяризації у вільній енергії

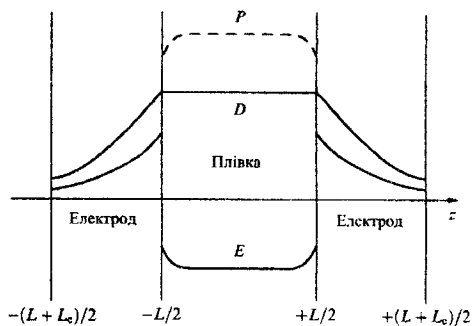


Рис. 7.15. Схема екранування поляризації в електродах

(рис.7.14), породжує додаткове зменшення поляризації P і температури фазового переходу T_c зі зменшенням товщини плівки.

Розглянемо сегнетоелектричну плівку товщиною L з металевими електродами товщиною $L_e/2$, як показано на рис. 7.15. Якщо електроди

закорочені, спонтанна поляризація плівки екранується в металі на довжині екранування Томаса – Фермі l_s . Це зумовлює додатковий внесок у вільну енергію (7.1):

$$\Delta G_s = -\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{U}{L+L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z) P(z) \right] dz.$$

Тут U – прикладена до електродів напруга, E_d – поле деполяризації, що задовольняє рівняння Пуассона (припускається, що всередині плівки заряди відсутні):

$$\frac{dE_d}{dz} = -\frac{1}{\chi} \frac{dP}{dz}, \quad |z| \leq \frac{L}{2}, \quad (7.2)$$

де χ – поляризованість сегнетоелектрика. До цього рівняння слід додати граничну умову

$$\int_{-L/2}^{+L/2} E(z) dz = U$$

і рівняння Томаса – Фермі для екранування в електроді

$$\frac{d^2 E}{dz^2} = \frac{E}{l_s^2}, \quad \frac{L}{2} < |z| < \frac{L+L_e}{2}. \quad (7.3)$$

Аналіз розв'язку (7.3) показує, що поле деполяризації призводить до перенормування коефіцієнтів у (7.1) і, отже, до додаткового розмірного ефекту. Якщо в (7.1) обмежитись тільки доданком, що враховує поле деполяризації, то критична товщина плівки дорівнює $L_c = \frac{2\chi C}{T_s \epsilon_0} l_s$,

де T_b – температура фазового переходу в об'ємному матеріалі.

На рис.7.16. показано залежність нормованої температури фазового переходу в плівці $t = T_c/T_b$ від її нормованої товщини $x = L/L_c$.

Вище вже згадувалося про роль граничних умов у розмірному ефекті та про оцінку критичного поля. В рівнянні (7.1) при граничних умовах (7.2) була врахована поляризація P_m , зумовлена невідповідністю решіток сегнетоелектрика й електрода (або матеріалу підрешітки на межі з сегнетоелектриком), термічних коефіцієнтів розширення і механічних напружень на межі (*mismatch ефект*).

Механічне напруження S_m (*misfit strain*) призводить до додаткового внеску в поляризацію (як і у невластних сегнетоеластиках). Цей ефект було названо *невласним розмірним ефектом* або *mismatch ефектом*. Припускалось,

що *mismatch* ефект якраз і відповідає за сегнетоелектрику в надтонких шарах і, отже, критичний розмір може мати невластну природу. З урахуванням поляризації P_m рівняння (7.1) і граничні умови мають вигляд

$$G = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 - P(z)E \right] dz + \frac{D}{2\delta} \left[(P_+ + P_m)^2 + (P_- + P_m)^2 \right],$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = -P_m \quad z = \pm \frac{L}{2}.$$

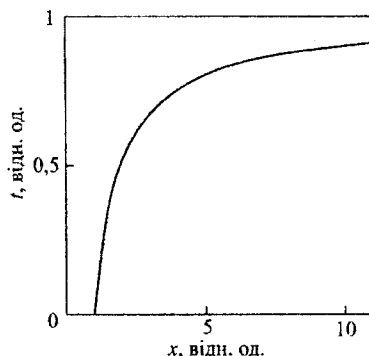


Рис. 7.16. Розмірний ефект і критична товщина для механізму екранування

З розв'язку рівнянь випливає можливість того, що критичний розмір L_{cr} в принципі, може дорівнювати товщині моношару (або одній комірки), тобто бути відсутнім.

На рис. 7.17 показано феноменологічну залежність поляризації в плівках $BaTiO_3$ від напруження стиску S_m , викликаного *mismatch* ефектом. Параметром кривих служить нормована до кореляційної довжини товщина плівки L/ξ .

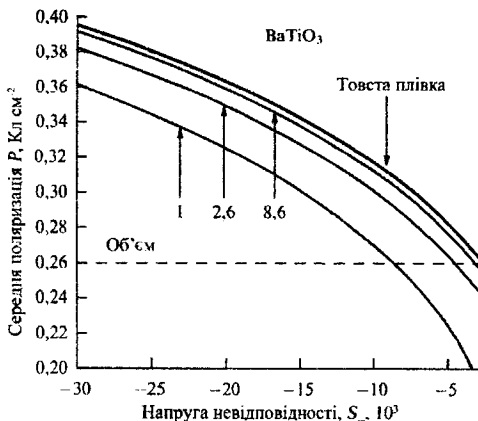


Рис. 7.17. Залежність поляризації в плівках $BaTiO_3$ від механічного напруження S_m (*mismatch strain*). Параметром кривих є нормована до кореляційної довжини товщина плівки

Зрозуміло, що ця теорія розглядає $BaTiO_3$ як ідеальний діелектрик без дефектів і пов'язаного з ними внутрішнього екранування та втрат. Всі ці додаткові фактори (а у випадку плівок ЛБ ще й вплив підкладки чи інших елементів структури сандвіча, що орієнтує диполі) призводять, як уже говорилось, ще й до релаксації поляризації у надтонких плівках. Було показано, що для плівок $BaTiO_3$ товщиною 6 нм у сандвічі $SrTiO_3$ - $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ вже у випадку напруги ~ 1 В тунельний струм може суттєво впливати на петлі гістерезису. Цим, зокрема, можна пояснити розходження в оцінці критичної товщини в теорії і в експерименті.

Дослідження кінетики перемикання сегнетоелектричних плівок співполімеру товщиною від 1 до 100 моношарів показало, що в діапазоні 1...30

моношарів ці плівки виявляли незвичайну кінетику: вона характеризується двома особливостями - за умови що до прикладеної напруги $U < U_C$, плівка не перемикається; перемикання відбувається лише за умови $U > U_C$. Якщо $U \rightarrow U_C$, перемикання має критичний характер, і час перемикання τ нескінченно зростає. Рис. 7.18 ілюструє цей характер критичного перемикання в ультратонких ЛБ плівках співполімеру товщиною 30 моношарів – саме до таких товщин спостерігається критичний характер перемикання. Для плівок більшої товщини (наприклад, 100 моношарів) час перемикання τ експоненційно залежить від U , криві перемикання не мають особливості при $U = U_C$.

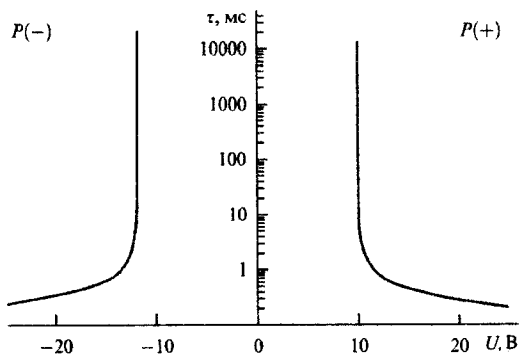


Рис. 7.18. Залежність часу перемикання ЛБ плівки співполімеру від напруги для двох напрямків перемикання, $|U_C| = 10$ В (30 моношарів).
Для $|U| < |U_C|$ перемикання відсутнє

Рівняння Ландау–Халатникова для перемикання сегнетоелектрика з фазовим переходом 1-го роду має вигляд

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial P} = -\alpha P - \beta P^3 - \gamma P^5 + E. \quad (7.4)$$

Тут, як і вище, P – спонтанна поляризація, F – вільна енергія, α , β і γ – відомі коефіцієнти Ландау–Гінзбурга, ξ – феноменологічний параметр – константа загасання, яка визначає швидкість перемикання. Рівняння (7.4) описує кінетику “власного” перемикання, не пов’язаного з рухом доменів.

Результат розв'язку рівняння (7.4) дає критичний характер перемикання сегнетоелектрика, коли $U=U_C$:

$$\tau^{-1} = \frac{\beta^2}{6.3\gamma\xi} \left(\frac{U}{U_C} - 1 \right)^{1/2}. \quad (7.5)$$

З (7.5) випливає, що перемикання має місце тільки якщо $U>U_C$, причому час перемикання τ прямує до нескінченності, якщо $U \rightarrow U_C$; при $U<U_C$ перемикання відсутнє.

7.4. Наноферромагнетика

Відомо, що будь-яке тіло володіє магнітними властивостями. Проте особливий інтерес для науки і техніки становлять *ферромагнітні матеріали (ферромагнетика)* – матеріали, в яких за певних умов накладанням зовнішнього магнітного поля можна сформувати магнітний момент. На рис. 7.19 представлена крива гістерезису, яка відтворює поведінку магнітного моменту феромагнетика при зміні зовнішнього магнітного поля.

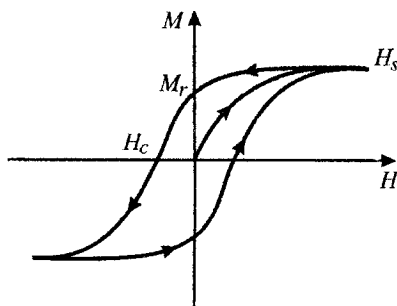


Рис. 7.19. Залежність намагніченості M від прикладеного магнітного поля H для магнітотвердого матеріалу (H_c - коерцитивна сила, M_r - залишкова намагніченість, H_s - намагніченість насичення)

Розглянемо особливості магнетизму в наноструктурах.

Унікальною особливістю *наноферромагнетиків* – феромагнетиків, утворених з нанооб'єктів, є формування в них заданого виду кривої намагнічування зміною розмірів нанооб'єктів. Так, можна добитися майже відсутності петлі гістерезису в нанорозмірних порошках розмірами 10...15 нм аморфних сплавів складу $Fe_{69}Ni_3CO_2$. В них індукція насичення становить 1,24 Тл, залишкова індукція 0,67 Тл, а коерцитивна сила – лише 0,53 А/м. Такі сполуки отримуються шляхом розкладу розчинів $Fe(CO)_5, Ni(CO)_4, Co(NO)(CoO)_2$ у

вуглецевому розчиннику декаліні ($C_{10}H_{18}$) в атмосфері інертного газу. Матеріали, розмір нанооб'єкта в яких містить один домен, не виявляють гістерезису. Такі матеріали називаються (див. Розділ 3) *суперпарамагнетиками*.

Найсильніші постійні магніти отримуються зі сплавів неодиму, заліза та бору, в яких залишкова індукція 1,3 Тл, а коерцитивна сила – лише $0,95 \cdot 10^6$ А/м. З аналізу результатів залежності коерцитивної сили від розміру нанооб'єктів в $Nd_2Fe_{14}B$ (рис. 7.20), витікає висновок про істотне падіння такої сили при зменшенні розмірів нанооб'єкту нижче 40 нм, а залишкове намагнічення при цьому, навпаки, росте.

Ці та багато інших прикладів показують, що зміною розмірів наночастинок може істотно міняти їхні магнітні характеристики.

Одними з основних носіїв інформації є магнітні матеріали. В них інформація зберігається як те чи інше магнітне впорядкування локальної області ферро-магнітного матеріалу. Ця локальна область називається *бітом*. Залишається актуальною ємність ферромагнітного накопичувача інформації – кількості бітів на одиницю його площі. Збільшення ємності наштовхується на той факт, що локальна намагніченість, через зменшення її локалізації, може бути знижена тепловою флуктуацією. Використання нанорозмірних частинок з високими значеннями намагніченості насичення дозволяє обійти цю загрозу. Якщо розміри наноферромагнетика такі, що він становить один домен, то орієнтація його магнітного моменту у зовнішньому магнітному полі набагато простіша, ніж у випадку звичайного ферромагнетика, який є сукупністю доменів з різноорієнтованими магнітними моментами.

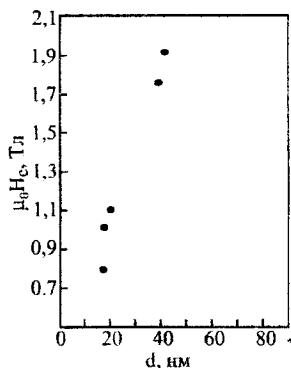


Рис. 7.20. Залежність коерцитивного поля від розміру частинок Nd-B-Fe

Розглянемо одну з моделей – модель Стоуна-Вольфарта, яка дозволяє описати поведінку динаміки нанорозмірних магнітних частинок. В моделі припускається, що такі частинки мають еліпсоїдальну форму, і за відсутності зовнішнього магнітного поля володіють двома стабільними положеннями. Ці положення визначаються W-подібною потенціальною ямою, зображеною на рис. 7.21. Під дією теплової флуктуації частинка може змінити орієнтацію магнітного моменту. Ймовірність такої зміни пропорційна

$$P \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

де E - висота потенціального бар'єру, що розділяє стабільні положення. Слід зазначити, що зміна орієнтації магнітного моменту можлива не лише коли

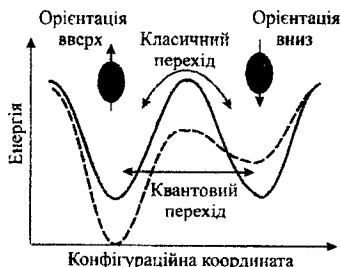


Рис. 7.21. Схема потенціалу подвійної ями, на якій показана залежність енергії від орієнтації магнітного моменту у відсутності (суцільна лінія) і при наявності (штрихова лінія) зовнішнього магнітного поля

теплова флуктуація $kT > E$, але й зі значно меншою ймовірністю за рахунок тунельного ефекту при $kT < E$. У зовнішньому магнітному полі потенціал міняється (зображений пунктиром на рис. 7.21) так, що один зі станів стає нестабільним. Зауважимо, що пропонується модель якісно описує динаміку магнітного моменту, проте не може претендувати на кількісний її опис. Серед причин, які не дозволяють досягнути кількісного опису, –

це ряд припущень. Зокрема, не враховується колективний характер орієнтації спінів атомів, що складають наночастинку, спрощено враховується залежність її об'єму в ефекті тощо.

Останнім часом тривають інтенсивні дослідження щодо створення феромагнетиків шляхом заповнення поруватих матеріалів магнітними наночастинками. Прикладом такого феромагнетика, створеного Природою, є феритин – біологічна молекула сферичної форми з внутрішньою порожниною з

діаметром 7,5 нм і зовнішнім 12,5 нм. Ця молекула є сховищем заліза, Fe^{3+} , в організмі. За нормальних умов порожнина феритину заповнена кристалічним оксидом заліза $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$, який може попадати в молекулу з оточуючого розчину в різних кількостях. Знижуючи температуру і досягаючи *температури блокування*, гальмуються термоактивовані переходи між різними магнітними орієнтаціями. Температура блокування чутлива до кількості атомів в порожнині – вона падає при їх зменшенні.

Іншим об'єктом інтенсивних досліджень наноферромагнетиків є *нановуглецеві феромагнетики*. При формуванні і рості нанотрубок обов'язковою є присутність частинок заліза або кобальту. Наприклад, при утворенні орієнтованих вуглецевих нанотрубок у результаті піролізу фталоціаніду заліза приймають участь дві частинки заліза. Менша з них служить зародком, на якому утворюється трубка, а з протилежного - більша, що пришвидшує ріст нанотрубки.

Стінки нанотрубок відіграють важливу роль для зменшення взаємодії між наночастинками заліза. Зміни такої взаємодії можуть бути засобом до досягнення бажаних магнітних характеристик наноферромагнетиків.

7.5. Наночастинки у технології пристроїв генерування енергії

Катоди літєвих джерел струму. Прагнення до удосконалення джерел живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій актуалізувало дослідження, спрямовані на отримання нових речовин, здатних зворотно поглинати й віддавати іони лужних металів, головним чином, літію.

Сьогодні, коли проблема підвищення енерговіддачі одиниці маси та об'єму речовини набуває особливої ваги, задача покращення характеристик відомих систем, поряд з пошуком нових, стає особливо нагальною. В цьому відношенні пошук дешевих, екологічно чистих катодних матеріалів літєвих джерел струму є однією з найактуальніших задач сьогодення. Бурхливий розвиток нанотехнологій, просування науки у наносвіт дав підстави вважати,

що одним з ефективних методів вирішення цієї проблеми є перехід до нанорозмірності часток катодно активного матеріалу, які беруть участь в Li^+ -інтеркаляційних струмоутворюючих реакціях. Дійсно, застосування нанодисперсного FeS_2 в джерелах з літєвим анодом дозволило підвищити питому ємність майже на 20% порівняно з крупнокристалізованим гомологом. Нанорозмірний $\alpha-Fe_2O_3$ на відміну від гарно макроструктурованих $\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe_3O_4$ і $\gamma-Fe_2O_3$ демонструє високу оборотну ємність (200 мА·год/г) і добру перезаряджальну здатність в діапазоні 1,5...4,0 В відносно Li^+/Li .

Причину такого покращення зазначених параметрів для неметалічних нанокристалічних фаз добре пояснює концепція „електрохімічної прививки” (*electrochemical grafting*). Її суть полягає в тому, що при переході до нанокристалічного стану в забороненій зоні матеріалу появляється відносно висока густина станів, які за своєю природою є поверхневими станами і/чи зумовленими коливними зв'язками. З точки зору термодинаміки процесу Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення описується рівнянням:

$$\Delta G(x) = eE(x) = \mu_i(x) - \mu_0$$

де $\Delta G(x)$ - зміна енергії Гіббса реакції, e - заряд електрона, $E(x)$ – електрорушійна сила реакції, $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого літію в структурі „господаря”, μ_0 - хімічний потенціал літію в металевому літєвому аноді, x – кількість атомів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – „господаря”. Такий перехід означає зміну $\mu_i(x)$, вигляд якого може бути представлений рівнянням :

$$\mu_i(x) = kT \ln|x/(1-x)| + Z\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L\partial C/\partial x + E_0 \quad (7.6)$$

Тут k - константа Больцмана; Z - число найближчих сусідів; ω - енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів; E_F - рівень Фермі; C - відстань між шарами; L - коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса. Очевидно, що ця зміна викликає зміну структури розрядної кривої. За умови, коли локальне утворення зв'язку між інтеркальованими

атомами і шарами матриці не залежить від ступеня інтеркаляції (x), тобто коли енергія зв'язку являє собою постійну величину E_0 , вона (за винятком початкової стадії інтеркаляції, де суттєвий вклад вносить 1-ий і 4-ий доданки рівняння (7.6)) “формується” концентраційними залежностями енергії взаємодії в підсистемі інтеркалянту та зміни положення рівня Фермі. При цьому останній фактор однозначно вказує на його залежність від енергетичної топології системи дефектів, що визначає $E_F(0)$, і її опосередкованого впливу на $E_F(x)$. Це зумовлюється не тільки нанорозмірністю, але і власними ростовими дефектами чи лігатурою. Зрозуміло, що усі ці фактори тісно пов'язані з технологією отримання нанодисперсних форм.

Особливий інтерес сьогодні викликає природний чи синтетичний діоксид титану TiO_2 , який може служити топохімічно оборотним електродом в літєвих акумуляторах, допускаючи практичне значення максимального ступеня “гостьового” навантаження $x \sim 0,6...1$ при розряді до 1 В.

TiO_2 існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і рідко поширений у природі брукіт.

Структуру анатазу і рутилу можна подати у вигляді трьохвимірних ланцюгів з октаєдрів TiO_6 . У кожному з них центральний іон Ti^{+4} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в еква-торіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Октаедри в рутилі трохи zdeформовані, однак вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії. Експлуатаційні характеристики літєвих акумуляторів багато в чому залежать від енергетичного рельєфу “гостьових” областей та електронної структури інтеркальованих катодних матеріалів. Як слідує з квантовохімічних розрахунків, інтеркалювання невеликою кількістю літію діоксиду титану не призводить до зміни структури енергетичних зон речовини – “господаря”. Ця обставина, а також отриманий вид потенціального рельєфу (рис. 7.22) дають змогу допустити, що різке

падіння зміни енергії Гіббса $\Delta G(x)$ процесу літійування (по меншій мірі, в

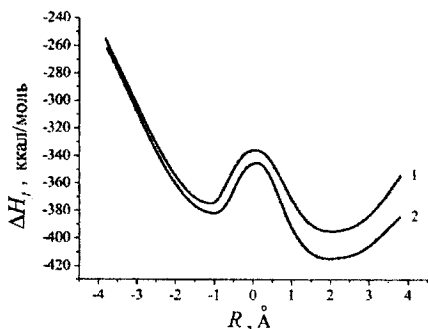


Рис. 7.22. Енергія взаємодії атома літію з кластером $A+Li$:

- (1) – обидва атоми літію знаходяться в одному каналі; (2) атоми літію знаходяться в різних каналах

концентраційному інтервалі $0 < x < 1$) зумовлюють ентропійна складова та внесок від енергії взаємодії між впровадженням гостьовим компонентом. Тоді, виходячи з міркувань структурної організації речовини, більш слабкої концентраційної залежності зміни енергії Гіббса можна очікувати хіба що в її нанометровому масштабі. Дійсно,

в нанодисперсних та нанокompактованих структурах термодинамічні функції виявляють аномальну поведінку, а внесок від взаємодії між “гостьовими” компонентами за рахунок суттєвої зміни поверхневої енергії та зонного спектра відрізняється від такого самого внеску для макроскопічних часток. Енергію зв’язку інтеркалант - матриця уже не можна вважати незалежною від x , а для коефіцієнта, що описувався потенціальною функцією Леннарда – Джонса, необхідно враховувати розмірні ефекти. Особливо варто зазначити той факт, що при переході до наномасштабу слід очікувати помітного росту густини станів в забороненій зоні, які відіграватимуть роль додаткових центрів для обміну зарядів з інтеркалантом. Більше того, вищенаведений вид енергетичного рельєфу дає змогу бачити, що в реальних кінетичних умовах (температура подачі катіонів Li на міжфазну границю перевищує їхню дифузію по каналах,

коефіцієнт якої в TiO_2 має невисоке значення $\sim 10^{-15} \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$) в нанодисперсних матеріалах, на відміну від крупнодисперсних, помітне зростання опору масопереносу співпадатиме з вищим “гостьовим” навантаженням, тобто відбуватиметься залучення “внутрішньої” активної маси. Все це дає підстави надіятися на суттєве підвищення значення $x_{\text{макс}}$ при розряді літійового елемента до певного значення напруги, а значить, і його енергоємнісних параметрів.

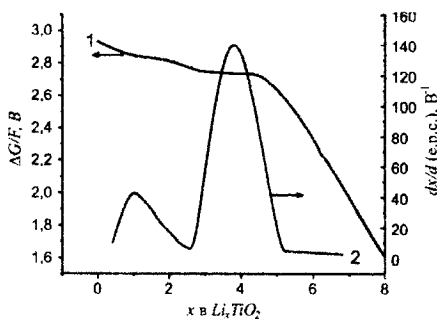


Рис. 7.23. Залежність зміни енергії Гіббса (1) та диференціальної ємності (2) від ступеня літійового “гостьового” навантаження нанокристалічного анатазу

Результати фазово – термодинамічного аналізу електрохімічної літійової інтеркаляції нанодисперсного анатазу з середнім розміром частинок $8 \pm 2 \text{ нм}$, проведеного за методом е.р.с. з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу, показані на рис. 7.23. Видно, що на відміну від макродисперсного TiO_2 , для нанокompактованого характерна набагато слабша функціональна залежність зміни енергії Гіббса від концентрації впроваджених катіонів літію, яка досягає високого значення ступеня “гостьового” навантаження ~ 8 при розряді до 1,6 В. Положення $\Delta G(x)$ в околі $x = 1$ та в інтервалі $3 < x < 4,5$ і пов’язані з ними максимуми на dx/dE вказують відповідно на фазовий перехід II роду типу “лад – безлад” при перезаселенні “гостьового” літію з тетраедричних позицій в октаедричні та, як впливає з рентгеноструктурних досліджень, на неперервний перехід від кристалічної форми до аморфної. Інтервали різкого спаду при $x \sim 3$ та $x \sim 4,5$ відповідають впорядкуванню підсистеми інтеркалantu. Підтвердженням цього може служити отриманий незалежним чином (з температурних вимірів) вигляд ентропії розчинення Li . Температурна поведінка термодинамічних функцій ϵ , загалом,

звичною. Однак ентропія розчинення літію являє собою осцилюючу функцію температури в інтервалі 25...43 °С як при низьких, так і високих значеннях λ . Наведені експериментальні результати не залишають сумнівів, що нанометровий діапазон вимірів відкриває світ нових властивостей речовини з погляду термодинаміки та іоніки конденсованого середовища.

Паливні елементи. Вуглецеві нанотрубки можна використовувати для виготовлення батарейок. Літій, що є носієм заряду в деяких батареях, можна ввести всередину нанотрубки. За оцінками, в трубці можна розмістити один атом літію на кожні шість атомів вуглецю. Іншим можливим застосуванням нанотрубок є зберігання в них водню, що можна використати під час конструювання паливних елементів як джерел електричної енергії в майбутніх автомобілях. Паливний елемент складається з двох електродів і спеціального електроліту, що пропускає іони водню між ними, але не пропускає електрони. Водень прямує до анода, де він іонізується. Вільні електрони рухаються до катода по зовнішньому колу, а іони водню дифундують до катода через електроліт, де з цих іонів, електронів і кисню утворюються молекули води. Така система потребує джерела водню. Якщо розглядати нановуглецеві трубки як камери зберігання водню, то для ефективного використання, трубка повинна поглинати 6,5% водню за вагою (зараз в трубку вдалося ввести лише 4%).

Для заповнення вуглецевих трубок використовують електрохімічну комірку, показаної на рис. 7.24. Одношнітні нанотрубки у формі листка паперу утворюють катод у розчині KOH , що є електролітом. Другий електрод виготовлений з $Ni(OH)_2$. Електроліт розкладається з утворенням позитивних іонів водню H^+ , що рухаються до катода з нанотрубок. Наявність зв'язаного в трубках водню визначається за падінням інтенсивності раманівського випромінювання як на рис. 7.25, де представлено раманівські спектри матеріалу до і після того, як він зазнав описаної вище електрохімічної обробки.

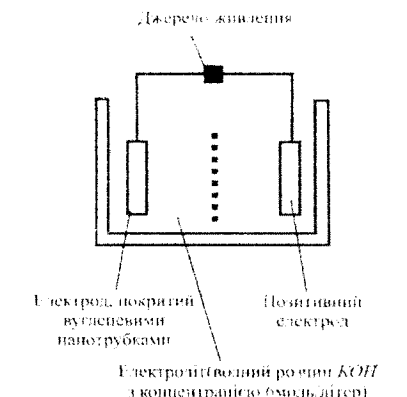


Рис. 7.24. Електрохімічна комірка, що використовується для введення води у вуглецеві нанотрубки. Комірка містить електроліт на основі KOH, а катод складається з листя вуглецевих нанотрубок. Після прикладання напруги до електродів іони H^+ рухаються до катода

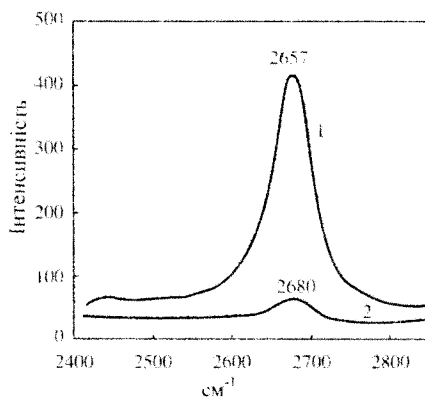
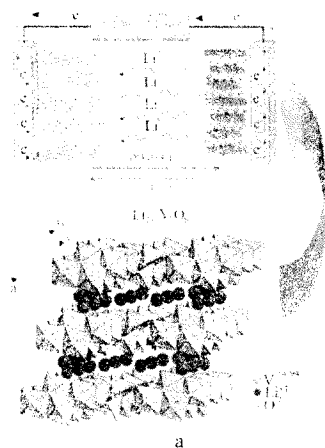
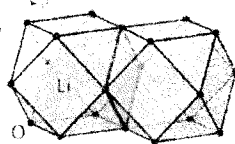


Рис. 7.25. Раманівський спектр вуглецевих нанотрубок з максимумом інтенсивності на 2657 см^{-1} , одержаний до обробки (1 - пусті нанотрубки) і після обробки (2 - заповнені воднем нанотрубки) в електрохімічній комірці

На рис.7.26. а і б наведені приклади застосування наноструктурованих матеріалів для катодів і анодів джерел струму нового покоління.



Акумулятор:



- Система з високим потенціалом напівреакції
- Висока ємність
- Висока площа поверхні для швидкої перезарядки
- Збереження властивостей при дряв'яванні
- Мала токсичність і невисока вартість
- Зручна морфологія, що дозволяє виготовляти електроди різної форми

а

б

Рис. 7.26. Наноструктуровані матеріали для катодів і анодів джерел струму нового покоління

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Метод формування плівок високотемпературних надпровідників.
2. Створення нанорозмірних планарних зон.
3. Надпровідність фулерену. Вплив розмірів домішки в ньому на критичну температуру переходу в надпровідний стан.
4. Штучне створення решіток з постійними $\sim 0,5$ мкм. Потреба в таких решітках.
5. Що таке *хвильова зона*?
6. Поєднання світла і фотоніки як один з перспективних напрямків мікросхемотехнології.
7. Оптично індуковані домени та періодичні доменні структури в сегнетоелектрика.
8. Як впливають зміни розмірів сегнетоелектрика на фізичні характеристики сегнетоелектрика.
9. Критичну товщина сегнетоелектрика. Експериментальні її дослідження.
10. Що таке *фоторефрактивний ефект*?
11. Які висновки витікають з феноменологічної теорії сегнетоелектрики?
12. Явище перемикання сегнетоелектричних плівок.
13. Mismatch ефект.
14. Як зміна розмірів наночастинок міняє їхні магнітні характеристики?
15. Модель Стоуна-Вольфарта опису поведінки динаміки нанорозмірних магнітних частинок.
16. Нановуглецеві феромагнетики як об'єкти сучасних наукових досліджень.
17. Назвати позитивні сторони застосування наночастинок в пристроях генерування та накопичення енергії.
18. Використання діоксиду титана в якості топохімічно оборотного електрода в літійових акумуляторах.
19. Енергоємнісні параметри в нанодисперсних матеріалах.
20. Пояснити принцип дії паливних елементів.

Розділ 8. НАНОСТРУКТУРОВАНІ СИСТЕМИ «ГОСПОДАР-ГІСТЬ»

8.1. Інтеркаляційні структури

З моменту відкриття сорбції водню паладієм (1866 р.) і лужних металів графітом (1926 р.) робилися значні зусилля для досягнення розуміння механізмів впровадження чужорідних іонів, атомів чи молекул у тверді тіла. Для матеріалів з “гостьовими” позиціями воно було означено як феномен інтеркаляції.

Слово *інтеркалювання* походить від латинського дієслова *intercalare* – вводити, вставляти, додавати. Явище інтеркаляції використовувалося людиною з глибокої давнини в ранньому мистецтві та гончарній справі. Інтеркаляційний характер мають ряд життєво важливих біологічних процесів. Інтеркаляція має широкі перспективи практичного застосування, основні напрями якого схематично показані на рис.8.1.



Рис. 8.1. Основні напрями застосування інтеркаляції

В науковому світі інтеркаляцію понад півтора століття визначають як процес впровадження атомів чи молекул в міжшарові простори або між плоскі кільця нуклеїнових кислот. У фізико-хімії твердого тіла цей термін застосовується переважно для матеріалів із шаруватою кристалічною структурою, причому і донині його необгрунтовано пов’язують або з самим характером процесу (зворотність), або з видом рушійної сили (донорно-акцепторний перенос заряду). Тому, з метою узагальнення поняття інтеркаляції як унікального багатогранного процесу, найдоцільнішим є відоме вебстерівське визначення – “поміщення чого-небудь між чим-небудь

іншим” трансформувати на області фізики і хімії як *впровадження або поміщення “гостьових” компонентів в матрицю – “господар” з наявною чи здатною до формування в ній в ході процесу системою “гостьових” ступеней вільності, що володіє дальнім порядком*. Таке визначення, насамперед, підкреслює, з одного боку, індивідуальність феномену інтеркаляції (зокрема, відмінність від терміну *сорбція* в його класичному розумінні), а з іншого – відтворює уявлення, справедливі для будь-якого типу матриць (одновимірні, двовимірні, тривимірні), характерів процесів (зворотні, незворотні), видів рушійних сил (донорно-акцепторний перенос, дисперсійна взаємодія, конфігураційний градієнт хімпотенціалу тощо). Спираючись на нього, *клатрати*, як вияв нового принципу організації хімічної матерії (до речі, дуже близького до біологічної) являють собою інтеркалати з практично нерухомими “гостьовими” компонентами, що взаємодіють з “господарем” переважно слабкими ван-дер-ваальсовими силами.

Серед усіх термінів, що описують речовини, отримані в результаті інтеркалювання, слід надати перевагу терміну *сполуки інтеркалювання*, в якому акцентується процес отримання сполуки. Це той новий тип сполук з суттєво відмінними щодо звичних речовин властивостями, серед яких: ступінь заповнення міжшарових проміжків інтеркалантом, стадійність, зворотність, можливість “конструювання” на їх основі складних структур типу гетеропереходів тощо. На противагу до більшості груп традиційних хімічних сполук, які визначаються в умовах статички на основі співвідношень, що стосуються складу, структури або зв’язків, сполуки інтеркалювання характеризуються загальними принципами реакції, тобто процесом інтеркалювання, що веде до їх утворення. Тому надалі, застосовуючи для зручності термін *інтеркалат* будемо наділяти його вищеописаним змістом.

Одним з особливих способів розташування “гостя” в шаруватому кристалі являється його ешелонування чи стадіювання – входження лише в певні міжшарові області. Зокрема, в сполуках інтеркалювання n -ої стадії заповнені лише кожний n -ий міжшаровий простір (рис. 8.2) – випадок так званої *чистої стадії*. Також можливе співіснування декількох різних стадій, які іноді (зрозуміло, в стані рівноваги) утворюють впорядковану

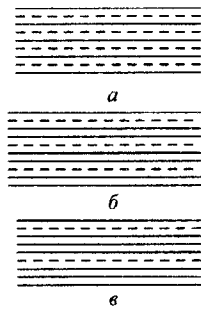


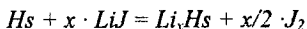
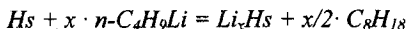
Рис. 8.2. Стадійне впорядкування під час інтеркалювання графіту: а, б, в – сполуки 1-, 2- і 3-ої стадій відповідно

структуру. При кімнатній температурі більшість впроваджених “гостей” утворюють розупорядковані прошарки, а при пониженій температурі може відбутися перехід типу “лад – безлад” без зміни стадії сполуки.

Методи інтеркалювання. Питання про способи інтеркаляції, тобто про методи отримання інтеркальованих матеріалів, є дуже важливим в першу чергу з огляду на те, що інтеркалати – це структури процесу. Іншими словами, не виключається можливість ситуації, в якій при всіх інших однакових умовах вигляд і властивості інтеркалатів визначатимуться способом їх отримання.

Найбільш поширені методи інтеркалювання можна розділити на три основні групи:

- електрохімічну, в яких матеріал – “господар” інтеркалюється іонізованими атомами або молекулами при катодній чи анодній поляризації з твердого електроліту або його розчину (рис. 8.3);
- хімічно-селективну, відповідно до якої кристал, що інтеркалюється, поміщається в середовище (найчастіше – рідинне), яке виділяє впроваджуваний компонент, без коінтеркаляції декомпозиційованої основи;



де Hs – матеріал-господар (від англійського *host* – господар).

–термічно-експозиційну – пряме експонування матеріалу-”господаря” в пароподібному чи рідинному середовищі впроваджуваної речовини – “гостя” (рис. 8.3).

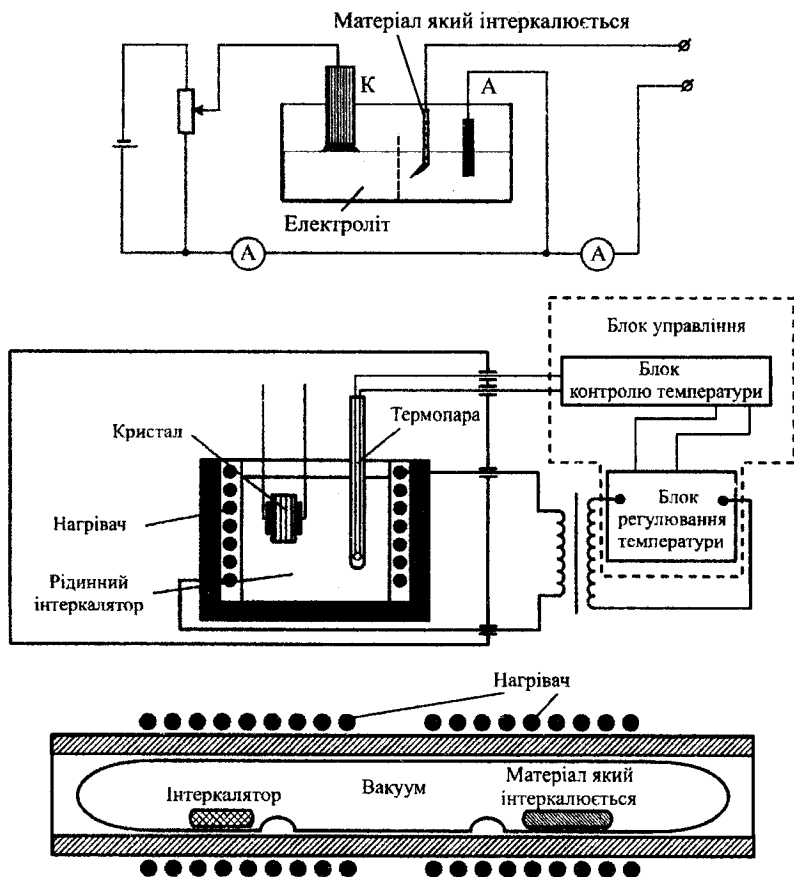


Рис. 8.3. Схема електрохімічного способу інтеркалювання (верхня) та термічно-експозиційного (середня і нижня)

Біінтеркаляція та коінтеркаляція. У 1974 р. А. Метрот, П. Лагранж і А. Херольд шляхом дії металів K , Rb , Cs на другу стадію інтеркалюваного графіту $H_{2/3}C_8$ отримали нові сполуки. В них містилися почергові потрійні шари – одна площина атомів H між двома площинами атомів K і одиночні шари 312

лужного металу. Автори запропонували називати їх *сполуками біінтеркаляції*. Через дев'ять років були описані нові сполуки інтеркаляції графіту з донорами двох видів – чергувалися шари Cs і K .

На сьогоднішній день кайбільш повно вивчені сполуки біінтеркаляції і коінтеркаляції графіту з вмістом двох груп акцепторів або двох груп донорів. При інтеркаляції хлориду заліза ($FeCl_3$) в сполуку *графіт* – $InCl_3$ другої стадії було отриманий параметр C , близький до значення суми міжплощинних відстаней для відповідної сполуки інтеркалювання графіту першої стадії. Рентгенограма сполуки *графіт* – $FeCl_3$ – $AlCl_3$ відрізняється від аналогічної для *графіт* – $AlCl_3$ в основному наявністю декількох малоінтенсивних піків надструктури з непарними номерами. При цьому друга інтеркалююча галоїдна сполука не може заповнити вільні ділянки між острівками перших впроваджених груп. Був виявлений цікавий ефект дестабілізації однієї галоїдної частинки іншою – інтеркаляція $AlCl_3$ в сполуку *графіт* – $FeCl_3$ призводить до зменшення ступеня переносу заряду між $FeCl_3$ і графеновими шарами.

Синтез інтеркальованого графіту з використанням летких гетерокомплексів дигалогеніду металу ($CoCl_2$) і газоподібного димеру Al_2Cl_6 значно збільшує швидкість впровадження хлориду кобальту, але, водночас, супроводжується впровадженням (коінтеркаляцією) значної кількості $AlCl_3$. Вивчення мікроструктури свідчить про розділення $CoCl_2$ і $AlCl_3$ в різні домени, співіснування яких в одному шарі $AlCl_3$ і $FeCl_3$ неможливе, як зазначено вище. Причина такої відмінності в поведінці $CoCl_2$ і $AlCl_3$ поки ще не з'ясована. Фази з почерговими шарами $CoCl_2$ і $AlCl_3$ можуть бути отримані впровадженням наступного виду “гостьового” компоненту в структуру графіту, що містить перший компонент. Ці результати наштовкують на думку, що різниця між біінтеркаляцією і коінтеркаляцією з огляду технології в ряді випадків залежатиме від способу отримання, а саме, якщо термодинаміка не забороняє співіснування двох видів компонентів в одному міжшаровому просторі, то при

одночасному впровадженні двох компонентів утворюються коінтеркалати, а при почерговому – переважно біінтеркалати.

Значний інтерес становлять сполуки бі- або коінтеркалювання графіту з чітко вираженою парою донор – акцептор. В експериментах вихідними сполуками служили акцепторні інтеркалати *графіт*- $CdCl_2$ і *графіт*- $CoCl_2$, а донорним елементом – лужний метал, який впроваджувався з пароподібної фази. Найімовірніше припустити почергове розміщення шарів $CdCl_2$ і K , хоч і не виявлено рентгенівського відбивання від шарів останнього, мабуть, через відсутність дальнього порядку в його розташуванні в площині.

Сполуки коінтеркалювання *графіт*-*калій*-*тетрагідрофуран* є новим різновидом сполук інтеркалювання – *інтеркалатні сольватоконплекси*. Отримано стехіометричні фази $K(TG\Phi)_{2,5}C_{24n}$ і $K(TG\Phi)_{1,7}C_{24m}$, де n – стадія інтеркаляції. Коли в інтеркальований лужними металами графіт впроваджується органічна молекула, іони лужних металів екрануються і їх зв'язок з площинами графіту порушується.

Новий спосіб інтеркалювання – лазерний. Згадані вище три основні способи інтеркалювання: термічно-експозиційний, елементно-селективний та електрохімічний забезпечують можливість отримання широкого спектру інтеркалатів, але непридатні до швидкого перелаштовування режимів, особливо при мультистадійних комбінаціях, і ефективного сканування “гостьовими” компонентами по об’єму зразка внаслідок притаманних їм повільності протікання та селективності процесів. Наприклад, за допомогою термічно-експозиційного способу можна впроваджувати атоми, молекули, складні молекулярні комплекси, отримувати сполуки з чергуванням прошарків основної матриці та впроваджуваної речовини. При цьому легко контролюються температурні режими та тривалість процесу. Проте даний спосіб, крім спільних для вищезгаданих аналогів недоліків, має і свої специфічні, що полягають у вимушеному тепловому навантаженні на матеріал – “господар” (яке часто є несумісне зі стійкістю кристалічної ґратки),

зумовленому незначним тиском парів низки металів при температурах, нижчих від температури плавлення матриці або ж концентраційним пороговим ефектом інтеркалювання чи кінетичними труднощами масопереносу у твердих тілах.

Для усунення вказаних недоліків та розширення традиційних способів інтеркалювання інтеркаляція проводиться шляхом імпульсного лазерного опромінення з густиною енергії 2...20 Дж/см² тонкої поглинаючої плівки “гостьового” компоненту, нанесеної на одну з граней зразка матеріалу-”господаря” з шаруватою кристалічною структурою. При цьому опромінення може проводитися як з боку нанесеної плівки, так і з протилежного боку у випадку прозорого для лазерного випромінювання матеріалу-”господаря”. В результаті поглинання “гостьовим” компонентом лазерного випромінювання він протягом 2...8 нс переходить в парогазовий стан і через різкі градієнти концентрації дифундуючих часток і температури впроваджується в “гостьові” позиції, розташовані в ван-дер-вальсових щілинах. Очевидно, що регулюванням товщини нанесеної плівки можна легко мінімізувати теплове навантаження на матеріал-”господар”, а кількість впровадженого “гостьового” компонента просто і ефективно контролювати кількістю лазерних опромінь та величиною густини енергії в окремому імпульсі. Крім того, оскільки попереднє нанесення плівок інтеркалянту певного сорту з заданою товщиною та їх розподіл по поверхні легко здійснюється відомими методами, то появляється широка можливість сканованого по зразку впровадження одного чи декількох типів домішок і, відповідно, формування складних наноструктур. При цьому, на відміну від відомих способів, в багатьох випадках усуваються кінетичні перешкоди для ефективної інтеркаляції внаслідок лазерної стимуляції процесу та появляється можливість інтеркалювати тими елементами, які відомими методами інтеркаляції в заданий матеріал-”господар” – не впроваджуються.

Значний практичний інтерес становлять наноструктури, отримані інтеркаляційними методами, в яких органічні молекули впроваджені в якості гостей у матеріали – господарі (наприклад, при золь-гель-синтезі). Найбільш характерним прикладом є V_2O_5 , в який впроваджується з водного розчину поліетиленоксид (в цьому випадку міжплощинна відстань збільшується до 1,32 нм).

8.2. Самозбирання і каталіз

Стовпчасті глини. Глини – це тип шаруватих мінералів, які можуть адсорбувати молекули води та позитивні і негативні іони (катіони і аніони) у проміжки між шарами. В них може відбуватися іонний обмін з оточуючим середовищем. Описані нижче глини можуть також розбухати, збільшуючи міжшаровий простір, в якому розміщені адсорбовані частинки. На рис. 8.4, б показані катіони між шарами, а на рис. 8.5 наведена докладніша схема ідеалізованої структури глини з хімічною формулою чистого тальку $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.

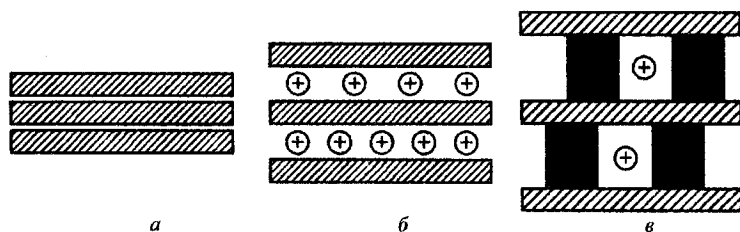
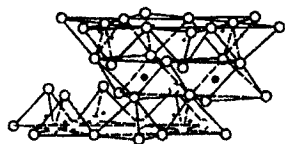


Рис. 8.4. Шари сапонітної глини, до адсорбції (а), після адсорбції (б) та після додавання стовпчиків (в)

На ньому зображений один цілий і частина другого, так званого силікатного, шарів, між якими розміщені здатні до обміну гідратовані катіони $M^{q+}(H_2O)_x$. Ними можуть бути, наприклад, іони лужних або перехідних металів із зарядом $+q$ та гідратною оболонкою з x молекул води. В цій ідеалізованій структурі чотири площини кисню в силікатному шарі абсолютно плоскі, а дві третини кисню в двох розміщених у центрі площинах замінені на гідроксильні

(OH)-групи. Всі тетраедричні позиції зайняті атомами Si, а всі октаедричні – Mg, тобто утворюються координаційні групи SiO_4 і MgO_6 зі структурами, зображеними на рис. 8.6, а і 8.6, б відповідно.



$M'(H_2O)_x$



Рис. 8.5. Структура сапонітної глини з формулою ідеального тальку $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

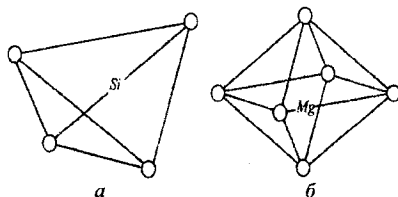


Рис. 8.6. Структура SiO_4 , що показує атом кремнію, розміщений у центрі правильного тетраедра з атомів кисню (а) і MgO_6 , що показує атом магнію, розміщений у центрі правильного октаедра з атомів кисню (б)

Нижче будуть розглядатися глини класу монтморилонітів, причому мова йтиме переважно про конкретну глину – сапоніт – з типовим складом

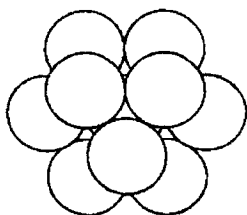
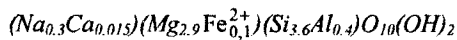


Рис. 8.7. Щільно упакований кластер Al_{13}



$4H_2O$. В ній частина іонів кремнію в тетраедричних позиціях заміщується іонами алюмінію Al^{3+} , а частина іонів магнію в октаедричних позиціях – іонами двовалентного заліза Fe^{2+} .

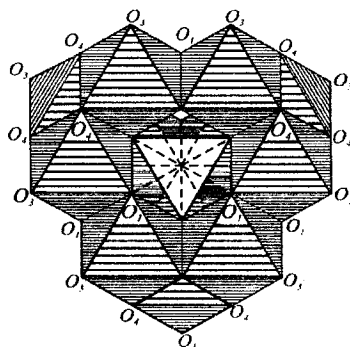


Рис. 8.8. Схема структури іона Кеггіна $[AlO_4[Al(OH)_2H_2O]_{12}]^{7+}$ з одною тетраедричною групою AlO_4 в центральному положенні, оточеною 12 групами AlO_6 в інших октаедричних

Кожний шар має товщину 0,94 нм, отже, питома площа поверхні шарів рівна 660 м²/г. Існує можливість інтеркалювати великі іони, що формують стовпчики, як показано на рис. 8.4, в, створюючи таким чином систему порожот,

де можуть розміщуватися невеликі молекули. Розміри пор, утворених у результаті розшарування, становлять кілька нанометрів. Такі матеріали називають *стовпчастими неорганічними шаруватими сполуками* (PILCs).

Стовпчики часто формуються за допомогою позитивно зарядженого іона Кеггіна, що має формулу $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, або в іншому записі – $[AlO_4[Al(OH)_2H_2O]_{12}]^{7+}$. Алюмінієві атомні групи, зображені сферами, розміщені в щільно упакованій структурі, показаній на рис. 8.7, на якому видно шість периферійних і ще одна майже закрыта група в центрі в нижній площині і три групи вище від них. Три групи, що лежать симетрично ще нижче, не показані. В цьому іоні розміщений у центрі алюміній скоординований тетраедрично, а решта 12 іонів алюмінію – октаедрично, як показано на рис. 8.8. Іон Кеггіна іноді отримують у розчині $AlCl_3$ шляхом перетворення пари тривалентних шестиводних іонів $Al(H_2O)_6^{3+}$ у димери $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$, які пізніше агрегують з утворенням іона Кеггіна. Присутність цього іона можна однозначно встановити за відгуком ядерного магнітного резонансу (ЯМР) від ^{27}Al , оскільки його центральний тетраедрично скоординований іон дає вузьку лінію ЯМР з хімічним зміщенням 62,8 ppm відносно шестиводного алюмінію $Al(H_2O)_6^{3+}$. Дванадцять октаедрично скоординованих атомів алюмінію іона Кеггіна не проявляються в спектрі ЯМР тому, що вони швидко релаксують, взаємодіючи з центральним атомом алюмінію, ядерний спін якого $I = 5/2$. Таким чином, їхні ЯМР-спектральні лінії розширюються настільки, що амплітуда стає нижчою від межі чутливості.

В одному з методів отримання стовпчастих глини використовують суспензію глини в розчині, що містить іони Кеггіна з контрольованою кислотністю та відношення OH/Al . Частина початкового заряду (+7) компенсується під час утворення стовпчиків і зв'язків з силікатними шарами. Самі стовпчики можуть розглядатися як циліндри діаметром 1,1 нм. На

кожний стовпчик припадає приблизно 6,5 елементарних комірок сапоніту, до складу яких входить кисень у кількості $O_{20}(OH)_4$. Беручи значення $A = 3.15$ нм² для площі 6,5 елементарних комірок силікатного шару, до складу яких входить кисень у кількості $O_{20}(OH)_4$, можна оцінити відстань між сусідніми стовпчиками. Якщо вважати, що стовпчики утворюють квадратну решітку, то відстань між центрами найближчих стовпчиків $(A)^{1/2} = 1,77$ нм, а якщо вони розміщені на правильній трикутній або шестикутній решітці, то відстань між ними $(2/3A)^{1/2} = 1,90$ нм. Взявши середнє з цих двох значень, можна отримати величину вільного простору між стовпчиками $\sim 0,74$ нм. Експериментальні вимірювання показують, що в отриманій стовпчастій глині відстань між шарами становить 1,85 нм, питома поверхня – 250 м²/г і об'єм пор – 0,2 см³/г.

Важливою особливістю стовпчастих глин, що певною мірою визначає їх каталітичні властивості, є присутність кислотних центрів Льюїса або Бренстеда. Під час нагрівання стовпчастої глини для компенсації негативних зарядів шарів від молекул води і гідроксильних груп відщеплюються протони, а стовпчики намагаються бути електрично нейтральними, що й призводить до генерування кислотних центрів Бренстеда. Кислотні центри Льюїса утворюються на шарах під час формування дефекту і на стовпчиках під час видалення OH -груп. Для підтвердження присутності цих центрів на поверхні стовпчастої глини на неї адсорбують гетероциклічну сполуку піридин (C_5H_5N) і реєструють інфрачервоний спектр. Цей спектр містить інтенсивну смугу на 1453 см⁻¹, що виникає через наявність кислотних центрів Льюїса, і слабшу – на 1550 см⁻¹ від центрів Бренстеда.

Обговорення до цього часу зосереджувалось на сапонітовій глині зі стовпчиками, сформованими іонами Кеггіна В якості інших матеріалів для стовпчиків вибирали монтморилонітні глини, зокрема, з металоксидними полімерами. Як альтернатива алюмовмісним стовпчикам пропонувалися сполуки цирконію $Zr_{18}O_1(OH)_{36}(SO_4)_{14}$.

8.3. Структури з нанобмеженою пористою геометрією

Сьогодні, крім згаданих вище інтеркалатів, значний інтерес викликають дослідження фізичних властивостей ще й матеріалів, введених в пористі матриці з порами нанометрового діапазону. Розмірні характеристики таких матеріалів визначаються розмірами пор, їхньою геометрією, ступенем заповнення пор і змочування їхніх стінок. У нульовому наближенні матеріали в порах можна подати як частково зв'язану сітку малих частинок. Вплив геометричного обмеження вивчався на найрізноманітніших речовинах, включаючи рідкі кристали, метали в нормальному та надпровідному станах, прості органічні системи, системи, що розшаровуються, полімери та сегнетоелектрики. Були виявлені значні розмірні ефекти, в тому числі поблизу фазових переходів. Індуковані обмеженою геометрією зміни багатьох властивостей корелювали з теоретичними висновками робіт, присвячених ізольованим малим частинкам. Так, наприклад, зниження температур плавлення і кристалізації рідин у порах

узгоджується з моделями плавлення сферичних наночастинок. Проте в інших випадках (зокрема, для переходу в надпровідний стан) взаємодія між частинками у порах може відігравати вирішальну роль.

Найчастіше в нанотехнології використовують поруватий кремній та інші поруваті напівпровідники (наприклад, TiO_2 - рис. 8.9), поруватий анодний оксид алюмінію (рис. 8.10),

трекові мембрани, синтетичні опали, алюмосилікати, кремнеземи, подвійні гідроксиди та ряд органічних плівок, що являють собою масиви щільно розміщених сферичних макромолекул (табл.8.1).

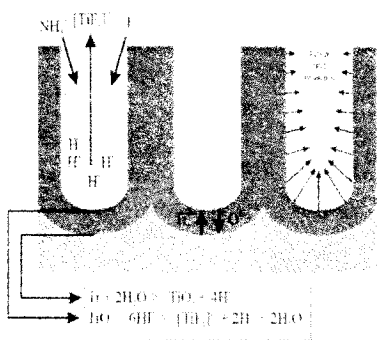


Рис. 8.9. Поруватий діоксид титану та реакції його утворення

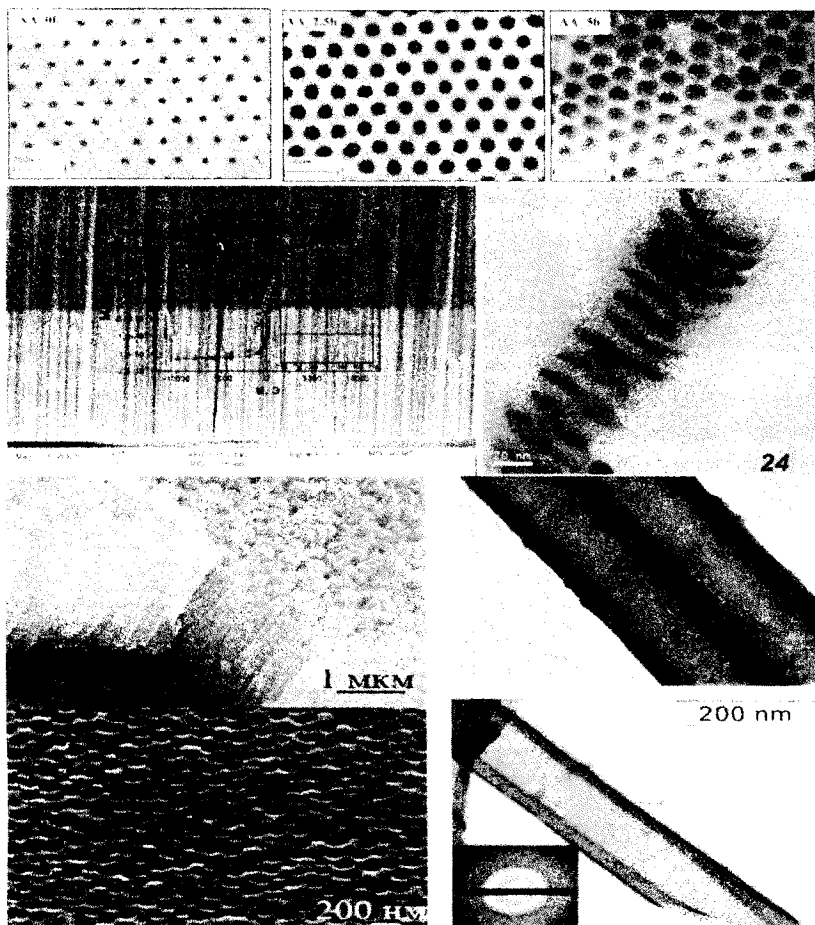


Рис. 8.10. Алюміній оксид алюмінія

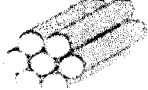

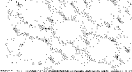



В табл. 8.2 наведені основні характеристики деяких з названих матеріалів.

Трекові мембрани – це плівки полікарбонату, полістиролу або слюди, оброблені бомбардуванням високоенергетичними іонами. Товщина таких плівок становить 6...20 мкм. Утворені на шляху руху іона треки структурних

порушень мають високу хімічну активність і легко витравлюються, утворюючи направлені пори малого (менше 10 нм) діаметра.

Мезопористі матриці

Таблиця 8.1.

Матриця		Розмір пор, нм
SiO ₂ (MCM-41)		2-8
Мезопористі алюмосилікати		2-8
MFI-цеоліти(ZSM-5)		~0.5
Анодний Al ₂ O ₃		20-80
Шаруваті подвійні гідроксиди		1-10
FAU-целіти		>1

Таблиця 8.2.

Основні характеристики пористих матеріалів, що використовуються в нанотехнології як матриці та технологічні маски для формування наноструктур

Матриця	Максимальна площа, см ²	Мінімальний розмір пор, нм	Товщина/аспектне відношення	Щільність пор, см ⁻²	Ступінь впорядкування
Полімери	10	20	30...7 нм/1:1	10 ¹¹	Квазівпорядковані
Опал	2	83	200 нм/1:1	2·10 ¹⁰	Квазівпорядковані
ПАОА	25	10	60 мкм/600:1	10 ⁹ ...10 ¹¹	Квазівпорядковані
Трекові мембрани	10	8	6 мкм/200:1	10 ¹⁰	Невпорядковані

Розміри пор можна додатково збільшити іонним травленням. Максимальна щільність пор у трекових мембранах не перевищує 10⁹ пор/см². На сьогодні мембрани випускаються рядом фірм і використовуються як фільтри тонкого очищення.

Синтетичний опал – це масив щільно упакованих сферичних частинок SiO_2 . Матеріал одержують преципітацією монодисперсних частинок оксиду з золю. Після термічної обробки відбувається спікання частинок в одному шарі і між шарами. Внаслідок того, що між частинками залишаються регулярні субмікронні пори, синтетичні опали можуть використовуватись як матриця для заповнення іншими матеріалами або одношарова структура може застосовуватися як технологічна маска.

Одношарові масиви наносфер широко використовуються для формування квантових точок різних матеріалів. Ці структури є основою створення запам'ятовуючих середовищ терабітних пристроїв зберігання інформації.

Для формування поруватих сполук за допомогою органічних плівок найчастіше використовують сферичні колоїдні частинки полістиролу та латексу. Такі плівки виконують роль впорядкованих масок і використовуються для локальної модифікації поверхні. Принципи отримання таких матеріалів аналогічні до формування синтетичних опалів. Наприклад, відомий метод формування пористого анодного оксиду кремнію зі структурою інвертованого опалу. Для цього на поверхню виродженого монокристалічного кремнію p -типу осаджують сферичні частинки полістиролу у вигляді щільно упакованої 10...15-шарової структури. Подальше анодне окислення підкладки в 0,3М водному розчині щавлевої кислоти з наступним розчиненням полістиролу в толуолі дало змогу сформувати впорядковані структури. Аналогічно, але за допомогою катодного осадження, формували напівпровідникові та металеві нанокристалічні плівки зі структурою інвертованого опалу.

Поруватий кремній отримують анодним розчиненням монокристалічного кремнію у розчинах, що містять плавикову кислоту. Залежно від середнього розміру пор розрізняють нано-, мезо- та мікропористий кремній, які утворюються розчиненням невиродженого p - Si , вироджених p^- - і n^+ - Si та невиродженого n - Si та високоомного кремнію ($\rho > 20$ Ом-см) обох типів провідності.

Нанопоруватий кремній, завдяки ефекту розмірного квантування носіїв заряду, володіє фотолюмінесценцією у видимій області спектра. Проте спроби виготовити на його основі ефективні світлодіоди виявились марними через нестабільність та низьку відтворюваність властивостей. Серед розроблених елементів можна виділити лише планарні світловоди та бреггівські дзеркала. В основі виготовлення цих структур лежить відома залежність поруватості і, як наслідок, показника заломлення поруватого шару від густини струму анодної обробки. Відзначимо неможливість створення впорядкованих структур на основі нанопоруватого кремнію. Вагомі результати одержані в результаті використання шарів мезопоруватого кремнію як адсорбційно чутливого шару.

Найбільшого успіху зараз досягнуто в області використання макропористого кремнію. Його отримують електрохімічним травленням монокристалічних підкладок обох типів провідності, на поверхні яких методами літографії та анізотропного травлення в лугах сформовані зародки пор у вигляді інверсних пірамід. При цьому формування пор відбувається тільки в заданих маскою місцях. Схема отримання макропористого кремнію подана на рис. 8.11.

Відомі також інші пористі напівпровідники *GaP*, *GaAs*, *InP* та ін., що можуть використовуватися в різних областях мікро-, нано- і оптоелектроніки.

Пористий фосфід індію отримують у водних розчинах соляної кислоти, при цьому, якщо густина струму велика, пори діаметром 100...200 нм утворюються перпендикулярно до площини підкладки, а при малій густині струму відбувається формування пор вздовж кристалографічних напрямків сімейства $\langle 111 \rangle$.

Формування поруватого арсеніду галію відбувається аналогічно до фосфіду індію. Поруватий фосфід галію формується у водних розчинах деяких мінеральних кислот. Встановлено, що нанопоруваті шари утворюються в розчинах на основі сірчаної кислоти, а мезопоруваті – в розчинах плавикової кислоти. Завдяки ефективній генерації другої гармоніки такі структури можуть

використовуватися для створення ефективних перетворювачів частоти та інфрачервоних детекторів. Водночас нанопоруватий фосфід галію характеризується ефективною автоемісією електронів коли порогові напруженості електричного поля співмірні з напруженостями для синтетичного алмазу, який широко використовується в пристроях вакуумної електроніки.

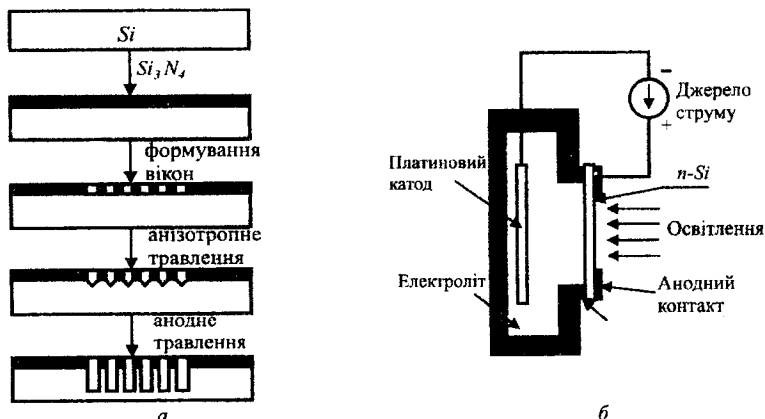


Рис. 8.11. Схема формування структур макропоруватого кремнію (а) і типова конструкція комірки для його виготовлення (б)

За допомогою мезопоруватих матриць можна формувати найрізноманітніші нанокompозити. Як приклад, на рис. 8.12 наведена схема формування магнітного нанокompозиту.

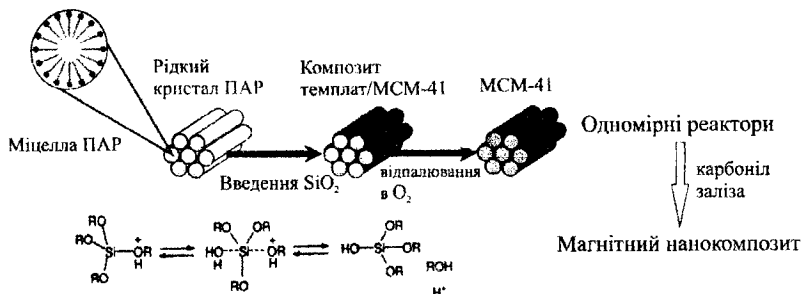


Рис. 8.12. Схема формування магнітного нанокompозиту за допомогою мезопоруватих матриць

8.4. Аномальна фізична поведінка речовин в мезопоруватих решітках

Властивості сегнетоелектриків, введених у поруваті матриці, досліджені порівняно мало. Це зумовлено значною складністю введення їх матеріалів у пори. Проте наявні результати досліджень виявили гігантський ріст діелектричної проникності в нанопоруватих матрицях (штучні опали, поруваті стекла і молекулярні решітки), заповнених NaNO_2 , в області сегнетоелектричного фазового переходу, що відповідає об'ємному нітриту натрію. При цьому спостерігалась також часова еволюція діелектричної проникності до значень, характерних для об'ємного зразка, яка супроводжувалась зсувом піка швидкості спін-решіткової релаксації. Дослідження NaNO_2 в поруватому склі методом дифракції нейтронів виявило аномальне збільшення амплітуди коливань натрію при температурах вищих від температури структурних фазових переходів в об'ємному нітриті натрію. Результати вимірювань спінової релаксації в ^{23}Na можуть інтерпретуватися як наслідок поступового розм'якшення кристалічної решітки NaNO_2 , введеного в пористе скло. Стан передплавлення властивий усій кількості NaNO_2 у порах, що відповідало відсутності сегнетоелектричного фазового переходу для NaNO_2 в обмеженій геометрії. Водночас для NaNO_2 в пористому склі і молекулярних решітках є наявний пік спін-решіткової релаксації, що відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу. Отже, отримані результати з вивчення властивостей NaNO_2 в нанопористих матрицях подекуди є суперечливими.

В якості мезопоруватих структур використовуються мезопорваті силікатні матеріали під назвою *MCM-41* і *SBA-15*. Вони мають гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6...0,8 нм і каліброваним розміром пор. Згідно даних електронної мікроскопії для *MCM-41* розміри пор можуть становити 20 Å, 37 Å з питомою поверхнею каналів в них 984 і 660 м²/г відповідно.

Для впровадження NaNO_2 у нанопори здійснюються такі операції. Готується суміш обезводненого порошку MCM-41 або SBA-15 і нітриту натрію в необхідних пропорціях. Сегнетоелектрик розчиняється у дистильованій воді до отримання насиченого розчину. Порошок мезопористої речовини засипається в розчин так, щоб весь розчин проник у пори, після чого суміш висушують. З готового порошку під тиском $8000\text{--}10000 \text{ кг/см}^2$ пресуються зразки у вигляді таблеток діаметром 10 мм і товщиною $1\text{--}2 \text{ мм}$.

У спектрах порошкової дифракції рентгенівських променів від таких зразків спостерігаються тільки дуже слабкі вузькі лінії, що відповідають об'ємному NaNO_2 .

Для мезопоруватих частинок MCM-41 і SBA-15 , заповнених NaNO_2 , на частоті 1 МГц спостерігається значне зростання діелектричної проникності поблизу та вище від температури сегнетоелектричного фазового переходу в об'ємному нітриті натрію – $T_c=437 \text{ К}$ (рис. 8.13).

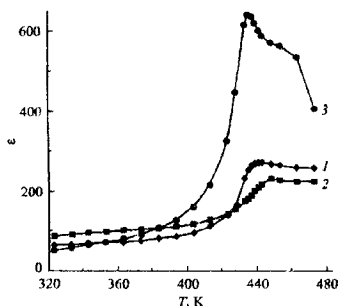


Рис. 8.13. Температурна залежність діелектричної проникності на частоті 1 МГц для мезопоруватих решіток з введеним у пори NaNO_2 , виміряна після прогріву зразків при 400 К . Номери кривих відповідають номерам зразків

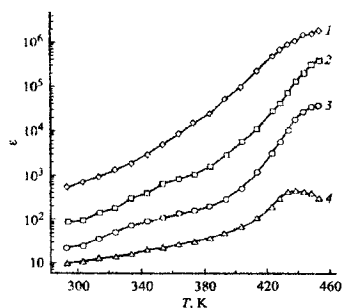


Рис. 8.14. Температурні залежності діелектричної проникності для MCM-41 із введеним у пори NaNO_2 , виміряні на різних частотах під час третього нагрівання, $f \text{ кГц}$: 1 – $0,1$; 2 – 1 ; 3 – 10 ; 4 – 10^3

Діелектрична проникність заповненої пористої матриці SBA-15 в максимумі перевищує 600 , для матриць MCM-41 (зразки 1 і 2) спостерігаються дещо менші значення, які проте істотно перевищують значення ϵ для

пресованого полікристалічного NaVO_2 ($\epsilon=100$ у випадку фазового переходу). Діелектрична проникність збільшується зі зменшенням частоти, як це видно на рис. 8.14. Аномалія діелектричної проникності під час фазового переходу мало помітна на низьких частотах (10^2 – 10^4 Гц).

На рис. 8.15 наведена температурна залежність електропровідності нанопоруватої матриці МСМ-41, заповненої NaNO_2 , з якої видно, що вона має термоактиваційний характер. Аналогічні залежності спостерігаються також в інших заповнених нітридом натрію поруватих матрицях.

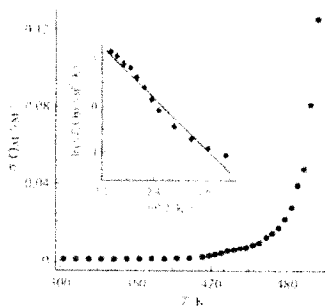


Рис. 8.15. Температурна залежність провідності σ на частоті 1 МГц для МСМ-41 із введеним у пори NaNO_2 , виміряна при періодичному нагріванні. На вставці показана залежність $\ln(\sigma T)$ від оберненої температури в інтервалі 370...450 К. Пряма побудована за методом найменших квадратів для знаходження енергії активації

Температурна залежність електропровідності на частоті 1 МГц в молекулярних решітках, заповнених NaNO_2 , і швидка компонента спінерешіткової релаксації, визначена методом ЯМР, натрію для NaNO_2 в умовах обмеженої геометрії, зумовлені спільними причинами, наприклад, швидкою молекулярною рухливістю для розплавленої частини в нанопорах.

Виявлене методом ЯМР співіснування розплавленого і об'ємноподібного нітриду натрію в порах дозволяє також пояснити аномально високі значення діелектричної проникності для зразків мезопористих решіток, заповнених NaNO_2 . Аналіз результатів діелектричних вимірювань повинен враховувати, що досліджувані зразки складаються з частин з різною провідністю та діелектричними властивостями. У таких системах можливе зростання

ефективної діелектричної проникності внаслідок релаксаційних процесів типу максвелл-вагнерівської релаксації. Наприклад, моделюючи досліджувані гетерогенні системи найпростішим набором послідовно з'єднаних RC -елементів двох типів з параметрами, що відповідають пористій матриці і $NaNO_2$ в порах, легко отримати для ефективної діелектричної проникності ε зразка в цілому такий наближений вираз:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_m \frac{d_1}{d_2} \frac{1}{1 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_m^2 d_1^2 / \sigma_1^2 d_m^2}, \quad (8.1)$$

де ε_1 і ε_m – проникності нітриту натрію в порах і поруватої матриці відповідно, σ_1 – провідність нітриту натрію в порах, ε_0 – електрична стала, ω – частота, на якій проводяться вимірювання, d_1 і d_m – розміри частинок нітриту натрію і стінок поруватої матриці. При отриманні (8.1) провідність поруватої матриці припускалась значно меншою, ніж провідність $NaNO_2$ у порах, і $d_m \ll d_1$. Використання навіть такої грубої моделі дозволяє пояснити значне зростання діелектричної проникності гетерогенного зразка з провідними включеннями за рахунок різниці d_1 і d_m . На низьких частотах для швидкої максвелл-вагнерівської релаксації роль другого доданка у виразі (8.1) максимальна і зменшується з ростом частоти.

Для розрахунку діелектричних властивостей неоднорідних структур без урахування та з урахуванням провідності традиційно використовуються також відомі співвідношення Ліхтенеккера, виведені для узагальненої моделі послідовно і паралельно з'єднаних RC -ланок. Використовуючи такий підхід і припускаючи, що основні втрати зумовлені наскрізною провідністю σ_1 $NaNO_2$ у порах, для діелектричної проникності двокомпонентної системи $NaNO_2$ -порувата матриця маємо

$$\varepsilon = \left[\varepsilon_1^2 + \left(\frac{\sigma_1}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0} \right)^2 \right]^{x/2} \varepsilon_m^{1-x} \cos \left(x \arctg \frac{\sigma_1}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0} \right), \quad (8.2)$$

де x – об'ємна концентрація $NaNO_2$, ε_m – діелектрична проникність матриці.

Співвідношення (8.2) передбачає збільшення дійсної частини ефективної діелектричної проникності зразка за рахунок провідності включень NaNO_2 , а також зменшення ε і зростання відносного внеску ε_1 з ростом частоти.

З рис. 8.13 випливає, що пік ε , який відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу, зсувається в область високих температур зі зменшенням розміру пор. Теорія Ландау прогнозує для ізольованих малих частинок і тонких плівок зниження температури фазового переходу зі зменшенням розміру частинок. Проте експериментально для тонких плівок на підкладці були виявлені складніші розмірні залежності. Зокрема, було показано, що за певних умов температура фазового переходу в тонких плівках може спочатку падати, а далі зростати зі зменшенням товщини плівки.

Привертає увагу той факт, що температура сегнетоелектричного фазового переходу в порах мало зсувається відносно T_b , незважаючи на малі розміри частинок нітриту натрію і наявність розплавленої фази. Можна припустити, що сегнетоелектрична фаза стабілізується взаємодією частинок між собою у порах, як це спостерігається для надпровідного фазового переходу.

Таким чином, в молекулярних решітках *MCM-41* і *SBA-15* з NaNO_2 виявлено співіснування в умовах обмеженої геометрії двох різних фаз нітриту натрію. Одна фаза має властивості подібні до властивостей об'ємного нітриту натрію, включаючи сегнетоелектричний фазовий перехід. Ця фаза відповідальна за наявність піків діелектричної проникності і максимумів швидкості спін-решіткової релаксації ^{23}Na для компоненти, що повільно релаксує. Решта нітриту натрію в порах знаходиться в розплавленому стані. Частка розплаву збільшується з ростом температури. Наявність розплавленої фази пояснює високу електропровідність зразків та існування швидкої компоненти спін-решіткової релаксації ^{23}Na , а також аномальне зростання ефективної діелектричної проникності зразків.

Під час вивчення транспортних характеристик неоднорідних матеріалів

важливу роль відводять аналізу дисперсії діелектричної проникності. Для кусково-однорідних, матричних середовищ основним механізмом поляризації, як уже зазначалося, є поляризація Максвелла–Вагнера. Вона пов'язана з утворенням на межі різнорідних середовищ поверхневих заряджених шарів, що виникають під час переміщення вільних зарядів у межах окремих фаз композитного матеріалу під дією зовнішнього змінного електричного поля.

Найважливіші результати було отримано у випадку двовимірних двокомпонентних середовищ, переважно для систем з двоякоперіодичним розподілом включень. За допомогою методів теорії функцій комплексної змінної вдалося аналітично розрахувати середні електрофізичні характеристики композиційних матеріалів зі змінним складом компонент аж до критичного складу, коли відбувається перехід метал – діелектрик.

Поляризація Максвелла–Вагнера належить до орієнтаційного типу поляризації, оскільки включення, в межах яких рухаються носії зарядів, поведуть себе як макроскопічні об'єкти з індукованими диполями. Дійсно, в розрахунках електричного поля зовні сферичних тіл і циліндричних включень вона може бути подана як нескінчена сума індукованих диполів. Релаксаційні процеси в таких системах описуються класичною теорією Дебая. Це підтверджується і конфігурацією діаграми Коул–Коула, яка у випадку малої концентрації циліндричних включень кругового перерізу, відповідно до рівнянь Дебая, має форму півкола.

Залежності ефективних значень діелектричної проникності і коефіцієнта діелектричних втрат від частоти чутливі до співвідношення між електрофізичними параметрами дисперсної фази і матриці, а також до форми включень та їхньої орієнтації у зовнішньому електричному полі.

Порівняно з двокомпонентними системами багатоконпонентні середовища відрізняються більшою різноманітністю властивостей і структурної будови. У цьому випадку в основній фазі (матриці) знаходиться не один, а

кілька сортів включень, що відрізняються характеристиками, розмірами та взаємним розміщенням у системі.

Трикомпонентне діелектричне середовище складається з матриці з діелектричною проникністю ε_1 , в якій із двоякоперіодичним чергуванням розміщені два види циліндричних включень кругового перерізу з радіусами r_1 і r_2 та проникностями ε_2 і ε_3 відповідно (рис. 8.16). Довгі циліндричні тіла збігаються за напрямком, утворюючи двовимірну двоякоперіодичну решітку з квадратними періодичними комірками розміром h . В площині, перпендикулярній до осей циліндричних тіл, електричне поле двовимірне і його можна розрахувати.

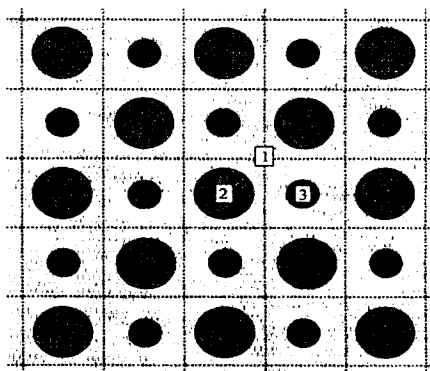


Рис. 8.16. Фрагмент трикомпонентного діелектричного матеріалу з циліндричними включеннями трьох різних компонент (1, 2, 3)

Усреднення поля на кроці періодичної комірки в такій системі дає змогу обчислити її ефективні електричні характеристики. В середньому структура має ізотропні властивості. Якщо концентрація включень не дуже висока, ефективна діелектрична проникність досліджуваного матеріалу описується певною функціональною залежністю від відносних діелектричних проникностей включень та їх радіусів.

$$\Delta_{\varepsilon_{12}} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}; \quad \Delta_{\varepsilon_{13}} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \quad (8.3)$$

Реальні діелектричні матеріали мають деяку електропровідність. Електричні властивості таких матеріалів у змінному електричному полі описуються комплексною діелектричною проникністю

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega},$$

де питома провідність σ і діелектричної проникності ε не залежать від частоти ω гармонічного електричного поля $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$.

Ефективна електростатична діелектрична проникність $\varepsilon'_{eff}(0)$ визначається проникністю матриці з коефіцієнтом пропорційності, який є функцією тільки геометричних характеристик системи, причому за величиною він більший від одиниці. Для граничних значень частоти $\omega \rightarrow 0$ і $\omega \rightarrow \infty$ ефективний коефіцієнт електричних втрат композиту приймає нульове значення і, отже, частотна залежність $\varepsilon''_{eff}(\omega)$ в інтервалі $0 \leq \omega < \infty$ має принаймні один максимум. Насправді, як показують дослідження, для трикомпонентної матричної системи, за певних співвідношень електрофізичних параметрів, функція $\varepsilon''_{eff}(\omega)$ може мати щонайбільше два максимуми.

Значення ефективної діелектричної проникності $\varepsilon'_{eff}(\omega)$, коли $\omega \rightarrow \infty$, у двох випадках $\sigma_1 \neq 0$ і $\sigma_1 = 0$ визначаються тільки значеннями діелектричної проникності компонент і геометричними характеристиками системи. Отже, величина $\varepsilon'_{eff}(\omega)$ не залежить від провідних властивостей включень. Для ілюстрації сказаного на рис. 8.17 побудовані частотні залежності ефективної діелектричної проникності $\varepsilon'_{eff}(\Delta_{\omega 2})$, ефективного коефіцієнта електричних втрат $\varepsilon''_{eff}(\Delta_{\omega 2})$ і тангенса ефективного кута електричних втрат $\operatorname{tg} \delta_{eff}(\Delta_{\omega 2})$ від відносної частоти $\Delta_{\omega 2}$. Графіки побудовані для відносних величин $\varepsilon'_{eff*} = \varepsilon'_{eff} / \varepsilon_1$ і $\varepsilon''_{eff*} = \varepsilon''_{eff} / \varepsilon_1$, з тими самими параметрами, що і вище. На рис. 8.17 наведено діаграму комплексної діелектричної проникності, яка являє собою два півкола, що перетинаються в точці, де ефективний коефіцієнт

електричних втрат набуває мінімального значення між двома екстремумами. Криві $\varepsilon''_{eff}(\Delta_{\omega 2})$ і $\varepsilon'_{eff}(\varepsilon'_{eff})$ на рис. 8.17 і 8.18 мають два максимуми. У відповідності з теорією Дебая це означає, що за прийнятих умов система характеризується наявністю двох часів релаксації. Максимуми залежності $\varepsilon''_{eff}(\Delta_{\omega 2})$ збігаються з точками перегину залежності $\varepsilon'_{eff}(\Delta_{\omega 2})$.

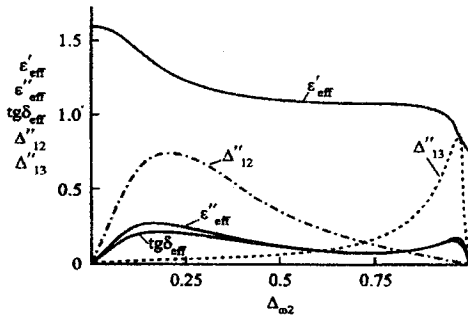


Рис. 8.17. Залежності ефективної діелектричної проникності, ефективного коефіцієнта втрат, тангенса ефективного кута електричних втрат від відносної частоти $\Delta_{\omega 2}$

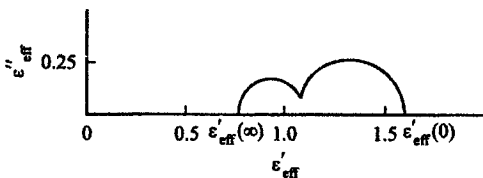


Рис. 8.18. Діаграма ефективної комплексної діелектричної проникності трикомпонентного діелектрика з параметрами, при яких отримані і результати на рис. 8.17

Для чотирикомпонентного середовища з гексагональною структурою найпростішою моделлю може бути матриця з діелектричною проникністю ε_1 , в яку занурені циліндричні кругові включення трьох видів: з проникностями ε_2 , ε_3 і ε_4 і радіусами r_2 , r_3 і r_4 відповідно (рис. 8.19). Однаково орієнтовані циліндричні включення розміщені з двокоперіодичним чергуванням у центрах шестикутних комірок, що безперервно, без розривів, заповнюють усю площину. Геометрично ця структура має вісь симетрії 6-го порядку. Під час усереднення

неоднорідне середовище з такою будовою набуває анізотропних властивостей, а її електрофізичні характеристики в поперечному перерізі описуються ефективним тензором діелектричної проникності $\tilde{\epsilon}_{eff}$, який після приведення до головних осей має дві компоненти $\tilde{\epsilon}_{eff} = \{\epsilon_{eff\ xx}, \epsilon_{eff\ yy}\}$. Дане середовище має матричну будову і, в цілому, анізотропне. Система складається тепер з чотирьох компонентів.

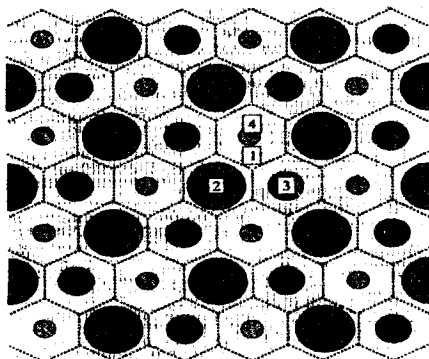


Рис. 8.19. Фрагмент чотирикомпонентного (1,2,3,4) середовища з гексагональною структурою

Для встановлення основних особливостей діелектричного спектра такого роду структур достатньо розглянути систему з малою сумарною концентрацією включень ($s_1 + s_2 + s_3 \leq 0,5$). Складові ефективного тензора діелектричної проникності для таких умов описуються виразами :

$$\begin{aligned}\epsilon_{eff\ xx} &= \epsilon_1 \frac{1 - \alpha(s_1 \Delta_{\epsilon 12} + s_2 \Delta_{\epsilon 13} + s_3 \Delta_{\epsilon 14})}{1 + \beta(s_1 \Delta_{\epsilon 12} + s_2 \Delta_{\epsilon 13} + s_3 \Delta_{\epsilon 14})}, \\ \epsilon_{eff\ yy} &= \epsilon_1 \frac{1 - \beta(s_1 \Delta_{\epsilon 12} + s_2 \Delta_{\epsilon 13} + s_3 \Delta_{\epsilon 14})}{1 + \alpha(s_1 \Delta_{\epsilon 12} + s_2 \Delta_{\epsilon 13} + s_3 \Delta_{\epsilon 14})}.\end{aligned}\quad (8.4)$$

Тут α і β – числові коефіцієнти, що характеризують анізотропні властивості структури: $\alpha = 4/3$, $\alpha + \beta = 2$; параметри $\Delta_{\epsilon 1g}$ ($g = 2, 3, 4$) визначаються аналогічно до формули (8.3).

Розрахунки показують, що у даному випадку мають місце співвідношення

$$\varepsilon_1\sigma_2 = \varepsilon_2\sigma_1, \quad \varepsilon_1\sigma_3 = \varepsilon_3\sigma_1, \quad \varepsilon_1\sigma_4 = \varepsilon_4\sigma_1, \quad (8.5)$$

які є тими умовами, за яких дисперсія ефективної діелектричної проникності не проявляється.

Згідно розрахунків при $\omega \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{\text{eff } xx}(0) &= \varepsilon_1 \frac{1 - \alpha(s_1\Delta_{\sigma 12} + s_2\Delta_{\sigma 13} + s_3\Delta_{\sigma 14})}{1 + \beta(s_1\Delta_{\sigma 12} + s_2\Delta_{\sigma 13} + s_3\Delta_{\sigma 14})} + \frac{2\varepsilon_1}{[1 + \beta(s_1\Delta_{\varepsilon 12} + s_2\Delta_{\varepsilon 13} + s_3\Delta_{\varepsilon 14})]^2} \times \\ &\times \left[s_1(\Delta_{\sigma 12} - \Delta_{\varepsilon 12}) \frac{1 + \Delta_{\sigma 12}}{1 + \Delta_{\varepsilon 12}} + s_2(\Delta_{\sigma 13} - \Delta_{\varepsilon 13}) \frac{1 + \Delta_{\sigma 13}}{1 + \Delta_{\varepsilon 13}} + s_3(\Delta_{\sigma 14} - \Delta_{\varepsilon 14}) \frac{1 + \Delta_{\sigma 14}}{1 + \Delta_{\varepsilon 14}} \right], \\ \varepsilon''_{\text{eff } xx}(0) &= \varepsilon_1 \Gamma_2(0) \times \frac{(1 - \Delta_{\varepsilon 12})(1 + \Delta_{\sigma 12})[1 - \alpha(s_1\Delta_{\sigma 12} + s_2\Delta_{\sigma 13} + s_3\Delta_{\sigma 14})]}{(1 + \Delta_{\varepsilon 12})(1 - \Delta_{\sigma 12})[1 + \beta(s_1\Delta_{\sigma 12} + s_2\Delta_{\sigma 13} + s_3\Delta_{\sigma 14})]}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Тут ($\Gamma_2(\omega)$) - деякий частотний параметр.

З (8.6) випливає, що ефективний коефіцієнт електричних втрат має сингулярність, коли $\omega \rightarrow 0$. Необмежений ріст $\varepsilon''_{\text{eff } xx}(0)$ (як $\sim 1/\omega$) зумовлений наявністю електропровідності матричної фази, що призводить до наскрізної провідності композитного матеріалу.

У високочастотній області, коли $\omega \rightarrow \infty$ ефективні параметри середовища набувають вигляду

$$\varepsilon'_{\text{eff } xx}(\infty) = \varepsilon_1 \frac{1 - \alpha(s_1\Delta_{\sigma 12} + s_2\Delta_{\sigma 13} + s_3\Delta_{\sigma 14})}{1 + \beta(s_1\Delta_{\sigma 12} + s_2\Delta_{\sigma 13} + s_3\Delta_{\sigma 14})}, \quad \varepsilon''_{\text{eff } xx}(\infty) = 0. \quad (8.7)$$

Формули (8.7) характеризують поляризаційні процеси Максвелла-Вагнера при високих частотах.

Порівнюючи ці розрахунки з вищеведеними, можна бачити, що ефективні параметри чотириккомпонентної системи в граничних випадках мають властивості, аналогічні до тих самих параметрів трикомпонентного матеріалу. Відмінність між ними лише кількісна, зумовлена різним складом компонентів двох систем і анізотропією, яку внаслідок гексагональної структури набуває чотириккомпонентна система в результаті усереднення.

Більш суттєва відмінність двох порівнюваних систем полягає в тому, що зі збільшенням кількості компонентів пропорційно збільшується кількість екстремумів функції $\varepsilon_{\text{eff}xx}''(\omega)$, можливих у випадку певних співвідношень між локальними характеристиками компонентів.

Для прикладу на рис. 8.20 приведені частотні залежності ефективних величин діелектричної проникності, коефіцієнта електричних втрат і тангенса кута електричних втрат. Діаграма ефективної комплексної діелектричної проникності, розрахованої при певних значеннях параметрів, побудована на рис. 8.21. Залежність $\varepsilon_{\text{eff}xx}''(\Delta_{02})$ має три максимуми, один з яких, при $\Delta_{02} \rightarrow 1$, на рис. 8.20 виражений нечітко. Чіткіше наявність трьох максимумів фіксується на діаграмі ефективної комплексної діелектричної проникності, представленої на рис. 8.21, що свідчить про зручність аналізу дисперсії діелектричної проникності за допомогою комплексної діаграми. Для прийнятих параметрів діаграма складається з дуг кіл з центрами, що знаходяться нижче від осі абсцис.

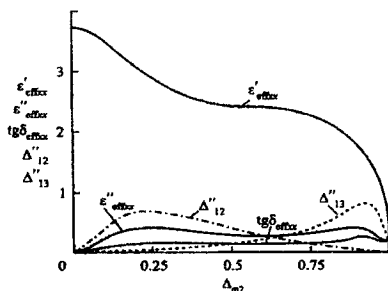


Рис. 8.20. Те саме, що й на рис. 8.17 при інших значеннях параметрів

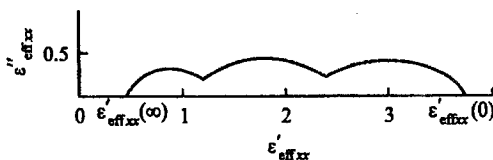


Рис. 8.21. Діаграма ефективної комплексної діелектричної проникності чотирикомпонентного середовища (параметри ті самі, що й на рис. 8.17)

8.5. Наносистеми з органічною ізоляцією

Протягом останнього десятиріччя тонкоплівкові транзистори, світловипромінювальні діоди (СВД), фотоелектричні елементи, сенсори на основі органічних напівпровідників стали конкурентноздатними до приладів аналогічного призначення на основі неорганічних напівпровідників. Технологія отримання структур на основі органічних π -спряжених полімерів є сумісна з так званою *рідинною* технологією, а тому не потребує дорогих вакуумо-напилюючих операцій, які є обов'язковими для приладів на основі неорганічних матеріалів. Можливість осадження полімерних структур з розчину органічних і металоорганічних речовин при температурі зовнішнього середовища дозволяє розширити асортимент можливих підкладок, і таким чином використовувати в якості останніх гнучкі пластмаси і тканини в поєднанні з такими методами як центрифугування, штампування та друкування.

Оптоелектричні властивості спряжених матеріалів в твердому стані тісно пов'язані з надмолекулярною організацією макромолекулярних ланок в полімерних ланцюгах. На процеси перенесення екситонних збуджень та електричного заряду істотний вплив має ступінь організованості тонких плівок. При легуванні тонких спряжених полімерів, осаджених з розчину, суттєвим є ступінь упорядкованості молекул.

Прилади, які містять високовпорядковані тонкі плівки, можуть бути також створені з низькомолекулярних сполук, наприклад, методом вакуумного напилення. Використання такої технології забезпечує отримання високовпорядкованих полікристалічних структур з відносно високою рухливістю заряду, порівняно зі структурами, отриманими хімічними чи електрохімічними способами, за рахунок малої кількості домішок розчинника, а також краще визначену хімічну структуру молекулярних сполук.

В природі наноструктури утворюються на базі простих критеріїв і порівняно малого асортименту „молекулярних будівельних блоків”. Ковалентні взаємодії між ними визначають тривимірне розташування і зовнішню форму остаточних утворень. Велика кількість різних можливих комбінацій будови з хімічно з'єднаних „будівельних” блоків забезпечує величезний асортимент нанорозмірних біомолекул.

Сьогодні стали доступними експериментальні процедури зі з'єднання молекулярних компонентів одночасно з керуванням побудовою структури на пікометричному рівні. Розроблено ряд способів синтезу, в результаті якого відбувається утворення хімічних зв'язків з вибраними (тобто попередньо визначеними) атомами молекул реагентів. Більш того, величезний прогрес у спектрографічних і спектроскопічних методиках дав ефективні і надійні засоби безпосереднього зондування структурних даних штучних неорганічних і органічних сполук. А це означає, що сконструйовані молекули із спроектованими формою і розміром тепер можуть виготовлятися в лабораторії з використанням численних тонкощів хімічного синтезу і широких можливостей кристалографічного і спектрального аналізів.

Невеликі молекулярні „будівельні” блоки можна синтезувати і ковалентно з'єднати, використовуючи типові лабораторні процеси. Можна навіть спроектувати всі стереоскопічні властивості складових компонентів і забезпечити потрібну форму кінцевого продукту за допомогою нековалентних взаємодій. Наприклад, п'ять бітридинових „будівельних” блоків можуть бути сполучені в результаті п'ятиетапного синтезу з утворенням олігобіпіридинової нитки (рис. 8.22).

Хімічний синтез наноструктур може запозичити від природи критерії конструювання, а також її молекулярні „будівельні” блоки. Амінокислоти – базові компоненти протеїнів – можуть бути складені в штучні макрокільця. У прикладі, показаному на рис. 8.23, вісім амінокислотних залишків з'єднані за допомогою утворення [C–N] зв'язків у кратну структуру. Результуючий

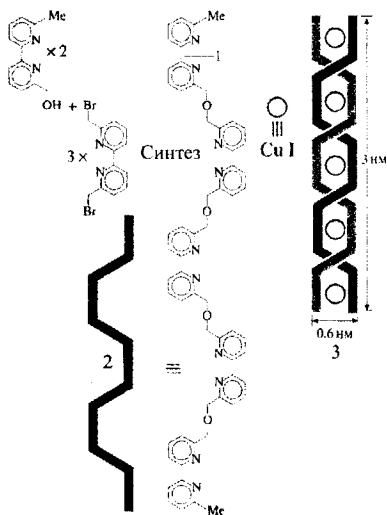


Рис. 8.22. Синтез олігопіридинової нитки з'єднанням п'яти біпіридинових підодиноць ковалентними зв'язками. Такі дві нитки з'єднуються у спіралеподібну конфігурацію:
 1 – біпіридинові „будівельні” блоки;
 2 – олігопіридинова нитка;
 3 – синтезована подвійна спіраль

ковалентний хребець має всередині порожнину діаметром $\approx 0,8$ нм. За аналогією з полімерними ланцюгами протеїнів, амінокислотні залишки цього штучного олігопептиду можуть підтримувати взаємодію водневих зв'язків. З цього слідує, що множина цих кільцевих „хребців” може штабелюватись (одне кільце на друге), утворюючи трубчаті структури. Стінки цих результируючих нанотрубок утримуються в своєму положенні спільною дією, принаймні, восьми первинних водневозв'язкових контактів на кожному макроциклі.

Ці нековалентні взаємодії утримують середні площини незалежних макроциклів майже паралельними одна до одної з міжплощинним проміжком $\approx 0,5$ нм.

Приклади на рис. 8.22 і 8.23 показують, що з модульних „будівельних” блоків можна скласти необхідні сполуки з точно запланованою на пікометричному рівні будовою; для цього необхідно (і достатньо) відповідно спланувати послідовність кроків синтезу. Таким чином, сучасний хімічний синтез не тільки відкриває доступ до створення дешевих складних нанорозмірних молекул з наперед заданими властивостями, але керованим процесом побудови дозволяє цілеспрямовано досягати бажаних специфічних властивостей наноструктур.

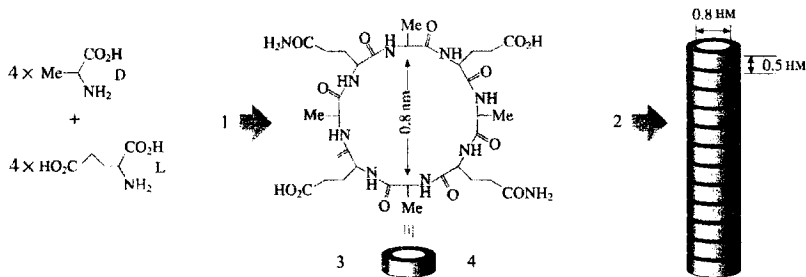


Рис. 8.23. Синтез циклічних oligопептидів з'єднанням восьми амінокислотних залишків ковалентними зв'язками. Результатом цього є макроциклічна самоорганізація в нанорозмірні трубкоподібні утворення: 1 – синтез; 2 – самоорганізація; 3 – oligопептидна макромолекули; 4 – синтезована нанотрубка.

Електроактивні і фотоактивні компоненти можна хімічно інтегрувати в функціонуючі молекули–машини. Численні електрохімічні дослідження показали, що неорганічні і органічні сполуки можуть обмінюватися електронами з макроскопічними електродами. Отримані дані дозволили пояснити процеси під час окислення і відновлення численних функціональних груп, і вказали на потребу пошуку способів регулювання здатності молекул приймати чи віддавати електрони.

Сучасний розвиток виробництва світловипромінюючих та фотогальванічних приладів на основі спряжених полімерів вимагає розробки нових процесів створення ієрархічних структур, упорядкуванням яких можна було б керувати. Виготовлення бездефектних полімерних структур, в процесі створення яких синхронно виникають ділянки як субмікронного, так і макроскопічного розмірів, є визначальним в ряді технологічних застосувань. В цьому контексті використання блочних полімерів як конструкційних елементів для синтезу функціональних матеріалів, що самоорганізуються, є перспективним. На сьогоднішній день класичні блочні полімери типу “спіраль–спіраль” є добре вивченими.

Заміна одного (чи більше) блоків блочного співполімеру жорстким(и) сегментом(ами), призводить до того, що самоорганізація співполімерів типу “стержень–спіраль” (така назва зумовлена тим, що принаймні один сегмент є жорстким, а другий скручується в спіраль) стає залежною також і від компонентів типу “стержень”. Таким чином, морфологія блочних полімерів типу “спіраль–спіраль” суттєво відрізняється від полімерів типу “стержень–спіраль”. Другим важливим елементом, що проявляється в блочних полімерах типу “стержень–спіраль” є асиметрія гнучкості між “спіральною” та “стержевою” частинами. Є сподівання, що олігомери типу “стержень–спіраль” є здатними самоорганізуватись у плівки з властивостями успадковано спорідненими до надмолекулярної організації конструкційних полімерних блоків типу “стержень–спіраль”.

З точки зору матеріалознавства блочні співполімери типу “стержень–спіраль” з люмінесцентними стержевими блоками є особливо важливими, оскільки показано, що люмінесцентна поведінка спряжених стержнів у твердому стані може бути точно регульованою шляхом зміни довжини приєднаних гнучких блоків. У всіх цих випадках їхні властивості базуються на здатності ковалентно з’єднаних блоків типу “стержень–спіраль” формувати фазорозділені морфології.

Можна також використати чутливість цих сполук до зовнішніх чинників таких, як температура (використовуючи блоки, здатні кристалізуватись, чи мезогенні блоки) або світло (використовуючи спряжені стержеві блоки) для маніпулювання надмолекулярною організацією.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 8

1. Дайте фізичне визначення інтеркаляції і вкажіть на квантову природу цього явища.
2. Чи є адсорбція частковим випадком феномену інтеркаляції?

3. Чи довільна інтеркаляція формує наноструктури?
4. В чому полягає різниця між біінтеркаляцією і коінтеркаляцією?
5. Яка послідовність технологічних операцій при реінтеркаляції?
6. Охарактеризуйте явище стадійного упорядкування та шляхи його використання для формування 3D- наноструктур.
7. Охарактеризуйте самозбирання як процес формування наногібридів.
8. Вкажіть розмірні межі поділу поруватих систем на нано-мікро- та мезопоруваті структури.
9. Наведіть схему формування поруватого кремнію.
10. Опишіть процес формування магнітного нанокompозиту в мезопоруватих матрицях.
11. Як змінюється концентрація носіїв струму зі збільшенням поруватості матеріалу?
12. Які є основні методи визначення характеристик поруватої системи?
13. Охарактеризуйте цеолітові структури і молекулярно-граткові матриці. Наведіть приклади.
14. Як розраховується діелектрична проникність інкапсулатів?
15. В чому полягає аномальність поведінки сегнетоелектриків, надпровідників і суперіоніків у мезопористих матрицях?
16. Наведіть вигляд діаграм Коул-Коула для багатокомпонентних інкапсулатів.
17. Назвіть основні види полімерної ізоляції наносистем та назвіть особливості їх фізичних властивостей.
18. Наведіть приклади біо/неорганічних нанокompозитів та охарактеризуйте їх будову і властивості.
19. В чому полягає надмолекулярна організація конструкційних полімерних блоків типу “стержень–спіраль”?

Розділ 9. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНО- ТА МІКРООБ'ЄКТІВ

Для всебічного використання потенційних можливостей напoeлектроніки поряд з розробкою нових методів отримання наноматеріалів необхідний подальший розвиток і вдосконалення методів їх дослідження та діагностики, що забезпечує отримання інформації про їхні фізичні та хімічні властивості.

Методи дослідження структур наноматеріалів повинні бути як такими, які дають змогу безпосередньо візуалізувати нанооб'єкти, аналізувати їхню будову, так і такими, в основі яких лежить вивчення структури зразка на основі інтерференційних і дифракційних ефектів у розсіюванні χ -променів, електронів і нейтронів. Сучасний потенціал просвітлювальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу та зондової електронної мікроскопії дозволяє візуалізувати та досліджувати нанорозмірні області з атомною роздільною здатністю, проводити детальний аналіз атомних розміщень і кутовий розподіл розсіюваних у зразках електронів. Крім структурних досліджень, сучасні електронні методи дають змогу вивчати фазовий склад зразка, розділення фаз наногетероструктур, аналізувати оптичні й електронні властивості нанооб'єктів.

9.1. Діагностика поверхні твердого тіла та структури

Діагностика поверхні твердого тіла – сукупність методів і засобів, що дають змогу вивчати властивості поверхні твердого тіла на основі вимірювання та контролю її електричних, оптичних та інших фізико-технологічних параметрів. Поверхня твердого тіла є фізичним середовищем зі специфічними властивостями, відмінними від об'ємних властивостей матеріалу, які впливають на його електричні характеристики, міцність, прозорість, корозійну стійкість тощо. Вона включає в себе тонкий приповерхневий шар, товщиною 0,05...50 нм (кілька сотень моноатомних шарів) і визначається атомним складом, структурою матеріалу, а також особливостями взаємодії твердого тіла з падаючим на нього випромінюванням або потоком частинок (електронів, іонів

тощо). Різноманіття явищ на поверхні проявляється в системах тверде тіло-вакуум, метал-напівпровідник, напівпровідник-напівпровідник і т. д.

У технології електронної техніки знання властивостей поверхні твердого тіла (структурних, емісійних, адсорбційних) важливе під час відпрацювання технології, аналізу дефектів, оцінки якості виробів електронної техніки. Всі методи діагностики поверхні, що використовують в електроніці, можна умовно розділити на дві групи: методи діагностики порівняно великих ділянок поверхні (з розмірами контрольованого поля до 200x200 мм) і локальні методи, які забезпечують діагностику ділянок надмалих розмірів (у фіксованих точках), сумірних з розмірами мікроелектронних структур (до 2,5x2,5 мкм).

Діагностика порівняно великих ділянок поверхні. Ця група методів переважно пов'язана із застосуванням засобів оптичної візуалізації: луп, оптичних мікроскопів, оптичних автоматичних пристроїв, дифракційних приладів, еліпсометрів, фур'є-спектрометрів тощо. Лупи зі збільшенням від 3 до 10 крат (роздільна здатність 0,02...2 мм) і найпростіші оптичні мікроскопи зі збільшенням від 10 до 100 крат (роздільна здатність 0,001...0,01 мм) застосовуються для контролю зовнішнього вигляду виробів електронної техніки, якості поверхонь резонаторів, крупних електродів. Універсальні оптичні мікроскопи, що дають збільшення до 1000 крат і допускають спостереження за мікрооб'єктами у прохідному та відбитому світлі (поляризованому, монохроматичному), слугують для вимірювання та контролю товщини діелектричних плівок, топології ІМС, фотошаблонів, виявлення дефектів металізації, неоднорідностей травлення.

Телевізійні мікроскопи, в яких оптичне зображення подається на відеокамеру і далі через підсилювачі на телевізійний екран, розширюють можливості візуальної діагностики поверхні за рахунок того, що можуть працювати не тільки у видимій, але й в ІЧ, УФ, рентгенівській областях спектра, дають змогу записати збільшене зображення поверхні, наприклад на магнітну стрічку. Прецизійні оптичні мікроскопи, що забезпечують

автоматичне вимірювання розмірів топології та детальне спостереження поверхні (наявність дефектів і відхилення в субмікронній області), мають збільшення 10000 крат (роздільна здатність до 100 нм) під час переміщення об'єкта по площі до 150x150 мм. Сучасні пристрої візуального контролю поверхні забезпечуються програмно-керованими координатними столиками, системами точного позиціонування об'єкта контролю та іншими пристроями, що забезпечують автоматизацію процесів вимірювання та реєстрацію результатів вимірювань.

Широко поширені лазерні аналізатори мікронеоднорідностей. Принцип їх роботи базується на реєстрації лазерного променя, розсіяного частинками, подряпинами, сколами, заглибленнями та жирними плямами на поверхні зразка. Подібні аналізатори розраховані на виявлення мікронеоднорідностей розміром від 0,2 до 300 мкм при їх поверхневій щільності $1 \dots 10^5 \text{ см}^{-2}$. Більші можливості неруйнівного оперативного контролю поверхні мають лазерні гетеродинні мікроскопи, що реєструють відбитий сигнал за амплітудою та фазою. Вони забезпечують вимірювання топології та виявлення мікрodefektів у субмікронній області з роздільною здатністю $\sim 10 \text{ нм}$ з діаметром лазерного променя $\sim 1 \text{ мкм}$.

Дифракційні методи діагностики поверхні та методи еліпсометрії певною мірою дають змогу подолати обмеження оптичних мікроскопів, спричинених дифракцією світла. Використовуючи тестові дифракційні ґратки в складі топологічних фігур на фотошаблоні та ІМС, можна виміряти елементи з різкими краями розміром до 0,1 мкм за довжини хвилі лазерного випромінювання 0,633 мкм. Еліпсометричні методи діагностики поверхні базуються на випромінюванні світлового пучка, відбитого цією поверхнею або заломленого на ній. Плоскополяризоване світло, що падає на поверхню, набуває під час відбивання та заломлення еліптичну поляризацію. Залежність між оптичними сталими приповерхневого шару та параметрами поляризованого світла встановлюється на основі співвідношень між

амплітудами, фазами та станами поляризації відбитих і заломлених світлових хвиль (формули Френеля). На принципах еліпсометрії побудовані методи контролю та вимірювання товщини і показника заломлення тонких і надтонких плівок (товщиною до кількох нм) з похибкою 3...5 % з розмірами контрольованої ділянки $\sim 5 \times 5$ мкм.

У фур'є-спектрометрах спектри випромінювання отримують у два прийоми: спочатку реєструється так звана інтерферограма досліджуваного випромінювання, а потім за допомогою фур'є-перетворення обчислюється його спектр. Інтерферограми отримують за допомогою, наприклад, інтерферометра Майкельсона, налаштованого на отримання в площині вихідної діаграми інтерференційних кілець однакового нахилу. Під час поступального руху переміщення одного з дзеркал інтерферометра змінюється різниця ходу променів Δ в плечах інтерферометра. Під час зміни Δ випромінювання модулюється, причому частота f модуляції залежить від швидкості переміщення v плеча, зміни Δ , а також від довжини хвилі λ випромінювання. Якщо $v = \text{const}$, то $f = v/\lambda$, тобто кожна довжина хвилі досліджуваного випромінювання кодується певною частотою f . На виході інтерферометра отримують інтерферограму, яка для знаходження шуканого спектра піддається фур'є-перетворенню на ЕВМ. Фур'є-спектрометри найбільш ефективні для досліджень протяжних спектрів слабких випромінювань в ІЧ і міліметровому діапазоні довжин хвиль. За виглядом спектральної лінії поглинання встановлюються тип і положення атомів домішки в кристалічній ґратці матеріалу з чутливістю до одного атома домішки на 10^9 атомів основної речовини. Фур'є-спектрометри дають можливість отримувати інформацію в реальному масштабі часу і досліджувати поверхневі явища, процеси сорбції та кінетику поверхневих реакцій, отримувати спектри поглинання плівок на поверхнях напівпровідників, металів і полімерів, які становлять частки мономолекулярних шарів.

Локальна діагностика поверхні. До засобів локальної діагностики поверхні належать: скануючі (растрові) електронні мікроскопи; скануючі тунельні мікроскопи; пристрої на основі реєстрації та аналізу спектрів частинок і квантів випромінювань, емітованих з об'єкта (напівпровідникових матеріалів, кристалів ІМС, катодів, електродів оболонок тощо) внаслідок дії на нього зондувального потоку частинок (електронів, іонів) або електромагнітного випромінювання (оптичного, рентгенівського, гама-випромінювання). Під час зондування поверхні зразка електронами виникають пружно розсіяні первинні електрони, оже-електрони, вторинні електрони низьких енергій (вторинна електронна емісія), катодолюмінесценція, електромагнітне гальмівне випромінювання, характеристичне рентгенівське випромінювання, індуковані струми і напруги, плазма. Внаслідок дії іонів на зразок відбувається збудження та іонізація атомів кристала і, як наслідок, такі вторинні ефекти як випромінювання світлових і рентгенівських хвиль, іонно-електронна емісія, зворотне розсіювання іонів, розпилення атомів та іонів. Під дією електромагнітного випромінювання зразок випромінює фотоелектрони, десорбовані з поверхні нейтральні та заряджені частинки. Методи спектроскопічної діагностики поверхні розрізняються способами зондування та реєстрації інформативних частинок і випромінювань: електронна оже-спектроскопія, рентгенівський мікроаналіз, УФ та фотоелектронна спектроскопія, мас-спектроскопія вторинних іонів, лазерна мас-спектроскопія. У технології електронної техніки широко застосовують методи діагностики поверхні, систематизація яких наведена в табл. 9.1, в основному розглядають 9 пар варіантів системи впливу – реєстрація.

Оскільки отримання інформації про елементний склад, хімічний стан, геометричні параметри структур і дефекти зразка за допомогою якого-небудь одного методу виявляється неможливим, на практиці доводиться застосовувати комплекс методів.

Систематизація методів локальної спектроскопічної діагностики поверхонь

Вплив (зондуючі пучки)			
Регістрація (інформативні частинки та випромінювання)	Електромагнітне випромінювання	Електрони	Атомні частинки (іони)
Електрони	Рентгено-електронна спектроскопія. Фотоелектронна спектроскопія	Електронна оже-спектроскопія. Дифракція повільних електронів). Спектроскопія низькоенергетичних розсіяних електронів)	Іонна оже-спектроскопія
Атомні частинки (іони)	Лазерна атомно-іонізаційна спектроскопія	Спектроскопія електронно-стимульованої адсорбції	Спектроскопія зворотно-розсіяних іонів низьких енергій Вторинно-іонна мас-спектроскопія
Електромагнітне випромінювання	Лазерна атомно-флуоресцентна спектроскопія	Електронний мікроаналіз	Іонна фото-спектроскопія. Спектроскопія характеристичного рентгенівського випромінювання

Як правило, методи діагностики поверхні неруйнівні або призводять до незначних руйнувань, які не впливають на працездатність виробів. Активні та пасивні елементи твердотільних електронних приладів формуються в приповерхневому шарі завтовшки 5...10 мкм, а глибина проникнення інформативних випромінювань і частинок становить 0,1...10 мкм. Тому в деяких випадках використовують методи часткового руйнування (оголення) глибинних шарів із застосуванням плазми, хімічного травлення.

В основу локальної діагностики поверхні покладено методи спектроскопії, які, подібно до методів електронної та іонної мікроскопії, реалізуються в умовах глибокого вакууму (при тиску 10^{-7} ... 10^{-10} Па). Типова структурна схема засобів спектроскопічної діагностики поверхні наведена на рис. 9.1. Зазвичай електронні та іонні джерела розташовуються разом з об'єктом у загальній вакуумній камері. Аналізатор емітованих частинок



Рис. 9.1. Узагальнена структурна схема

засобів локальної діагностики поверхні:

- 1 – шлюзовий пристрій підключення вакуумної частини зондувального джерела або вікно, прозоре для лазерного або рентгенівського випромінювання; 2 – об'єкт (зразок); 3 – аналізатор частинок (приймач); 4 – електронний блок обробки сигналів; 5 – пристрій реєстрації; 6 – іонне джерело для шарового зняття частини поверхні об'єкта; 7 – електронний блок керування іонним джерелом

(енергетичний та просторовий) та іонне джерело для послідовного зняття тонких приповерхневих шарів із досліджуваного зразка також розміщують у вакуумній камері. До найпоширеніших в електроніці методів локальної діагностики поверхні належать електронна, іонна та лазерна спектроскопія.

Електронна спектроскопія – комплекс методів і засобів діагностики поверхні, що дає змогу реєструвати та аналізувати просторово-енергетичні розподіли електронів, емітованих з об'єкта під дією зондувального опромінення.

Найчастіше використовують такі види електронної спектроскопії, як *рентгено-електронна спектроскопія*, *електронна оже-спектроскопія* та *іонна оже-спектроскопія*. Рентгено-електронна спектроскопія ґрунтується на аналізі емітованих з кінетичною енергією $\varepsilon_{kin} = h\nu - \varepsilon_{in}$ електронів (ε_{in} – енергія зв'язку електронів в атомах) з поверхні об'єкта під дією рентгенівського випромінювання $h\nu$.

9.2. Електронна мікроскопія

Електронний мікроскоп використовують як електрооптичний прилад для спостереження і фотографування багатократно (до 10^6 раз) збільшеного зображення об'єктів, отриманого за допомогою пучків електронів, прискорених до високих енергій (30...100 кеВ і більше) в умовах глибокого вакууму. Використовують *растрові електронні мікроскопи*, що працюють за принципом

сканування (розгортання), тобто послідовного від точки до точки переміщення тонкого електронного пучка (зонда) по об'єкту. За роздільною здатністю (що характеризує здатність оптичного приладу відобразити роздільно дрібні, максимально близько розташовані деталі об'єкта) електронні мікроскопи в кілька тисяч разів переважають звичайні світлові мікроскопи. Так, роздільна здатність у *просвічуючого електронного мікроскопа* становить 0,2...0,3 нм, а при фотографуванні періодичних структур, наприклад кристалографічних, роздільна здатність менша від 0,1 нм.

Типовий *просвічуючий електронний мікроскоп* з високою роздільною здатністю зображений на рис. 9.2. У його оптичній системі (рис. 9.3) створюється глибокий вакуум (10^{-4} Па). Пучок електронів, що випускається розжареним катодом, формується електронною гарматою, а далі двічі фокусується конденсорами, в результаті чого на об'єкті створюється електронна "пляма", діаметр якої можна змінювати в межах від 1 до 20 мкм. Після проходження крізь об'єкт спостереження частина електронів розсіюється і затримується апертурною діафрагмою; нерозсіяні електрони проходять через отвір діафрагми і фокусуються об'єктивом в предметній площині проміжної лінзи – тут утворюється перше збільшене зображення. Наступні лінзи створюють друге, третє і т.д. зображення; остання, проєкційна, лінза формує зображення на флуоресціюючому екрані, який світиться під дією електронів.

Характер розсіювання електронів неоднаковий у різних точках об'єкта, оскільки товщина, густина та хімічні властивості різних ділянок об'єкта різні. Відповідно змінюється кількість електронів, що пройшли через апертурну діафрагму, а, отже, і свічення окремих точок екрана. Під час фотографування екран прибирається і електрони впливають на світлочутливий шар фотопластин, розміщених під екраном. Фокусування зображення здійснюється плавною зміною струму, що збуджує магнітне поле об'єктива електронного мікроскопа. Величина прискорюючої напруги визначає товщину об'єктива, яку

можна “просвічувати” електронним пучком; при напрузі 100 кВ можливе вивчення доступні об’єктів товщиною від одиниці до кількох сотень нм.

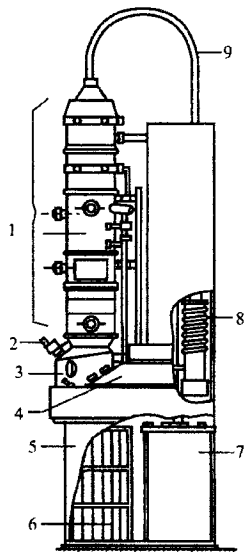


Рис. 9.2. Електронний мікроскоп просвічуючого типу:

- 1 – оптична система (колона); 2 – світловий мікроскоп, що додатково збільшує зображення, яке утворюється на екрані електронного мікроскопа; 3 – тубус з оглядовими вікнами; 4 – пульт керування; 5 – основа (корпус); 6 – джерело живлення лінз; 7 – джерело високої напруги; 8 – вакуумна система; 9 – високовольтний кабель

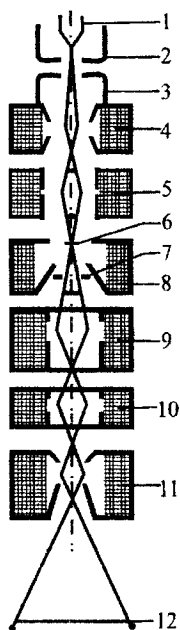


Рис. 9.3. Оптична система просвічуючого електронного мікроскопа:

- 1 – катод; 2 – фокусуючий електрод; 3 – анод; 4 – перший короткофокусний конденсор; 5 – другий (довгофокусний) конденсор; 6 – досліджуваний об’єкт; 7 – діафрагма; 8 – об’єктив; 9, 10, 11 – проекційні лінзи; 12 – катодолюмінесцентний екран

Просвічуючий електронний мікроскоп, як правило, використовують як універсальний прилад багатоцільового призначення. За допомогою додаткових пристроїв і застосувань досліджуваній об’єкт можна розташовувати в різних площинах, нагрівати, охолоджувати, деформувати. В просвічуючому

електронному мікроскопі можна спостерігати поверхню об'єкта, здійснювати електронографічні дослідження структур тонких плівок тощо.

Найбільше застосування в наукових дослідженнях у галузі мікроелектроніки отримали *растрові електронні мікроскопи*. В них електронний пучок, сформований гарматою, прискорюється до енергії в 30...50 кеВ і за допомогою 2 або 3 електронних лінз фокусується у вузький електронний промінь (зонд) (рис. 9.4). Магнітна відхильна система розгортає зонд по заданій площі на об'єкті. В основі растрової електронної мікроскопії лежать фізичні явища, що спостерігаються під час бомбардування твердого тіла

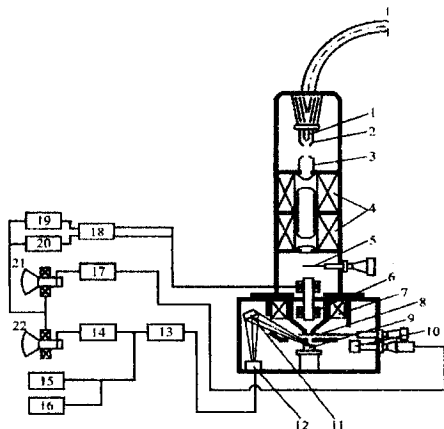


Рис. 9.4. Схема пристрою растрового електронного мікроскопа:

- 1 – катод; 2 – фокусуючий електрод; 3 – анод; 4 – конденсорні лінзи; 5 – діафрагма;
 6 – двоярусна відхильна система; 7 – об'єкт; 8 – діафрагма; 9 – досліджуваний об'єкт;
 10 – детектор вторинних електронів; 11 – спектрометр; 12 – пропорційний лічильник;
 13 – попередній підсилювач; 14 – блок підсилення; 15, 16 – апаратура для ресстрації
 рентгенівського випромінювання; 17 – блок підсилення; 18 – блок регулювання збільшення;
 19, 20 – блок горизонтальної і вертикальної розгортки;
 21, 22 – електронно-променеві прилади

електронами; в результаті взаємодії електронів з поверхнею об'єкта виникає кілька видів випромінювання (рис. 9.5): вторинні та відбиті електрони; електрони, що пройшли крізь об'єкт; рентгенівське випромінювання (гальмівне та характеристичне); оптичне випромінювання тощо. Будь-яке з цих випромінювань може бути перетворене відповідним детектором (сенсором) в

електричні сигнали, які після підсилення подаються на електронно-променевий помножувачі модулюють його промінь. Розгортка променя в електронно-променевому помножувачі синхронізована з розгорткою зонда в растровому мікроскопі, і на екрані помножувача спостерігається збільшене зображення об'єкта. Фотографують зображення об'єкта безпосередньо з екрана помножувача. Основною перевагою растрового мікроскопа є висока інформативність, зумовлена можливістю спостерігати зображення, використовуючи сигнали різних детекторів. За його допомогою можна, наприклад, дослідити мікрорельєф підкладок, вивчати дефекти *p-n*-переходів, виконувати рентгенівський структурний аналіз, виявляти дефекти в структурах ІМС, досліджувати розподіл магнітного і електричного полів по поверхні об'єкта.

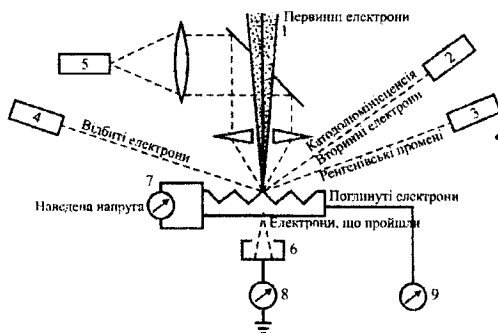


Рис. 9.5. Схема реєстрації інформації про об'єкт, що отримується в растровому електронному мікроскопі: 1 – пучок первинних електронів; 2 – детектор вторинних електронів; 3 – детектор рентгенівського випромінювання; 4 – детектор відбитих електронів; 5 – детектор світлового випромінювання; 6 – детектор електронів, що пройшли крізь досліджуваний об'єкт; 7 – прилад для вимірювання наведеного на об'єкт електричного потенціалу; 8 – прилад для реєстрації струму електронів, що пройшли крізь об'єкт; 9 – прилад для реєстрації струму поглинутих в об'єкті електронів

Провісуючий растровий електронний мікроскоп має таку ж високу роздільну здатність, як і провісуючий електронний мікроскоп. В електронних мікроскопах цього типу (рис. 9.6) застосовуються електронні гармати з автоемісійним катодом, що забезпечують досить великий струм у зонді малого

діаметра 0,2...0,3 нм. Під досліджуванним об'єктом розміщують детектори – центральний і кільцевий. На перший подають електрони, що пройшли крізь об'єкт (не розсіяні), на другий – розсіяні. Сигнали з центрального детектора після підсилення потрапляють на електронно-променевий помножувач, на екрані якого з'являється так зване *світлопольне зображення*; електрони, зібрані кільцевим детектором, також перетворюються в електричні сигнали, які після підсилення створюють на екрані електронно-променевого помножувача так зване *темнопольне зображення*. За допомогою аналізатора енергії електрони, що пройшли крізь об'єкт, розділяються на пружно та непружно розсіяні пучки. Кожний з них попадає на свій детектор, і на екрані електронно-променевого помножувача з'являється відповідне зображення, що містить додаткову інформацію про розсіювальні властивості об'єкта. Просвічуючий растровий електронний мікроскоп дозволяє досліджувати товстіші об'єкти, ніж просвічуючий електронний мікроскоп.

В електронних мікроскопах змішаного типу поєднуються принципи формування зображення з нерухомим пучком (як у просвічуючого мікроскопа) і сканування тонкого зонда по об'єкту (як у растрового мікроскопа), що дає змогу реалізувати в такому електронному мікроскопі переваги просвічуючого, растрового і просвічуючого електронних мікроскопів.

Зразки для електронно-мікроскопічних досліджень. Для проведення досліджень зразок повинен бути прозорим для падаючих електронів. Тому вихідний об'єкт стоншують до тонкої фольги, товщина якої, залежно від електронно-мікроскопічного методу, який використовується, змінюється від сотень до десяти і менше нанометрів. Для виготовлення такої фольги потрібно використовувати спеціальні методи, оскільки такі характеристики тонких об'єктів, як однорідність за товщиною або ступінь пошкодження приповерхневого шару, можуть істотно впливати на отримання структурної інформації, зокрема під час кількісного аналізу експериментальних даних.

Тонку фольгу для дослідження здебільшого виготовляють або в так

званій планарній проекції, або в геометрії поперечного перерізу. У першому

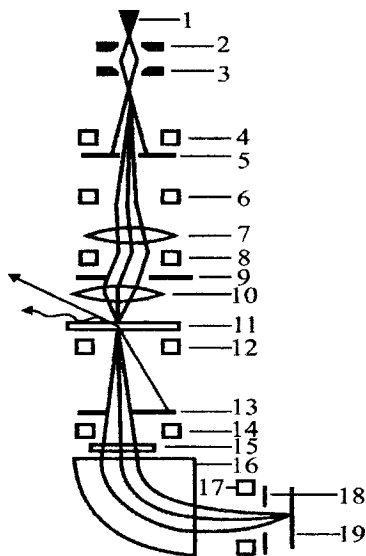


Рис. 9.6. Принципова схема просвітлюючого растрового електронного мікроскопа:

- 1 – катод; 2 – перший анод; 3 – другий анод; 4 – відхильна система для юстування пучка; 5 – діафрагма «освічувала»; 6, 8 – відхильні системи для розгортки електронного пучка; 7 – магнітна довгофокусна лінза; 9 – діафрагма; 10 – магнітний об'єкт; 11 – досліджуваний об'єкт; 12, 14 – відхильні системи; 13 – кільцевий колектор розсіяних електронів; 15 – центральний колектор не розсіяних електронів; 16 – магнітний спектрометр; 17 – відхильна система для відбору електронів з різними втратами енергії; 18 – щільна пластина спектрометра; 19 – колектор; ВЕ вторинні електрони; РІ – рентгенівське випромінювання

випадку можна дослідити тонкі приповерхневі області або, після витравлення поверхневого шару, області певної глибини. Зразки поперечного перерізу дає наочне уявлення про структуру як біля поверхні, так і в глибині досліджуваного об'єкта.

Для одержання тонкої фольги переважно використовують хімічне травлення або комбінацію механічного та іонного стоншення. У першому методі вдається уникнути аморфізації приповерхневого шару, однак необхідно підібрати травник залежно від матеріалу зразка. Використання цього методу обмежується об'єктами, доволі однорідними за складом і структурою. Другий метод є більш універсальним. Він широко використовується, наприклад, для виготовлення зразків поперечного перерізу напівпровідникових структур. Метод включає операції механічного шліфування і полірування, в результаті яких можна одержати фольгу завтовшки

20...30 мкм. Після цього одержана фольга на установці іонного травлення зазнає бомбардування з одного чи обох боків іонами аргону з енергією

2...5 кеВ. Кут між поверхнею зразка та іонним пучком становить $10...20^\circ$. Іонне стоншення викликає неминучу аморфізацію приповерхневого шару фольги, тому в особливо критичних випадках для її мінімізації в кінці обробки зразка зменшуються енергія іонів та кут бомбардування.

9.3. Сканувальна зондова мікроскопія

Планарна технологія мікроелектроніки, яка займається модифікацією поверхні напівпровідникових пластин, зумовила створення нових методів дослідження і модифікації поверхні напівпровідників на атомарному рівні, а саме сканувальну електронну мікроскопію.

Високе просторове розділення сканувальної зондової мікроскопії дало поштовх до розвитку нового напрямку – нанотехнології. В широкому значенні, нанотехнології – це будь-які технології на основі операцій з окремими атомами і молекулами для конструювання наноструктур з наперед заданими властивостями.

До сканувальної зондової мікроскопії належать: *сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ)*, *атомно-силова мікроскопія (АСМ)*, *магнітно-силова мікроскопія (МСМ)*, *електросилова мікроскопія (ЕСМ)*, *термосилова мікроскопія (ТСМ)* та ін.

Принцип роботи *скануючої тунельної мікроскопії (СТМ)* полягає в явищі тунелювання електронів через вузький потенціальний бар'єр між металевим зондом і провідним зразком у зовнішньому електричному полі. Величина такого бар'єра визначається значеннями робіт виходу електронів з матеріалу зонда ϕ_z і зразка (підкладки) ϕ_s .

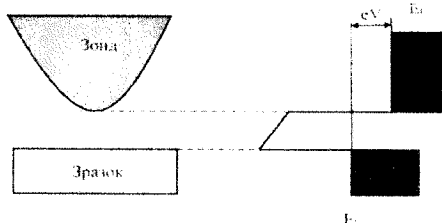


Рис. 9.7 Розміщення зонда і зразка (зліва) та енергетична діаграма потенціального бар'єра

Прикладання до бар'єрної структури різниці потенціалів V спричиняє тунельний струм між зондом і зразком.

Під час тунелювання електронів через прямокутний потенціальний бар'єр (рис.9.7) величина тунельного струму має експоненціальну залежність від відстані між зондом і підкладкою, тобто ширини бар'єра Δx . У разі контакту двох металів наближений вираз для густини тунельного струму J_t (в одновимірному наближенні) має вигляд

$$j_t = j_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta x\right),$$

де j_0 – значення струму при $\Delta x = 0$; m – ефективна маса електрона; φ^* – середня робота виходу.

В якості зондів використовуються спеціально виготовлені голки, з розмірами його вістря приблизно кілька нанометрів. Зонд слугує чутливим елементом не лише до зміни морфології поверхні, але й до зміни локальних магнітних, електричних, теплових, оптичних та інших властивостей поверхні. Відстань між вістрям зонда і поверхнею зразків у СТМ може дорівнювати 0,1...10 нм.

Коли зонд підводиться до поверхні на відстань $\sim 10 \text{ \AA}$, то за наявності між вістрям і зразком невеликої (від 0,01 до 10 В) напруги зміщення V_S через вакуумний проміжок Z починає протікати тунельний струм, величиною $\sim 10^{-9}$ А. Якщо вважати, що електронні стани локалізовані біля атомів, то скануванням зонда над поверхнею зразка в координатах X і Y можна отримати просторовий розподіл струмів на поверхні, який відображає рельєф поверхні зразка на атомарному рівні.

Цей рельєф можна визначити в двох різних режимах:

- вимірюючи тунельний струм, за постійної відстані Z між вістрям зонда і зразком;
- підтримуючи постійною величину тунельного струму за рахунок зміни

положення зонда над поверхню, яке визначається зовнішніми керуючими напругами. Зміна цих напруг під час сканування пропорційна до зміни профілю поверхні.

Принцип організації зворотного зв'язку

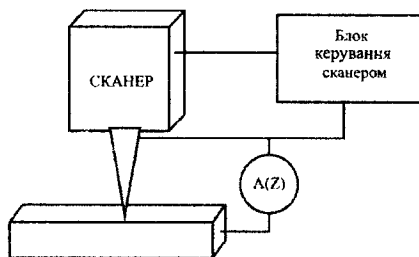


Рис. 9.8. Принцип організації зворотного зв'язку положення голки над поверхню зразка

сканувального зондового мікроскопа такий (рис. 9.8): параметр $A(Z)$, який вимірюється, є сигналом для блока керування пристроєм позиціонування голки над поверхню зразка (сканером). Система зворотного зв'язку підтримує значення параметра $A(Z)$ рівним значенню, необхідному для вимірювання в заданому режимі. Відхилення Z у той чи інший бік викликає відповідний керуючий сигнал, який зумовлює зміну в зворотному напрямку величини Z . Таким чином можна підтримувати відстань зонд-зразок з точністю до $0,01 \text{ \AA}$. Під час сканування зонда в площині X,Y зі змінним рельєфом величина Z залишається незмінною за рахунок відпрацювання сканера. При цьому величина сигналу, що керує сканером, пропорційна до зміни профілю поверхні і фіксується комп'ютером.

Здану відстань «зонд-зразок» на рівні часток ангстрема забезпечують за допомогою спеціальних маніпуляторів – сканерів, які виготовляють із п'єзоелектриків (п'єзокераміки). Основна властивість п'єзоелектрика – зміна розмірів під впливом прикладеного електричного поля. В п'єзоелектричних кристалах існує складна (анізотропна) залежність величини деформації вздовж певного напрямку від величини електричного поля, прикладеного вздовж якогось напрямку. Для плоскої пластини з п'єзокераміки у зовнішньому полі існує лінійна залежність між величиною прикладеного електричного поля і величиною видовження (скорочення) кристала у відповідному напрямку. Однак зазначимо, що п'єзокераміки мають нелінійні п'єзоелектричні властивості в

області значних електричних полів. Тому здебільшого працюють з малими значеннями електричних полів або нелінійність враховують, вводячи корегуванням відповідними комп'ютерними керуючими програмами. Іншими недоліками п'єзокераміки є запізнювання її деформації щодо зміни величини керуючого електричного поля (це явище називається *крип*), а також гістерезис.

Для одержання зображення з площинки XU зонд, як і промінь у моніторі, спочатку рухається вздовж координати X (рядкова розгортка), а потім, після подачі імпульсу зміщення на сканер, переходить на наступний рядок (кадрова розгортка). При цьому керуючий сигнал $A(Z)$ на кожному рядку відображає профіль вздовж i -тої лінії сканування і записується в пам'ять комп'ютера.

Зображення рельєфу поверхні $Z = f(x, y)$ будується засобами комп'ютерної графіки. В цьому випадку різна висота елементів поверхні має свої градації як за тоном, так і за кольором.

На рис. 9.9 схематично показано сканування кантилевера вздовж координат X, Y, Z під дією прикладених електричних полів.

Інформація, одержана за допомогою СТМ (значення E_x, E_y, E_z) зберігається в комп'ютері у вигляді масиву чисел. Такі масиви чисел являють собою СТМ-кадр, що має вигляд квадратної матриці з розміром 256×256 або 512×512 елементів. Кожному E_x, E_y значенню відповідає значення E_z і тих додаткових параметрів, які вводяться оператором. Відображення результатів сканування $Z = f(x, y)$ має вигляд тривимірних ($3D$) і двовимірних ($2D$) яскравісних зображень. У тривимірному випадку – це аксонометрична проекція, положення якої в просторі і масштаб зображення контролюються оператором. Як правило, яскравість або градації кольору (палітра) відповідають різній висоті неоднорідностей поверхні. Діапазон зміни

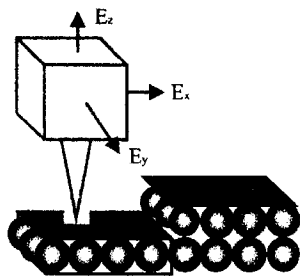


Рис. 9.9. Сканування кантилевера на поверхні з атомною сходиною

яскравості або палітри визначається різницею між найвищою і найнижчою точками поверхні.

В процесі одержання зображень у СТМ виникають похибки, зумовлені як внутрішніми (шуми електронної апаратури, властивості кераміки (нелінійність п'езосканера, гістерезис, крип, похибки та неідеальності кантилеверів), і зовнішніми факторами (неідеальність встановлення зразка – це постійні складова та нахил, шуми, зумовлені механічними й акустичними вібраціями тощо).

Неточне встановлення зразка відносно площини сканування, нелінійності характеристик п'езосканера, температурного дрейфу, який призводить до зміщення зонда щодо зразка призводить до так званого *постійного нахилу*. При цьому дрібномасштабні морфологічні неоднорідності на поверхні внаслідок великої різниці висот у кадрі перестають спостерігатися.

Для усунення цього недоліку виконують операцію віднімання постійного нахилу, яка реалізується конкретними програмними методами, закладеними в пакет програми обробки зображень. В результаті отримують масив з меншим діапазоном значень і мілкі деталі зображення відображаються в більшому діапазоні яскравості стають помітнішими (рис. 9.10).

Через неідеальність властивостей п'езосканера (гістерезис, крип та нелінійність) СТМ-зображення містить спотворення, які описуються поверхнями другого порядку і які дуже важко усунути на апаратному рівні. Принциповим моментом є аналіз похибок, які вносяться обмеженими розмірами зондів (голок). Під час руху кантилевера біля сходинки профіль поверхні, зафіксований у

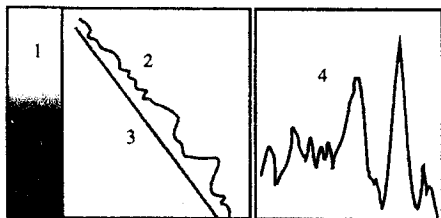


Рис. 9.10. Схема віднімання постійного нахилу: 1 – динамічний діапазон зміни яскравості; 2 – профіль поверхні; 3 – складова постійного нахилу; 4 – профіль поверхні після віднімання постійного нахилу

базі даних, істотно відрізняється від дійсної форми сходинки (рис. 9.11).

Для вирішення цієї проблеми використовують методи відновлення СТМ-зображень на основі комп'ютерної обробки СТМ-даних з урахуванням конкретної форми зондів.

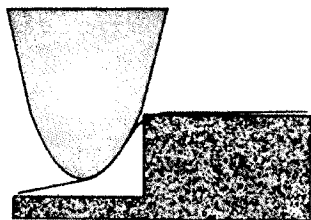


Рис. 9.11. Профіль сходівки, зумовлений обмеженими розмірами зонда

Великий вплив на точність отриманих результатів мають механічні вібрації й акустичні шуми. Будь-яка механічна система є коливною системою із набором власних резонансних частот ω_k . Зовнішні коливання з частотами, близькими до власних резонансних частот ω_k , зумовлюють коливання зразка щодо зонда, що

проявляється у вигляді спотворень морфології поверхні структур.

Найчастіше вплив зовнішніх коливань намагаються зменшити за рахунок виготовлення вимірювальних головок з важких елементів, що мають високі резонансні частоти (100 кГц), і використання зовнішнього захисту від коливань (пружинних підвісів і акустичних “ковчаків”, що перешкоджають виникненню акустичних коливань на поверхні зразка, оскільки саме мала маса і велика площа поверхні зразка найбільш сприйнятливий до акустичних коливань).

Слід зазначити, що вплив механічних коливань основи СТМ можна значно зменшити використанням різного роду пасивних антивібраційних систем, що являють собою розміщені на подушках-демпферах масивні основи.

Останнім часом використовуються активні системи придушення зовнішніх вібрацій – антивібраційні платформи. Такі платформи містять сенсор вібрацій – акселерометр. Сигнал з акселерометра за допомогою системи з від’ємним зворотним зв’язком передається на виконавчий електромеханічний пристрій, який, пересуваючись у протилежний бік, гасить прискорення платформи і забезпечує повернення платформи у вихідне положення.

Атомно-силовою мікроскопія. З
 приведеного вище впливає, що
 сканувальний тунельний мікроскоп
 відображає не реальний мікрорельєф, а
 топологію густини розподілу електронів,
 причому обов'язковою умовою чого є
 висока провідність зразка. На противагу
 до СТМ основою дії атомно-силового
 мікроскопа (АСМ) є силова взаємодія між

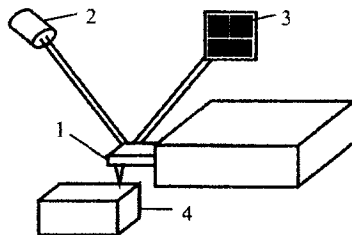


Рис. 9.12. Схема роботи АСМ:
 1 – зонд (кантилевер); 2 – лазер;
 3 – фотоприймач; 4 – зразок

зондом і поверхнею, для реєстрації якої використовують спеціальні зондові датчики, у вигляді пружної консолі з гострим зондом на кінці. Під час сканування вістря-кантилевер зонда знаходиться у фізичному контакті з поверхнею, і взаємодія з нею в основному контролюється капілярною силою та силою відштовхування. На рис. 9.12 схематично показано будову АСМ.

За допомогою п'єзосканера (принцип його роботи такий самий як і в п'єзосканері СТМ) кантилевер притискається до поверхні досліджуваного зразка. Сила притискання визначається прогином кантилевера, величина якого вимірюється за допомогою системи лазер-фотоприймач. Світловий потік від напівпровідникового лазера падає на верхню відбивальну поверхню балочки, відбивається від неї і попадає на фотодіодну матрицю. Залежно від виду деформації (прогин, кручення) світло по-різному розподіляється між окремими елементами фотоприймальної матриці. Цей перерозподіл світлового потоку враховується і за допомогою системи зворотного зв'язку відпрацьовується п'єзосканером, встановлюючи наперед задану силу взаємодії кантилевера з поверхнею.

Під час сканування система зворотного зв'язку зберігає постійним прогин балочки за рахунок відпрацювання зміни положення кантилевера п'єзосканером. Зміна керуючої напруги п'єзосканера, пропорційна до відхилення положення кантилевера від початкового, фіксується і розглядається

як профіль поверхні досліджуваного зразка. Цей метод називають *контактним* або *методом повного чи постійного контакту*.

Сканування поверхні проводиться кантилевером, який коливається на частоті резонансних або вимушених коливань (амплітуда становить десятки нанометрів). Кантилевер торкається зразка тільки в нижній точці коливань. При цьому сила дії на зразок становить приблизно 10^{-32} Н на відміну від контактного режиму ($\sim 10^{-6}$ Н). За допомогою системи зворотного зв'язку підтримується постійна зміна або амплітуди, або фази коливання. В цьому випадку може рееструватися профіль поверхні, амплітуда коливань, зміна частоти або фази, сигнал помилки, сигнал на кратних гармоніках тощо.

Особливе значення має АСМ під час вивчення малорозмірних квантових наноструктур, одержаних методами молекулярно-променевої епітаксії і газофазної епітаксії з металоорганічних сполук і гідридів. Багатошарові напружені і ненапружені гетероструктури, надрешітки, квантові точки та інші елементи, одержані методами нанотехнології, є на сьогодні найцікавішими об'єктами для вивчення у фізиці твердого тіла як з точки зору фундаментальних досліджень, так і практичного застосування. За допомогою АСМ одержано дані про процеси утворення і росту квантових точок і морфології поверхонь у різних гетеросистемах. АСМ має широкі можливості в нормальних умовах (кімнатні температури, атмосферний тиск тощо) для дослідження різних напівпровідникових квантово-розмірних структур з нанометровим просторовим розділенням.

Метод АСМ дає змогу визначити розміри квантових точок (діаметр і висоту), тонкі деталі їх форми, густину на одиницю площі та розподіл за розмірами. Всі ці характеристики важливі для контрольованого росту квантових точок з малим розкидом за розмірами і оцінки їх нестабільності під час витримування на повітрі. Принципово нові можливості відкриваються для досліджень методом АСМ фізико-хімічних процесів на межі рідина – тверде тіло.

Топографічні зображення однієї ділянки поверхні можна одержати в ході реакції, наприклад, кінетики травлення шару SiO_2 у водних розчинах HF після іонної імплантації, зокрема швидких процесів, до яких належать травлення або ріст кристалів. Динаміку зміни процесів на поверхні представляють у вигляді відеороликів, послідовно об'єднавши АСМ-зображення морфології кристалів або плівок, що ростуть, та інших процесів і об'єктів.

Магнітно-силова мікроскопія використовує магнітно-силовий мікроскоп – це атомно-силовий мікроскоп (МСМ), кантилевер якого вкритий плівкою з феромагнітного матеріалу. Після намагнічування феромагнетика кантилевер буде взаємодіяти з будь-якою поверхнею, що має магнітні властивості, що дозволить досліджувати магнітну структуру з високою роздільною здатністю.

Кантилевер можна розглядати як магнетик з магнітним моментом \vec{M} . В однорідному полі на нього діє момент сил, що намагається розвернути його. В неоднорідному полі з напруженістю \vec{H} він втягується в область з вищою напруженістю. В загальному випадку на магнетик діє момент сил

$$\vec{N} = [\vec{M} \cdot \vec{H}],$$

і сила втягування

$$\vec{F} = -\text{grad}(W),$$

де $W = -(\vec{M} \cdot \vec{H})$ – потенціальна енергія магнетика у магнітному полі.

Для отримання МСМ-зображення розподілу магнітних полів в гладких зразках зі слабо розвинутим рельєфом магнітний кантилевер переміщають паралельно до поверхні зразка на постійній висоті. При цьому він зазнає магнітного силового впливу. Під дією магнітної сили під час сканування виникають деформації датчика, які фіксуються оптичною системою мікроскопа як МСМ-зображення. Це зображення є просторовим розподілом сили магнітної взаємодії зонда із зразком.

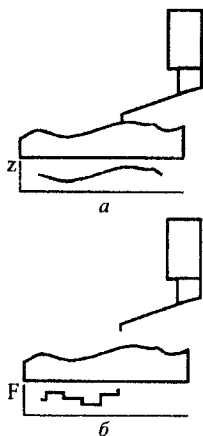


Рис. 9.13. Дослідження зразка методом АС МСМ: а – перше проходження кантилевера; б – друге проходження кантилевера

Для МСМ-досліджень магнітних зразків із сильно шорстким рельєфом поверхні використовують двопрхідну методику. Під час першого проходження визначається топографія поверхні в контактному або “напівконтактному” режимі (рис. 9.13, а).

Після цього магнітний кантилевер відводиться від поверхні на відстань, на якій сили взаємодії ван-дер-ваальса мізерно малі, і здійснюється друге проходження над тією самою ділянкою поверхні. Під час другого проходження сенсор пересувається над поверхнею за траєкторією, яка повторює рельєф зразка (рис. 9.13, б). Через те, що і в цьому випадку локальна відстань між зондовим сенсором і поверхнею в кожній точці постійна, зміни вигину кантилевера під час сканування пов’язані з неоднорідністю магнітних сил, що діють на зонд з боку зразка. Одержане під час другого проходження МСМ-зображення є двовимірною функцією, яка описує розподіл магнітних полів у зразку.

Під час вимірювання магнітних характеристик зразків використовують дві методики: *статичну* і *коливну*.

У разі використання статичної методики під час другого проходження реєструється статичне відхилення кантилевера, зумовлене його магнітною взаємодією з поверхнею зразка.

Під час використання коливної методики під час другого проходження для виявлення магнітних сил використовують резонансні коливання кантилевера. Методика ґрунтується на зміні існуючим градієнтом сили резонансної частоти і зсуву амплітудно-частотної та фазочастотної

характеристик системи кантилевер-зразок. Зсув резонансної частоти пропорційний до градієнта сили, що діє на кантилевер. В результаті вдається досягти вищої чутливості і одержати якісніші МСМ-зображення зразків.

У випадку *електростатичної силової та ємнісної мікроскопії* кантилевер є генератором коливань з постійною, резонансною частотою з високою добротністю. Зміни величини сили взаємодії кантилевера супроводжують зміни частоти генератора, які реєструються частотним детектором. Найпоширенішою є безконтактна електростатична силова мікроскопія за методом двох проходжень. Як і в магнітно-силовій мікроскопії, під час першого проходження фіксується топографія поверхні зразка. Під час другого проходження над поверхнею кантилевер перебуває під постійною напругою щодо підкладки або коливається з невеликою частотою.

Електростатична локальна взаємодія кантилевера, що рухається на постійній висоті над поверхнею підкладки, з останньою, призводить до змін амплітуди і/або фази коливання, які можна виміряти. В результаті можна одержати розподіл електричного потенціалу на поверхні зразка. Зареєстровані зміни амплітуди або фази визначаються величиною похідної електростатичної сили між зразками і кантилевером.

Сканувальна ємнісна мікроскопія – одна з різновидів динамічної електростатичної силової мікроскопії. Ємнісна сила $F_C(z)$ між зондом і поверхнею зразка з потенціалом U , пропорційна до dC/dz , де $C(z)$ – ємність між поверхнею зразка і кантилевером. Ця ємність залежить від геометрії зонда, поверхневої топографії та відстані від поверхні до зонда.

Термічна спектроскопія. У сканувальній термічній мікроскопії використовують температурно-чутливий зонд для вимірювання температурного поля на поверхні або дослідження потоку теплової енергії між зондом і зразком.

Для одержання термічного зображення поверхні як кантилевер використовується загострена термопара. Контактуючи з поверхнею, потік тепла через зонд міняє його температуру і, внаслідок різного нагріву двох матеріалів,

кантилевер вигинається. Теоретично чутливість за температурою сенсора на основі термопари в широкому діапазоні температур становить 0,05 мВ/К. Одночасно можна одержати топографічне і термічне зображення поверхні з субмікронним розділенням.

Як термочутливі кантилевери використовують:

– термопари з плівок Cr і Au (товщиною 1000...200 нм), нанесених на тонку скляну пластинку. Такий сенсор дає змогу вимірювати різницю температур не нижчу, ніж $6 \cdot 10^{-4}$ К;

– термопари, одержані нанесенням тонких плівок Al або Au з буферним шаром Ti на стандартний кантилевер з Si_3N_4 ;

– стандартний кантилевер, покритий плівкою з матеріалу з більшим, ніж у самого кантилевера, коефіцієнтом теплового розширення. Крім біметалевої пластинки, такий кантилевер вигинається внаслідок зміни температури. Теоретично мікромеханічний біметалевий сенсор здатний вимірювати температуру, теплові потоки і потужність з чутливістю 10^{-5} К, 20 фДж і 10 пВт відповідно у смузі пропускання 100 Гц.

Для виготовлення термічних сенсорів використовують планарну кремнієву технологію, яка забезпечує одержання одночасно великої кількості кантилеверів з досить високою чутливістю, $7 \cdot 10^{-4}$ К.

Конструкція такого кантилевера являє собою тонкоплівкову термопару, сформовану на кінчику зондового вістря. Кантилевер може мати довжину 200...450 мкм, ширину 20...40 мкм, товщину приблизно 3 мкм і вістря Au/Pd на відстані 4...6 мкм від основи. Чутливість термічного сенсора становить 5...6 мВ/К.

Враховуючи існуючу тенденцію в мікроелектроніці до підвищення ступеня інтеграції та збільшення щільності пристроїв субмікронних розмірів, висока температура в мікросхемах з високою щільністю елементів стає критичним параметром роботи схем. В цьому плані термічні мікроскопи з

просторовим розділенням субмікронного рівня мають значні перспективи використання під час розробок елементів, пристроїв електронної техніки.

9.4. Рентгено-електронна спектроскопія

Рентгенівський аналіз кристалів. Розглянемо просторову ґратку з ідентичних атомів. Якщо на неї спрямувати рентгенівські промені певної довжини хвилі, то збуджені ними атоми кристала стануть вторинними джерелами рентгенівського випромінювання сферичних хвиль, центрами яких є атоми. Такі хвилі, випущені різними вузлами ґратки, інтерферуватимуть. Отже, просторову кристалічну ґратку можна розглядати як об'ємну дифракційну ґратку.

Брегг у простій та зручній формі запропонував співвідношення для опису дифракції в кристалах. Він розглянув ґратку як набір паралельних сітчастих площин. Відбивання рентгенівських променів від таких площин і породжує

інтерференційну картину, як це наведено на рис. 9.14. Якщо θ – кут падіння рентгенівських променів, а d_{hkl} – період ґратки, виражений в індексах Міллера, то умови, коли відбиті від двох площин ґратки рентгенівські промені підсилюються, виражаються формулою

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda; n = 1, 2, 3, \dots \quad (9.1)$$

Ця формула називається *формулою дифракції Брегга* – основна формула рентгеноструктурного аналізу кристалів.

З неї, зокрема, випливає обмеження на випромінювання, при якому можлива дифракція. З (9.1)

$$\lambda = \frac{2d_{hkl} \sin \theta}{n}$$

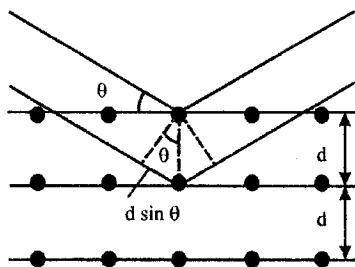


Рис. 9.14. Схематичне зображення дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці.

Максимальна довжина хвилі буде реалізуватися при $\theta = \pi/2$ та $n=1$, тобто

$$\lambda_{\text{max}} = 2d_{hkl}$$

Якщо врахувати, що постійна ґратки становить декілька ангстрем, то необхідне для спостереження дифракції Брегга випромінювання з довжиною хвилі такого ж порядку. Такими довжинами володіють рентгенівські промені. Іншими словами, до відкриття рентгенівських променів дифракцію Брегга здійснити було нереально.

Рентгеноструктурний аналіз часто використовується для дослідження матеріалів у формі порошків або тонких плівок. Порошки – це надзвичайно дрібні, абсолютно неорієнтовані монокристали речовини. Якщо досліджуваний зразок – порошок (або полі-кристалічна тонка плівка), то отримана дифракційна картина матиме всі дифракційні піки, такі самі, як і отримані внаслідок рентгеноструктурного аналізу монокристала у трьох вимірах, тобто обертаючи

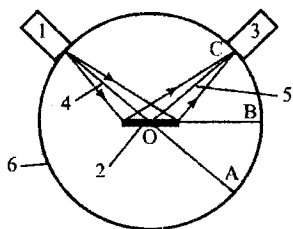


Рис. 9.15. Схематичне зображення пристрою рентгеноструктурного аналізу в конфігурації Брегга-Брентано: 1 – джерело рентгенівських променів; 2 – плівка; 3 – детектор; 4 – падаючий промінь; 5 – відбитий промінь

його почергово навколо кожної з трьох його кристалографічних осей. Ця інформація дає можливість оцінити чистоту отриманого матеріалу, а також наявність переважаючої орієнтації. Існує дві найпопулярніші конфігурації (геометрії) для такого типу аналізу: конфігурація Брегга-Брентано і конфігурація „ковзного падіння”.

На рис. 9.15 схематично зображена схема пристрою рентгеноструктурного аналізу у конфігурації Брегга-Брентано. Випромінювання з джерела рентгенівських променів I потрапляє на плівку 2. Якщо кут між напрямком падаючого променя 4 і площиною поверхні плівки AOB позначити через θ , то кут AOC – кут між

напрямок відбитого променя 5 і площиною поверхні плівки буде дорівнювати 2θ . Дослідження зводиться до залежності інтенсивності від цього кута $I=I(2\theta)$.

На рис. 9.16 схематично зображена схема пристрою рентгеноструктурного аналізу в конфігурації ковзного падіння. Зазвичай досліджуваний зразок встановлюється під кутом $5 \div 10^\circ$ до падаючого променя і обертається навколо осі, що проходить через досліджувану точку перпендикулярно до площини поверхні зразка. Джерелом рентгенівських променів 1 є мідний анод, який обертається. Детектор 2 має циліндричну форму, що забезпечує найбільшу ефективність фіксування сигналу від досліджуваного зразка 3. В цій конфігурації кут падаючого випромінювання $4 \text{ AOB} = \alpha \in \text{малим} (\alpha=5-10^\circ)$, а кут дифракційного сигналу $5 \text{ AOC} = 2\theta - \alpha$. Шуканим результатом дослідження є залежність інтенсивності від кута, $I=I(2\theta)$.

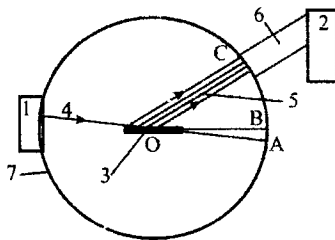


Рис. 9.16. Схематичне зображення установки рентгеноструктурного аналізу в конфігурації ковзного падіння: 1 – джерело рентгенівських променів; 2 – детектор; 3 – плівка; 4 – падаючий промінь; 5 – відбитий промінь; 6 – колімація

Один з різновидів рентгеноструктурного аналізу – конфігурація ковзного падіння використовується для дослідження полікристалічних плівок. Знаючи структуру елементарної комірки певного матеріалу, а також положення атомів в ній, можна передбачити його порошкову дифрактограму. На практиці існують бази даних, у яких можна за лічені хвилини знайти потрібні параметри для досліджуваного матеріалу і побудувати його порошкову дифрактограму. Саме тому цей метод дуже зручний для швидкої ідентифікації складу досліджуваного зразка, наявності в ньому фаз різних речовин.

Інший вид рентгеноструктурного аналізу *метод Дебая–Шеррера* базується на використанні полікристалічних або порошкоподібних речовин, а тому носить також назву *порошкового методу*. В ньому використовується ефект розсіяння рентгенівських променів на кристалічному порошку з хаотично

орієнтованих зерен. Серед них, очевидно, існують такі, орієнтація яких відповідає умовам формули Брегга (9.1) для певних значень періоду d_{hkl} і кута θ . Рентгенівський промінь, відбитий таким кристалічним порошком, концентрується в конусі, половина кута біля вершини якого дорівнює 2θ . а напрям цього променя збігається з напрямом центральної осі конуса (рис. 9.17, а). Отже, якщо помістити фотоплівку в площину, перпендикулярну до опромінованих рентгенівськими променями, то під їх дією від кожної окремої сітчастої площини на фотопластині виникнуть концентричні кола. Такі кола називають *колами Дебая*.

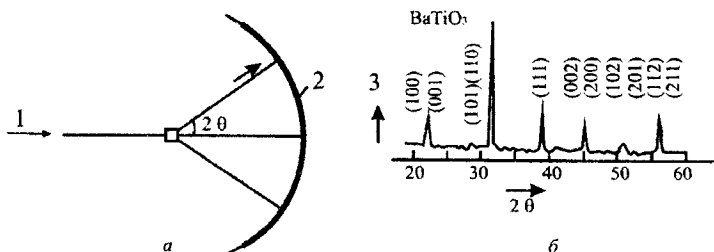


Рис. 9.17. Метод Дебая–Шеррера:
 а – принцип дії пристрою; б – приклад дифракційної картини,
 отриманої за допомогою дифрактомера;
 1 – рентгенівське випромінювання; 2 – фотоплівка;
 3 – інтенсивність рентгенівського випромінювання

Аналізуючи кристалічну структуру будь-якого дослідного зразка, період ґратки d і відносну інтенсивність I для кожного дифрагованого променя визначають порівнянням дифракційної картини з відомими дослідженнями.

Дифракція електронного пучка. Як було показано у розділі 2, за де Бройлем частинка, що має імпульс P , характеризується хвильовими властивостями з довжиною хвилі

$$\lambda = h / P.$$

Якщо такою частинкою є електрон, то він, поміщений в поле U електронно-променевої трубки, буде розганятися полем зі стану спокою до

швидкості, що визначається зі співвідношення $\frac{mv^2}{2} = eU$. Звідси, визначивши v , отримаємо де Бройлівську довжину хвилі електрона:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = \sqrt{\frac{1,50}{U}},$$

де U визначене у вольтах, а довжина хвилі у нм.

Наприклад, для прискорюючої напруги 150 В λ дорівнює 0,1 нм. У випадку дифракції електронів зазвичай використовується електронне випромінювання з довжиною хвилі у діапазоні $(3,7...6) \cdot 10^{-12}$ м, яке виникає за прискорювальної напруги в межах від 40 до 100 кВ. Під час рентгеноструктурного аналізу переважно використовують випромінювання CuK_{α} з довжиною хвилі $1,54 \cdot 10^{-10}$ м і MoK_{α} з довжиною хвилі $0,71 \cdot 10^{-10}$ м. За допомогою дифракції нейтронів отримують випромінювання з довжиною хвилі $\sim 10^{-10}$ м. Під час дифракції електронів застосовується випромінювання, довжина хвилі якого значно коротша від довжини хвиль, що застосовуються під час дифракції нейтронів і рентгенівських променів. Формули Брегга застосовні і у випадку дифракції електронів.

Основні відмінності електронної дифракції від дифракції нейтронів полягають у більшій проникній здатності останніх порівняно з електронним випромінюванням. За допомогою електронного випромінювання не можна отримати чіткої дифракційної картини для шару твердої чи рідкої речовини, товщина якої перевищує 10^{-7} м. Отже, метод електронної дифракції придатний тільки для структурного аналізу газів, тонких плівок або поверхневих шарів твердих тіл.

9.5. Оже-спектроскопія

В даному методі аналізується енергія та інтенсивність струмів оже-електронів, емітованих з атомів, молекул і твердих тіл під час *оже-ефекту*. Енергія оже-електронів визначається природою емітуючи атомів та їхнім

хімічним оточенням. Це дає змогу визначати атоми у сполуках і отримувати інформацію про їхній хімічний стан. Залежно від способу збудження атомів – електронним, фотонним, іонним пучками – розрізняють електронну, фотоелектронну та іонну оже-спектроскопію.

Спектри оже-електронів отримують і реєструють за допомогою оже-спектрометрів. Найчастіше використовують електронні оже-спектрометри на базі аналізаторів енергії електронів типу циліндричного дзеркала і чотирисіткового аналізатора з гальмівним полем (рис. 9.18). Електронний пучок від електронної гармати скеровується на зразок, що міститься у вакуумній камері (до 10^{-10} мм рт.ст.) У спектрометрах першого типу (їхня чутливість на два порядки вища, ніж у спектрометрів другого типу) потенціал зовнішнього циліндричного електрода аналізатора 2 викривлює траєкторії оже-електронів залежно від їхньої енергії. В результаті кожному значенню потенціалу буде

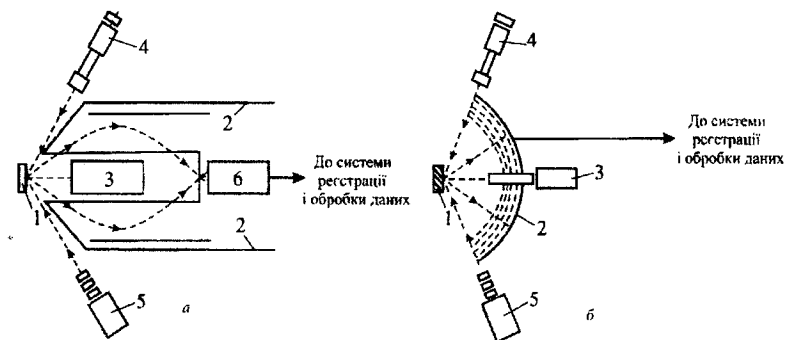


Рис. 9.18. Схеми електронних оже-спектрометрів з електростатичним аналізатором типу циліндричного дзеркала (а) і чотирисітковым аналізатором з гальмівним полем (б): 1 – досліджуваний зразок; 2 – енергетичний аналізатор електронів; 3 – електронна гармата; 4 – електронна гармата, що створює похило падаючий пучок; 5 – іонна гармата для пошарового розпилення зразка; 6 – електронний помножувач

відповідати певна енергія оже-електронів, які потрапили в електронний помножувач 6. У спектрометрах другого типу енергія електронів, що потрапляють на колектор аналізатора 2, залежить від потенціалу затримки на сітках. Зазвичай реєструють не енергетичний розподіл числа N емітованих

електронів за енергіями ε , а похідну $dN(\varepsilon)/d\varepsilon$ (рис. 9.19), що підвищує чутливість методу. Для прикладу спектр оже-електронів для станів представлений на рис.9.19.

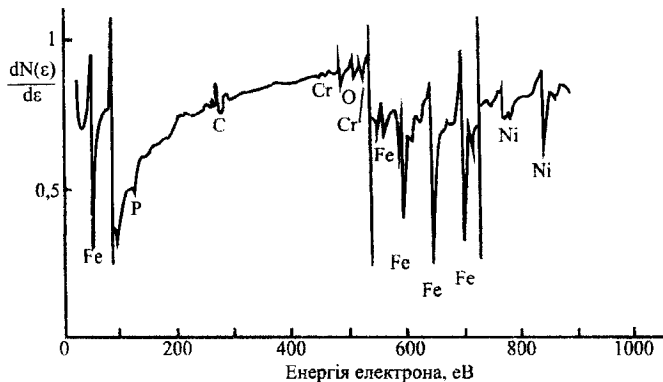


Рис. 9.19. Спектр оже-електронів сталі, що містить Ni, Cr, C, P, O

Оже-спектроскопію газів використовують переважно у фундаментальних дослідженнях (для вивчення механізму самого оже-ефекту, основних і збуджених станів двічі іонізованих атомів, різних явищ, пов'язаних із процесом початку збудження атомів). Оже-спектроскопія може бути використана і для хімічного аналізу газів, але систематичні дослідження аналітичних можливостей методу поки що не проводилися. Найчастіше оже-спектроскопія використовується для елементарного аналізу приповерхневого шару твердого тіла завтовшки в кілька атомних шарів. Для отримання інформації про більш глибокі шари використовують пошарове розпилення досліджуваного зразка іонами інертних газів. На основі електронної оже-спектроскопії і фотоелектронної оже-спектроскопії проводять хімічний аналіз усіх елементів періодичної таблиці (крім He і H). Метод іонної оже-спектроскопії слабо сприймає деякі елементи, зокрема, ефективність її дослідження атомів легких елементів вища, ніж атомів важких. Чутливість методів оже-спектроскопії становить $\sim 10^{12}$ ат/см².

Важливою характеристикою є форма оже-ліній, а також зміна енергій оже-електронів (зсуви оже-ліній) залежно від хімічного стану атома або його хімічного оточення. Це дає змогу поряд з елементним аналізом отримувати інформацію про хімічний стан атома.

Сучасні оже-спектрометри у більшості випадків можуть працювати в скануючому режимі і давати інформацію про розподіл окремих елементів на поверхні зразка. Спектрометри з чотирисітковим аналізатором поєднують методи оже-спектроскопії з дифракцією повільних електронів, що дає

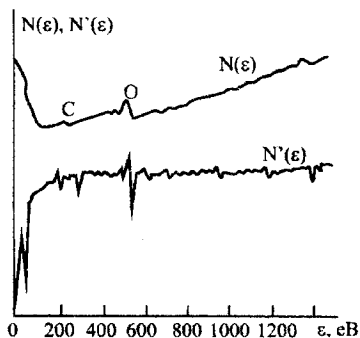


Рис. 9.20. Типовий оже-спектр забрудненої поверхні: $(N'(\epsilon) = dN(\epsilon) / d\epsilon)$
 ϵ – енергія емітованих електронів;
 $N(\epsilon)$ – енергетичний розподіл емітованих електронів

можливість не тільки досліджувати елементний склад приповерхневих шарів монокристалічних зразків, але й отримувати дані про їхню структуру та її зміни.

В енергетичному спектрі емітованих електронів спостерігаються піки (*репері*), що ідентифікують елементний склад об'єкта (рис. 9.20). Поріг виявлення методом електронної оже-спектроскопії міститься в інтервалі 0,1...0,01 ат.%. В

іонній оже-спектроскопії використовують взаємодію зондувального іонного пучка з поверхнею об'єкта. Енергетичні рівні при цьому визначаються не атомами, а конгломератами атомів (квазімолекулами), а тому форми електронної та іонної оже-ліній можуть значно відрізнитись одна від одної (рис. 9.21). Поріг виявлення методом ІОС залежить від виду атомних частинок, які зіштовхуються і змінюється в широких межах – від 10^{-7} до 10^{-4} ат.%.
 Корисний сигнал у методах електронної спектроскопії реалізують ті електрони, які емітують з приповерхневого шару без втрат енергії на зіткнення. В першому наближенні глибина виходу електронів визначається їхньою

довжиною вільного пробігу. У твердому тілі, що складається з кількох компонент, значення довжини вільного пробігу λ_i електронів є функцією енергії ϵ емітованих електронів і атомної густини об'єкта (яка, своєю чергою, залежить від концентрації атомів, густини та атомної маси i -го компонента). Типові значення ϵ лежать у діапазоні 10...3000 еВ; це забезпечує інформацію про приповерхневий шар товщиною 0,5...10 нм (рис. 9.22).

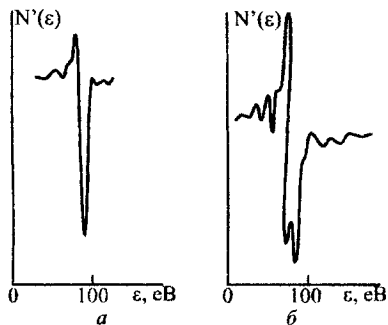


Рис. 9.21. Оже-лінії кремнію при електронному (а) та іонному (б) збудженнях: ϵ – енергія емітованих електронів; $N(\epsilon)$ – енергетичний розподіл емітованих електронів.

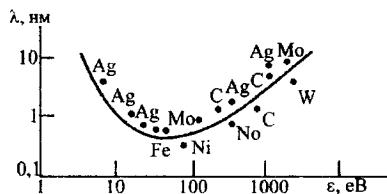


Рис. 9.22. Типова залежність довжини вільного пробігу λ електронів

9.6. Іонні спектральні методи дослідження поверхні

Іонна спектроскопія базується на реєстрації та аналізі іонів, емітованих поверхнею під дією різних зондувальних випромінювань. Основним її різновидом є спектроскопія зворотно розсіяних іонів низьких енергій і вторинно-іонна мас-спектроскопія. В основі першого методу лежить ефект розсіювання низькоенергетичних (0,1...10 кеВ) іонів на атомах поверхні. В результаті одноразових пружних співударянь іони втрачають енергію, і в спектрі розсіяних іонів спостерігаються особливі точки (репери), що відповідають масам поверхневих атомів. Завдяки великим значенням перерізу розсіювання іонів, одноразове розсіювання відбувається тільки від зовнішнього моношару об'єкта. Поріг виявлення зворотно розсіяних іонів становить

0,1 ат.%. За методом вторинно-іонної мас-спектроскопії поверхня досліджуваного об'єкта розпилюється іонним пучком з подальшою ресстрацією мас-спектра вибитих іонів. Створені іонні мікроскопи – мікроаналізатори з магнітними аналізаторами високої роздільної здатності, а також спектри з іонними мікрозондами і квадрупольними фільтрами мас у діапазоні 1...1000 ат. одиниць маси забезпечують роздільну здатність по поверхні до 0,5 мкм, поріг виявлення 10^{-6} ат.%.

Лазерна спектроскопія базується на вивченні спектрів електромагнітного випромінювання з використанням як джерел зондувального випромінювання лазерів, які переналаштовуються за довжиною хвилі. Найефективнішими методами лазерної спектроскопії є *лазерна атомно-флуоресцентна спектроскопія* і *лазерна атомно-іонізаційна спектроскопія*. За методом лазерної атомно-флуоресцентної спектроскопії на досліджуваній об'єкт діють лазерним випромінюванням, налаштованим у резонанс з однією з спектральних ліній поглинання даного об'єкта, а далі за допомогою фотоелектронного помножувача реєструється флуоресцентне випромінювання, що виникає внаслідок спонтанного переходу зі збудженого енергетичного рівня. За методом лазерної атомно-флуоресцентної спектроскопії досліджувані атоми або молекули послідовно, в декілька етапів, збуджуються випромінюванням одночасно двох або більше лазерів аж до повного відриву електронів від атомів і утворення іонів. Поріг виявлення методами лазерної спектроскопії становить від 10^{-5} до 10^{-9} ат.% при термічному розпиленні частини об'єкта (об'ємний аналіз) і від 10^{-3} до 10^{-6} ат.% при пошаровому аналізі шляхом розпилення проби (об'єкта) іонним пучком.

Аналітичні методи, які використовуються для діагностики поверхні, дають змогу аналізувати структуру та хімічний склад поверхні фотонними, електронними (позитронними), іонними (атомними), фотонними та нейтронними пучками з просторовою (по поверхні) роздільною здатністю до 0,1 нм ... 0,5 мкм, а елементний склад на основі вивчення атомів і ядерних

властивостей – з межею роздільної здатності до $10^{-9} \dots 10^{-1}$ ат.%. Як правило, чим вища чутливість методів діагностики поверхні, тим гірша просторова роздільна здатність. Така закономірність спостерігається у діапазоні зміни чутливості від 10^{20} атомів/см³ при просторовій роздільній здатності близько 5 нм до 10^{10} атомів/см³ при роздільній здатності на поверхні приблизно 1 см. Конкретно для методів ЕОС чутливість близько 10^{18} атомів/см³ досягається при просторовій роздільній здатності близько 0,1 мкм, а для лазерної спектроскопії відповідно 10^{14} атомів/см³ і 10^{16} атомів/см³ при просторовій роздільній здатності близько 1 мкм.

9.7. Катодолюмінісцентна спектроскопія

Катодолюмінісцентна спектроскопія є неруйнівним безконтактним методом мікроаналізу оптичних і електронних властивостей люмінесцентних нанооб'єктів. Дослідження катодолюмінісценції є доволі ефективним методом, зокрема, для аналізу межі розділу напівпровідник – власний оксид, встановлення фазового складу та розподілу фаз в окисних плівках, утворених на поверхні складних напівпровідникових сполук тощо. Все це є можливим тоді, коли зі спектрів катодолюмінісценції можна виділити смуги, притаманні окремим фазам.

Для проведення електронно-стимульованих досліджень оптичних властивостей матеріалів у формі монокристала та плівок створений експериментальний пристрій, на якому можна проводити дослідження як при імпульсному чи постійному збудженні електронами, так і після припинення збудження.

Однією з основних частин пристрою є вакуумний кріостат із залишковим тиском газів 10^{-5} Па, в який поміщається досліджуваний зразок. До кріостата кріпиться електронно-оптична система, яка складається з електронної гармати, вузлів прискорення та фокусування електронного променя. Кріостат також

містить оптичні вікна з кварцового скла для введення та виведення світлового потоку.

Конструкція дає змогу вивчати оптичні властивості матеріалів безпосередньо під час опромінення зразка електронами в залежності від густини струму електронного променя, часу взаємодії та енергії електронів, а також досліджувати перехідні процеси при збудженні.

Зразок розміщується на мідній основі кріостата, де підтримується необхідний температурний режим. Вимірювання температури з точністю 0,1 К проводиться градуйованою термопарою, розміщеною безпосередньо на поверхні зразка. Електронний пучок падає на зразок під кутом $\pi/4$ до нормалі. Регулювання тривалості взаємодії електронного променя з поверхнею зразка визначається схемою керування електронно-оптичної системи. Реєстрація електронно-стимульованих змін оптичних властивостей здійснюється за допомогою імпульсного електронного детектування з часовим розділенням не гіршим, ніж 0,5 нс, забезпечуючи дослідження кінетики процесів, що відбуваються. Для виведення електронного променя на необхідну ділянку зразка використовується електронно-магнітна відхиляюча система.

Система керування забезпечує можливість роботи електронної гармати як у режимі поодиноких, так і періодичних імпульсів тривалістю від 0,1 до 2 нс з часом наростання та спадання імпульсу не більше 20 нс, а також у стаціонарному режимі. Вказана система, крім традиційних дільників напруги, що забезпечують живлення електронної лінзи, містить генератор імпульсів для керування модулятором.

Задаючий генератор запускається від генератора імпульсів через високовольтний розділювальний конденсатор. Сформований імпульс необхідної форми і тривалості підсилюється до амплітуди 100 В. Електронна гармата забезпечує для прискорюючої напруги 10 кВ густину струму в пучку до 500 А/м^2 при діаметрі фокусу 0,1 – 0,5 мм.

Блок-схема для досліджень КЛ представлена на рис. 9.23. Люмінесценція збуджується імпульсним потоком електронів з енергією до 10 кеВ. Частота повторення імпульсів становить приблизно 50 Гц, а тривалість – до 10 мкс. Густина струму в електронному пучку досягає 1000 А/м^2 при його діаметрі у фокусі 0,5 мм. Такі робочі умови дозволяють знехтувати нагріванням зразків.

Спектри катодолюмінесценції досліджуються за допомогою монохроматора та двох фотопомножувачів. Спектральна ширина щілини монохроматора становить $3 \div 5 \text{ \AA}$ залежно від спектрального діапазону. Запис спектрів проводиться самописцем із використанням імпульсного синхронного детектування сигналу.

На рис. 9.24 показані спектри катодолюмінесценції плівки *GaN*, виміряні при температурі 77 К. Смуга випромінювання становила 3,4 еВ, що пояснюється міжзонною рекомбінацією в *GaN*. Катодолюмінесценція виникала в хвості коротко-хвильової області 3,2 кеВ, що зумовлено рекомбінацією донорно-акцепторних пар на власних дефектах нітриду галію. Природа голубої люмінесценції в околі 2,9...3,0 еВ є аналогічною.

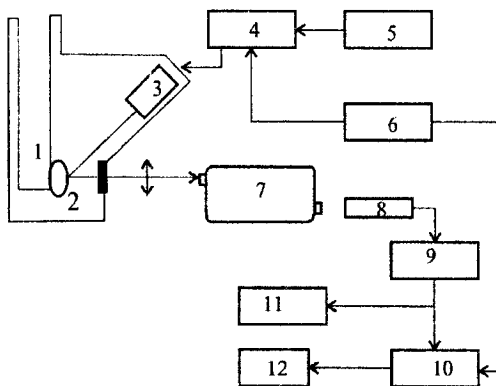


Рис. 9.23. Блок-схема вимірювальної пристрою для дослідження КЛ:
 1 – експериментальний прилад з криостатом; 2 – досліджуваний зразок;
 3 – електронна гармата; 4 – блок керування електронним пучком;
 5 – високовольне джерело живлення; 6 – генератор імпульсів; 7 – монохроматор;
 8 – фотоприймач (фотопомножувач); 9 – підсилювач;
 10 – імпульсний синхронний детектор; 11 – осцилограф; 12 – самописець

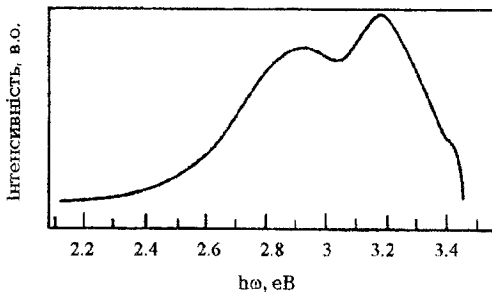


Рис. 9.24. Спектри катодолумінесценції нанорозмірної плівки GaN на підкладці GaSe, зняті при температурі 77 K.

9.8. Фотолумінесцентне дослідження спектрів

Дослідження спектрів фотолумінесценції є ефективним методом визначення енергетичного спектру екситонів у напівпровідникових нанокристалах. Сьогодні детально вивчаються спектри фотолумінесценції наночастинок кремнію та гетероструктур на їхній основі, оскільки кремній відіграє важливу роль у сучасній та оптоелектронній індустрії.

Досліджувались зразки поруваного кремнію та гетероструктури *por-Si* – спряжений полімер. Люмінесценція збуджувалась азотним лазером через оптичний світлофільтр, що працював в імпульсному режимі генерації випромінювання з $\lambda = 370,1$ нм при піковій потужності 40 кВт. Тривалість імпульсів становила 20 нс, частота – 60 Гц. Схема пристрою для дослідження фотолумінесценції зображена на рис. 9.25. Для реєстрації спектрів фотолумінесценції використовувалися монохроматор та фотоелектронний помножувач.

Електронні властивості кремнію можна міняти формуванням на його основі наноструктур – просторово розділених кремнієвих ділянок з мінімальними розмірами в декілька нанометрів. У цьому разі носії заряду набувають додаткової енергії внаслідок

квантоворозмірного ефекту, який призводить до збільшення ширини забороненої зони наноструктур (E_g) порівняно з монокристалом цього матеріалу (E_{g0}), зокрема для квантової ями:

$$E_g' = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_n d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p d^2}$$

де m_n, m_p – відповідно ефективні маси електронів і дірок, d – ширина ями.

Для наноструктур стає істотним прояв співвідношення Гайзенберга і закон збереження квазіімпульсу вже не є строгим. Ці причини істотно збільшують ймовірність оптичних переходів і зумовлюють зміщення фотолюмінесценції у видиму область.

Спектри фотолюмінесценції гетероструктур на основі поруватий кремнію – провідний полімер представлені на рис. 9.26. Тут у ролі провідного полімера використовувалися плівки поліфенілацетилену товщиною 100 нм, поліаніліну 80 нм та ПЕПК товщиною ~150 нм, нанесених методом центрифугування з розчину.

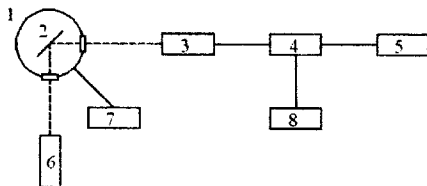


Рис. 9.25. Схема пристрою для вимірювання спектрив фотолюмінесценції, 1 – кристат, 2 – досліджуваний зразок, 3 – оптичний фільтр, 4 – ФЕП, 5 – блок живлення до ФЕП, 6 – азотний лазер, 7 – форвакуумний насос, 8 – пристрій для реєстрації.

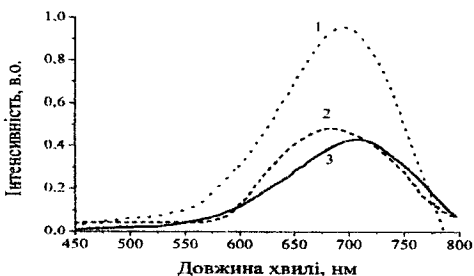


Рис. 9.26. Спектри фотолюмінесценції гетероструктур на основі поруватого кремнію та провідного полімеру (1 – поліанілін, 2 – ПЕПК, 3 – поліфенілацетилен)

Як видно з рис. 9.26., за наявності поліаніліну на поверхні поруватого кремнію спостерігається “червона” лінія фотолюмінесценції, дещо слабша, ніж фотолюмінесценція у чистому поруватому кремнії, і незначно зсунута в бік менших довжин хвиль: у поруватому кремнії максимум фотолюмінесценції спостерігається при $\lambda_{max} = 696$ нм, а для структури поруватого кремнію + поліанілін при $\lambda_{max} = 694$ нм.

9.9. Оптична інфрачервона та раманівська спектроскопія

Оптична спектроскопія в ІЧ-області пов’язана з реєстрацією проходження випромінювання через шар речовини таким чином, що частка інтенсивності світла $dI(\nu)$ з частотного інтервалу $d\nu$, поглинутою шаром товщини dl , прямо пропорційна інтенсивності падаючого на цей шар випромінювання $I_0(\nu)$, товщині шару l і концентрації поглинаючої речовини n_0 (числа поглинаючих молекул або наночастинок в одиниці об’єму). Для опису $I(\nu)$ використовується закон поглинання, який називається *законом Бугера-Ламберта-Бера*:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k(\nu)n_0l]$$

де $k(\nu)$ – коефіцієнт поглинання, який залежить від матеріалу і визначається ймовірністю електронно-коливних переходів.

З метою визначення розмірів наночастинок на основі вимірювання спектрів пропускання в ІЧ області найбільш часто застосовують метод наближення Релея. Як відомо, це наближення може застосовуватись, якщо розміри наночастинок D є набагато менші, ніж довжина хвилі ІЧ розсіяного випромінювання λ ($D \ll \lambda$).

З метою вивчення молекулярної структури напилених нанорозмірних, плівок використовується метод інфрачервоної спектроскопії з Фур’є-перетворенням. Наприклад, плівку органічного полімеру напиляли на підкладку з KBr . Перед напиленням здійснювали перевірку бромиду калію на наявність вологи та інших домішок.

На рис. 9.27 наведені інфрачервоні спектри вакуумно напилених плівок поліаніліну. Пік поблизу $1100\text{-}1235\text{см}^{-1}$ виникає за рахунок валентних коливань та кручень $C-C$ зв'язку в алкільному ланцюгу, а пік 1300см^{-1} з валентними коливаннями $C-N$ зв'язку в полімері. Як правило, поглинання на валентних коливаннях $C=C$ зв'язку ароматичних сполук знаходиться в межах $1475\text{-}1600\text{см}^{-1}$. Деформаційні коливання $N-H$ зв'язку спостерігаються в межах $1560\text{-}1640\text{см}^{-1}$. Пік біля 3000см^{-1} виникає за рахунок поглинання на валентних коливаннях $C-H$ зв'язку. Поглинання на валентних коливаннях $N-H$ зв'язку спостерігаються в діапазоні $3420\text{-}3450\text{см}^{-1}$.

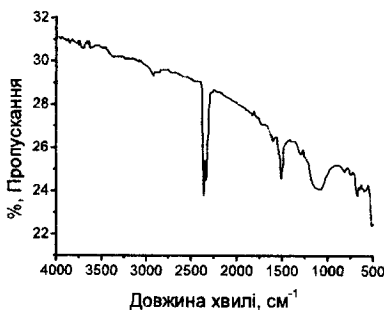


Рис. 9.27. Інфрачервоні спектри нанорозмірних плівок поліаніліну з використанням фур'є-перетворення (см^{-1})

В раманівській (комбінаційній) спектроскопії коливні рівні збуджуються при поглинанні фотона з частотою ω_{inc} і перевипромінюванні другого фотона з частотою ω_{emit} . Існує 2 випадки: 1) $\omega_{inc} > \omega_{emit}$ відповідає стоксовим лініям, і 2) $\omega_{inc} < \omega_{emit}$ – антистоксовим. Активні в ІЧ поглинальній спектроскопії коливні моди виникають внаслідок зміни електричного дипольного моменту μ молекули, в той час, як раманівські активні коливні моди пов'язані зі зміною поляризованості $\vec{P} = \mu_{ind} \vec{E}$, спричинену зміною дипольного моменту μ_{ind} в зразку електричним полем \vec{E} . Деякі коливні ІЧ-моди – активні, тобто спостерігаються у звичайних ІЧ спектрах поглинання, а деякі є тільки раманівсько-активними.

Раманівська спектроскопія дуже чутлива до симетрії кристалічної структури. У зв'язку з цим викликає великий інтерес застосування методу раманівської спектроскопії до дослідження наночастинок. Виявилось, що раманівська (комбінаційна) спектроскопія розсіяння світла є швидким і ефективним методом неруйнівного контролю розмірів частинок напівпровідникових матеріалів, зокрема, Si і інших. Головна умова утворення фононів в результаті комбінаційного розсіяння світла $q=0$ (\vec{q} – хвильовий вектор), тобто переходи тільки в центрі зони Брілюєна (Γ -точці) трансформуються за принципом невизначеності Гейзенберга в першому наближенні в $\Delta q=1/D$ (де D діаметр Si -наночастинок). Відповідно, ефект сильної просторової локалізації хвильових функцій фононів (*конфаймент-ефект*) сприяє участі в розсіянні світла фононам не тільки з центру зони Брілюєна, але також поза її меж. Внаслідок ефекту „конфаймента” в експерименті спостерігається зсув максимуму розсіяння світла для Si наноструктур в бік менших значень в порівнянні зі значенням 520 см^{-1} у звичайних матеріалах. Зсув такого піку в низько-енергетичний бік корелює зі зменшенням розмірів нанокристалів.

КОНТОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 9

1. Які основні методи діагностики поверхні твердого тіла?
2. В чому полягає різниця в методах локальної діагностики поверхні та її порівняно великих ділянок?
3. Які методи дозволяють подолати обмеження оптичних мікроскопів, спричинених дифракцією світла?
4. Чому низку спектрометрів називають фур'є-спектрометрами?
5. Наведіть принцип роботи електронного мікроскопу.
6. Що таке растрова електронна спектроскопія?

7. Які фізичні процеси і явища лежать в основі рентгено-електронної спектроскопії, електронної оже-спектроскопії та іонної оже-спектроскопії?
8. Сформулюйте вимоги до зразків для електронно- мікроскопічних зображень.
9. Які основні можливості і характеристики сканувальної зондової мікроскопії?
10. В чому відмінність між сканувальною тунельною і атомно-силовою мікроскопією?
11. В чому полягає відмінність між атомно-силовою і магніто-силовою мікроскопіями?
12. Що таке кантилевер, які його види і в яких пристроях він застосовується?
13. В чому особливість рентгенодифракційного дослідження нанооб'єктів?
14. Охарактеризуйте методи рентгено-електронної спектроскопії.
15. Який поріг виявлення у іонній Оже-спектроскопії?
16. Охарактеризуйте фізичні основи катодолімінесцентної спектроскопії.
17. Назвіть переваги і недоліки вторинно-іонної мас-спектрометрії.
18. Наведіть блок-схему пристрою для вимірювання фотолімінесценції.
19. Які особливості застосування закону Бугера-Ламберта-Бера при вивченні оптичної інфрачервоної спектроскопії нанооб'єктів.
20. Фізичні принципи раманівської спектроскопії.

ЧАСТИНА 3. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ СУБМІКРОННИХ ТА НАНОРОЗМІРНИХ ЕЛЕКТРОННИХ СТРУКТУР

Розділ 10. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

10.1. Базові технології формування нанорозмірних структур

Нанотехнологія використовується в різних напрямках науки та техніки. Одні фахівці розробляють механічні пристрої в нанометровому масштабі, інші розробляють інтегральні схеми з нанометровими топологічними розмірами, треті працюють над хімічними складаннями як засобом для побудови функціональних пристроїв. Проте усі ці напрямки мають спільну мету – створення наноприладів. Тут визначились два принципи: *згори вниз* та *знизу догори*.

Принцип “згори вниз” – це мініатюризація традиційних мікроелектронних схем та мікроелектромеханічних пристроїв до розмірів 1–100 нм за допомогою:

- вдосконалених методів і процесів, що використовуються в напівпровідниковій технології;
 - нових нетрадиційних процесів;
 - нових матеріалів і нових фізичних ефектів.
- Такий принцип полягає у початковому створенні структури у збільшеному вигляді з подальшим зменшенням її аж до нанорозмірів.

На сьогодні найчастіше використовують чотири методи створення наноструктур:

- іонну імплантацію;
- локальну епітаксію;
- літографію (фото, електронну, рентгенолітографію);
- самоформування і синтез у матрицях (темплатний синтез);
- зондові методи.

Літографія. Ця надзвичайно продуктивна технологія використовується для виробництва мікроелектронних елементів пристроїв електронної техніки.

Фотолітографія фактично є аналогом фотографії. Спочатку створюють щось на зразок фотографічного негативу, що містить необхідний для деякої частини мікросхеми рисунок. Цей негатив – *маску* чи *оригінал фотошаблону* – використовують для копіювання рисунка на металевих та напівпровідникових частинах мікросхеми. Далі промінь світла (переважно ультрафіолетового від ртутної лампи) освітлює хромову маску, проходить крізь лінзу, яка фокусує зображення потрібних розмірів на фоточутливому покритті органічного полімеру (фоторезисті) на поверхні пластини чи плівки нанесеної на поверхню. Частини фоторезисту, опромінені світлом, можуть селективно усуваються.

Однак фотолітографія для створення наноструктур містить два недоліки:

– найкоротша довжина хвилі ртутної лампи становить ~ 200 нм, тому створення об'єктів, менших ніж половина цієї величини, спричинить дифракцію і, як наслідок, злиття деталей. Проте різноманітні технічні винаходи дозволили розширити межі фотолітографії. Створені серійно найменші структури є дещо більшими, ніж 100 нм;

– другий недолік впливає з першого: технічно важко і дуже дорого виготовити такі структури, використовуючи світло.

Альтернативною технологією може служити електронно – променева літографія. У цьому методі рисунок схеми створюють на тонкій полімерній плівці пучком електронів. Це дозволяє записувати лінії шириною лише кілька нанометрів у шарі фоторезисту на кремнієвій підкладці. Детальніше даний спосіб буде описано нижче, в п. 5.

Інший спосіб обійти загальні недоліки – використання для літографії рентгенівських променів з довжиною хвилі від 0,1 до 10 нм. Проте і тут є труднощі, пов'язані зі складністю виготовити лінзи, які б фокусували рентгенівські промені. До того ж висока енергія таких променів здатна руйнувати матеріали.

Потреба у простіших і дешевших методах виробництва наноструктур пояснює пошук нетрадиційних підходів. Один із них – *контактна літографія* –

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур

полягає у створенні рисунка у фоторезисті вищезазначеними дорожми методами (але лише одного примірника), з наступним створенням барельєфного оригіналу за допомогою полідиметилсилоксину, який має здатність проникати у найдрібніші пустоти. Утворений після тверднення таким шляхом штамп відтворює риси шаблону розміром у кілька нанометрів. Далі штамп покривається реагентним розчином, який містить органічні молекули тіолу. Після цього він притискається до відповідного листка кремнію чи полімеру, покритих золотом, з яким тіол вступає у взаємодію. Проте такий метод малопридатний до створення багатопшарових структур різних матеріалів, із яких складаються сучасні інтегральні мікросхеми.

Жоден із низхідних методів не є ідеальним, бо не дозволяє дешево і швидко створювати наноструктури з будь-якого матеріалу. Тому дослідники виявляють особливу зацікавленість до висхідних методів, в яких створення електронних структур які починають з атомів та молекул, яка розростається до наноструктур.

Принцип “знизу догори” – це створення наноприладів і нанопристроїв, зібраних із молекул або атомів. Основним недоліком першого принципу є висока вартість нових виробничих ліній, що гарантують суб-100 нм розділення. Головним недоліком другого принципу є висока проблематичність створення бажаних компонентів на основі керованих ансамблів з атомів, молекул і будівельних блоків та відсутність промислових методів для серійного виробництва наноприладів. Можливо, що баланс між цими двома принципами дасть врешті-решт позитивний результат. Ці методи дозволяють легко і дешево створювати найменші наноструктури – від 2 до 15 нм. Проте, вони переважно утворюються у вигляді окремих частинок у суспензії чи на поверхнях, а не як запроєктовані, зв’язані структури.

Методи прецизійного нанесення матеріалів на атомарному рівні, молекулярно-променева епітаксія та осадження з парогазової суміші металоорганічних сполук є ефективними для створення квантових структур для

лазерів, фотоприймачів, резонансно-тунельних діодів тощо. Цими методами найпростіше одержувати квантові листи та надрешітки. Водночас епітаксійна технологія забезпечує отримання квантових дротів і точок. Для цього використовують епітаксійне нарощування на структурованих поверхнях з використанням електронолітографії, сколювання або травлення. Ще одна з процедур виготовлення квантових точок включає хімічні реакції між іонами металу (наприклад, кадмію) та молекулою, здатною віддавати іон селену. В результаті утворюються нанокристали селеніду кадмію. Важливо синтезувати квантові точки з однорідним розміром і будовою, оскільки все це визначає її електричні, оптичні та магнітні властивості.

Останнім часом широкого поширення набули методи *самоорганізації кристалів*, що ростуть, за рахунок механічних напружень між підкладкою та матеріалом, що росте. Розміри отриманих нанокристалів не перевищують 30 нм. Методи самоформування включають в себе агрегацію наночастинок у структури заданої форми та розмірів. Така агрегація може відбуватися спонтанно (ентропійна агрегація) в напрямку мінімізації повної енергії системи або за рахунок хімічного зв'язування органічних молекул та супрамолекул.

Іншим технологічним напрямком у створенні наноструктур “знизу догори” є осадження матеріалу (електрохімічне, з газової фази, розплаву або розчину тощо) в наноструктуровані матриці, так зване *темплатне осадження*. Як правило, мінімальні розміри структур у цьому випадку значно перевищують величину 10 нм.

Нинішня революція у наноауці започаткована 1981 р. винаходом згадуваного вище *сканувального тунельного мікроскопа*. Цей дивовижний прилад реєструє малі струми між щупом мікроскопа і спостережуваним зразком, що дозволяє дослідникам бачити речовини у масштабах окремих атомів. Успіх СТМ призвів до розвитку інших сканувальних дослідних приладів, включаючи *атомно-силовий мікроскоп* (АСМ) із роздільною здатністю на атомному рівні. Принцип дії АСМ нагадує принцип дії

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур старовинного фонографа. Крихітний щуп – волокно, чи наконечник пірамідальної форми шириною 2...30 нм безпосередньо контактує зі зразком. Щуп прикріплений до кінця консолі, яка повертається під час руху наконечника вздовж поверхні зразка. Це відхилення визначається за напрямком відбиття лазерного променя від верхньої частини консолі. АСМ виявляє варіації топографії поверхні у вертикальному напрямку, менші від розміру зонда. Сканувальні прилади спроможні і на більше – вони можуть використовуватися для створення наноструктур. Наконечником АСМ можна фізично пересувати наночастинки по поверхні і збирати їх у структури, наприклад, кільця і дротини товщиною лише в один атом. Якщо підвищувати струми, що стікають з наконечника СТМ, такий мікроскоп стає джерелом дуже вузького електронного пучка, який можна застосувати для запису наномасштабних рисунків.

Сьогодні інтенсивно вивчається можливість створення наноструктур з колоїдних дисперсних систем – суспензій наночастинок у таких розчинниках як вода чи толуол. Суспензії Мюррея (із дослідницького центру ІВМ) містять магнітні наночастинки діаметром 3 нм, кожна з яких складається зі 100 атомів заліза і платини. Після нанесення суспензії на поверхню з подальшим випаровування розчинника, наночастинки кристалізуються у двовимірну періодичну структуру. Дослідження показали, що ці структури можуть потенційно зберігати трильйони бітів даних на квадратний сантиметр – а це в 100 разів вища ємність, аніж у сучасних запам'ятовуючих пристроях.

Варто зазначити непересічний за своєю оригінальністю метод створення “наномашини” клітинного походження. К. Монтемагнол з Корнуельського університету сконструював примітивну наномашину з біологічним двигуном. Він вилучив роторний двигун джгутика з бактеріальної клітини і приєднав його до металевого циліндра довжиною 750 та діаметром 150 нм. Роторний двигун висотою лише 11 нм живився АТФ – джерелом хімічної енергії в клітинах. Наностержень обертався з частотою 8 обертів за хвилину.

10.2. Вакуумні методи формування плівок органічних матеріалів

Вибір технології тонких органічних плівок яка забезпечує задані параметри, є визначальним при створенні структур, елементів органічної електроніки.

Для створення тонких плівок одного і того ж матеріалу можуть використовуватись різноманітні методи (фізичний, хімічний, електрохімічний, плазмовий, тощо). В залежності від технології та режимів її проведення мікроструктура тонких плівок може бути від повністю аморфної до високо впорядкованої. При виборі технології враховують можливість модифікації поверхні і меж розділу; можливість простого корегування топології функціональних плівок та електродів у випадку створення багатокомпонентних структур з різними енергетичними та електрофізичними властивостями.

Ідеальна технологія створення пристроїв органічної електроніки повинна включати рішення щодо формування плівок широкого спектру матеріалів структури довільної конфігурації в одному технологічному режимі на будь-яких підкладках (скляних, органічних, керамічних), в тому числі, й на гнучких.

Технології створення плівок органічних матеріалів умовно можна розділити на дві групи: перша – технології формування в вакуумі; друга – технології формування з розчину (так звана *мокра* технологія). До технології формування в вакуумі відносяться – технології та методи які реалізовані на основі випаровування або сублімації органічних матеріалів в умовах вакууму (термовакuumне, лазерне, електронно-променеве, магнетронне напылення, та ін.). При цьому необхідно враховувати термостійкість молекулярної будови органічного матеріалу. Формування з розчину здійснюється з використанням розчинів органічних матеріалів (метод Ленгмюра–Блоджет, технологія самокомпоновки, центрифугування, електрополімеризація, метод трафаретного друку та ін.). Однією з вимог до матеріалів, тонкі плівки яких формуються з розчину, крім функціональних властивостей, є їх розчинність.

Термовакуумне напilenня – метод одержання тонких плівок (до 1 мкм), який ґрунтується на нагріванні у вакуумі матеріалу до температури плавлення та випаровування чи сублимації, утворення пари та конденсації її на підкладці. Частинки матеріалу, які випарувалися, утворюють напрямлений потік у вакуумі, якщо тиск пари матеріалу, що випаровується перевищує тиск у робочій камері. Пара конденсується на поверхні підкладки при температурах, нижчих від температури джерела пари. Коли частинки газової фази (атоми чи молекули) вдаряються в поверхню твердого тіла (підкладку), відбувається енергетичний обмін у результаті взаємодії частинок з атомами поверхні, внаслідок якого частинки можуть або пружно відбитися від поверхні, або прийти в термічну рівновагу з поверхнею та сконденсуватися на ній, або після деякого перебування в адсорбованому стані знову випаруватися.

Термовакуумне випаровування органічних матеріалів проводять у вакуумних камерах з граничним тиском $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ Па.

Процес вакуум-термічного випаровування визначається ступенем вакууму в системі. Швидкість випаровування за однакових умов зростає з підвищенням концентрації випаровуваного матеріалу, тобто з підвищенням тиску пари. Підвищення температури випарника прискорює процес випаровування, але для різних компонентів прискорення може бути різним. Це необхідно враховувати, при формуванні композитних плівок.

Швидкість випаровування, як і швидкість будь-якого фізичного чи хімічного процесу, значною мірою залежить від видалення з зони реакції продуктів, що утворились. Наявність залишкових газів гальмує випаровування, оскільки зменшується швидкість дифузії пари в напрямку підкладки.

Швидкість термічного випаровування речовин у вакуумі

$$v_{\text{min}} = \frac{\alpha(p_s - p_k)}{(2\pi MRT)^{1/2}},$$

де α – коефіцієнт випаровування; p_s і p_k – тиск насиченої пари речовини, що випаровується при температурах випаровування та конденсації відповідно; M –

відносна молекулярна маса речовини; R – газова стала; T – температура випаровування.

У більшості практичних випадків температура конденсації набагато менша від температури випаровування, а отже, $p_e \gg p_k$ і $a=1$. Питома швидкість випаровування, що дорівнює кількості грамів речовини, яка випаровується щосекундно з площі 1 см^2 , визначається:

$$v_{\text{вип}} = 5.83 \cdot 10^{-3} p_e \sqrt{M/T}.$$

Пара від джерела до підкладок поширюється шляхом дифузії та конвекції, на які насамперед впливає ступінь вакууму. Для зменшення втрат матеріалу, що випаровується, за рахунок осадження на устаткування камери та її стінки, а також для підвищення швидкості напильовання та більшої рівномірності плівки необхідно забезпечити прямолінійний рух частинок пари в напрямку підкладки.

Для точкового випарника кількість випаруваних частинок, які падають щосекунди на одиницю площі підкладки, обернено пропорційна до квадрата відстані від випарника до підкладки. Цими законами користуються в розрахунках кількості речовини, перенесеної молекулярними пучками з випарника на підкладку. Атоми конденсуються, якщо їхня енергія зв'язку з атомами підкладки більша від середньої енергії атомів підкладки, інакше атоми відбиваються. Якщо підкладка нагріта, енергія її атомів вища, отже, ймовірність конденсації пари нижча.

Утворення зародків відбувається в результаті знаходження атомами місць, що відповідають мінімуму вільної енергії системи "атом – підкладка". Ріст зародків відбувається за рахунок приєднання нових атомів, що мігрують поверхнею або потрапляють на зародки безпосередньо з прольотного проміжку джерело – підкладка. В процесі конденсації пари зародки ростуть, між ними утворюються з'єднувальні містки, зародки зливаються в більші острівці. Після цього настає стадія злиття острівців з утворенням єдиної сітки. Сітка переходить у суцільну плівку, яка починає рости в товщину. З цього моменту

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
вплив підкладки припиняється, і частинки пари від поверхні плівки практично не відбиваються.

На етапі утворення зародків і росту плівки вплив залишкових газів на півку, що росте, повинен бути мінімальним. Досягти цього можна підвищенням ступеня вакууму чи збільшенням швидкості пароутворення. На чистоту плівки впливають також наявність у потоці пари частинок матеріалу випарника і забруднення, присутні на поверхні підкладки. Тому використовують випарники з матеріалів із тиском насиченої пари при температурі випаровування істотно нижчим, ніж у речовини, що випаровується, а також очищають поверхню підкладок перед напилюванням плівок.

Параметри плівки визначаються мікроструктурою, розміром зерна та величиною адгезії до поверхні підкладки. Підвищення температури підкладок зменшує густину центрів зародкоутворення і сприяє формуванню крупнозернистих плівок і, навпаки, збільшення густини потоку пари речовини сприяє отриманню плівок з дрібнозернистою структурою.

Адгезія плівки у випадку значної різниці температурних коефіцієнтів лінійного розширення матеріалу півки та підкладки зменшується через внутрішні напруження, що виникають у півці під час охолодження після напилювання. Добра адгезія під час напилювання забезпечується для матеріалів, хімічно споріднених із матеріалом підкладки. В цьому разі конденсація супроводжується утворенням міцних хімічних зв'язків (хемосорбція).

На рис.10.1 наведена спрощена схема пристрою для термовакuumного випаровування та конденсації. Процес включає завантаження матеріалу, який випаровується, у випарник чи тигель, встановлення підкладок. Потім здійснюють відкачування повітря, проводять іонне очищення поверхонь підкладок. Із закритою заслінкою нагрівають підкладки до заданої температури та випарники – до температури випаровування. Після чого відкривають заслінку і проводять напилювання на підкладки. Після одержання плівки

заданої товщини процес напилювання припиняють, перекриваючи атомарний потік заслінкою. Підкладки охолоджують, після чого в камеру напускають повітря і вивантажують підкладки. Основні параметри процесу термовакуумного напилювання: тиск у вакуумній камері, температура випарника, температура підкладки, час напилювання, контроль складу залишкових газів. Устаткування вакуумної камери періодично очищають від нашарувань попередніх процесів.

В залежності від типу використовуваного випарника розрізняються різні типи термовакуумного випарування, які застосовується для випарування органічних матеріалів при температурах 120–800 °С. Зокрема, використовуються

випарники резистивні (контактні та з радіаційним нагріванням), індукційні, електронні, лазерні.

Контактний резистивний випарник – це стрічка чи дріт з *W*, *Mo* або іншого тугоплавкого металу (нагрівний елемент), на якому навішують чи розкладають шматочки речовини, яка випаровується. Ця речовина розігрівається до температури плавлення за рахунок теплової енергії, виділеної в нагрівачі внаслідок протікання по ньому електричного струму. У випарниках такого типу розплавлена речовина, яка випаровується, перебуває в безпосередньому контакті з нагрівачем, тому для одержання високочистих

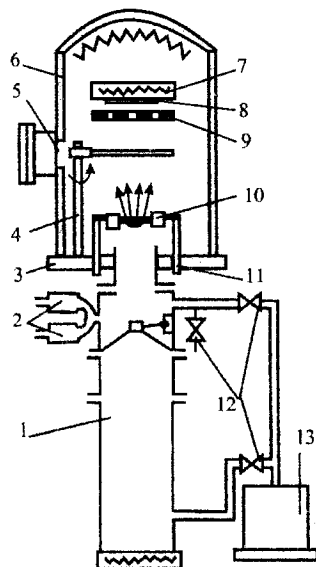


Рис. 10.1. Схема пристрою для отримання плівок випаруванням і конденсацією термовакуумним методом:
 1 – паромасляний насос; 2 – манометри;
 3 – плита з герметизуючою прокладкою;
 4 – заслінка; 5 – оглядове вікно;
 6 – ковпак; 7 – нагрівач підкладки;
 8 – підкладка; 9 – маска; 10 – випарник;
 11 – електроди; 12 – вентилі;
 13 – форвакуумний насос

продуктів випаровування необхідно, щоб матеріал нагрівача не утворював з розплавленою речовиною летких хімічних сполук та мав незначний тиск власної пари при температурі випаровування.

Радіаційний резистивний випарник складається з тигля з тугоплавкого матеріалу (наприклад, Al_2O_3 , графіту, кварцу), куди для нагрівання поміщають речовину, яку необхідно випарувати; тигель, оснащений електронагрівальним елементом у вигляді дротяної спіралі, вздовж якої пропускається електричний струм.

Індукційний випарник – це нагрівальний індуктор, по обмотці якого пропускається струм високої частоти. В робочу зону індуктора робочу речовину поміщають у тиглі або без нього (під дією електромагнітного поля індуктора деякі речовини можуть перебувати у завислому стані без тигля, внаслідок чого усувається контакт речовини, яка випаровується, з матеріалом випарника). В промисловості такі випарники використовуються рідко, частіше застосовують випарники з керамічними тиглями. Основні недоліки індукційних випарників: малий ККД, неможливість випаровування діелектриків.

Електронні випарники поділяються на термоелектронні та електронно-променеві. У випарниках першого типу робоча речовина в тиглі чи без нього нагрівається потоком електронів, випущених термоелектронним катодом; у цьому разі тигель з тугоплавкого металу чи безпосередньо робоча речовина виконують роль анода, коли на них подається додатна (щодо катода) напруга. В електронно-променевому випарнику завдяки фокусуванню електронів у вузький пучок – електронний промінь – можна одержати високу концентрацію енергії (до $5 \cdot 10^8$ Вт/см²) на незначній ділянці поверхні речовини, яка випаровується, водночас більша частина її залишається у твердому (нерозплавленому) стані. У такий спосіб можна виключити контакт розплавленої робочої речовини зі стінками тигля, що приводить до забруднення продуктів випаровування.

Лазерні випарники завдяки винятково високій концентрації енергії в лазерному промені (10^8 – 10^9 Вт/см²) дають змогу одержувати будь-які плівки непрозорих матеріалів. На рис. 10.2 схематично зображено пристрій лазерного напылення.

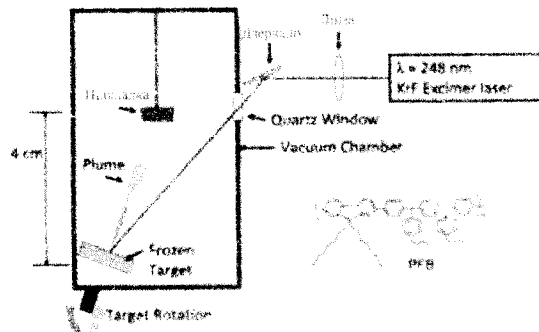


Рис. 10.2. Схеми пристрою лазерного напылення

Серед інших часто вживаних вакуумних методів формування тонких плівок органічних матеріалів є системи розпилення в скрещених електричному та магнітному полях. Найпростішим пристроєм, що використовує розряд у скрещеному електричному і магнітному полях, є комірка Пеннінга. Комірка Пеннінга (рис. 10.3) містить два прямокутних сталевих катода розміром 26x30 мм, на внутрішній стороні яких наклеєні пластини *GaAs* (100) (*n*-типу провідності $n = 10^{16}$ см⁻³) і *P* – подібний мідний анод завдовжки 25 мм, під яким розташована підкладка. Магнітне поле створювалось двома постійними самарій-кобальтовими магнітами з індукцією магнітного поля на поверхні катодів $B = 0,26$ Тл. Анод набирався з ізовольованих секцій так, що на деякі секції можна було подавати негативний потенціал. У комірці був використаний анод з однією секцією, дві секції під позитивним потенціалом (власне анод) і одна секція з наклеєними підкладками органічного матеріалу, на яку можна подати потенціал катода. Вертикальний переріз комірки з позначенням потоків розпиленого матеріалу наведено на рис.10.4 *a*, де *a* – розмір катодів; *b* – віддаль

підкладки від катодів; h – відстань між катодами; c – ширина анодної секції; z – відстань першої секції від катода. Для наплення плівок GaN була розроблена комірка з однією середньою анодною секцією (рис. 10.4. б). Температура підкладки задаються резистивним нагрівачем.

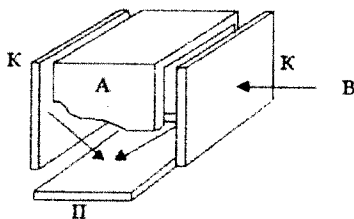


Рис. 10.3. Комірка Пеннінга.

A – анод; K – катода; П – підкладка; B – магнітне поле

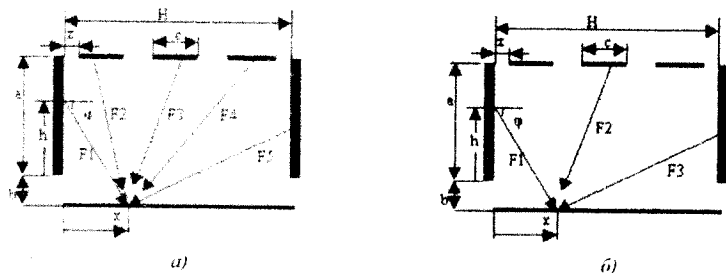


Рис. 10.4. Вертикальний переріз комірки Пеннінга з трьома анодними секціями (а) та однією анодною секцією (б): a – розмір катодів; b – віддалі підкладки від катодів; H – відстань між катодами; c – ширина анодної секції; z – віддалі першої секції від катода; h – висота довжини катода

Для отримання плівок рівномірної товщини проводиться аналіз впливу розмірів пристрою розпилення на товщину плівок вдовж середньої лінії між катодами за співвідношеннями:

$$F1 = x^2 \cdot \int_0^a \frac{k}{\sqrt{x^2 + (h+b)^2}} dh ;$$

$$F3 = (H-x)^2 \cdot \int_0^a \frac{k}{\sqrt{(H-x)^2 + (h+b)^2}} dh \quad (10.1)$$

$$F2 = (a+b)^2 \cdot \int_0^c \frac{k}{\sqrt{[(a+b)^2 + (x-z-c)^2]}} dh,$$

де $F1$, $F3$ – відносні потоки розпиленого матеріалу з катодів; $F2$ – відносний потік з середньої секції анода, k – коефіцієнт, що враховує розподіл струму по площі катода.

Магнетронне розпилення також забезпечує наявність поблизу катодної області взаємно перпендикулярних електричного та кільцеподібного магнітних полів, що утворюють пастку для емітованих катодом електронів. Під дією електричного поля вони рухаються до анода, а магнітне поле повертає їх до катода. Втративши енергію на іонізацію аргону, електрони починають рухатися до анода дифузійно. У результаті

збільшення шляху електрона в області темного катодного простору кількість іонізацій атомів аргону зростає, тому газовий розряд може існувати при меншому тиску. Внаслідок цього плівки менше забруднюються залишковими газами. Завдяки збільшенню концентрації іонів аргону поблизу катода інтенсивність бомбардування зростає, розпилення катода та швидкість росту плівки збільшуються. Зростає адгезія плівок до підкладок.

Відомі різні варіанти магнетронних розпилювальних систем: з плоским катодом-мішенню та кільцевим анодом, конічним катодом, півсферичним катодом і квадрупольним магнітним полем, коаксіальними катодом і анодом тощо. На рис. 10.5 зображено схему магнетронної системи з плоским катодом і кільцевим анодом. Після прикладання постійної напруги між катодом-мішенню й анодом (позитивний або нульовий потенціал) виникає електричне поле зі складовою, перпендикулярною до площини катода. Біля катода створюється

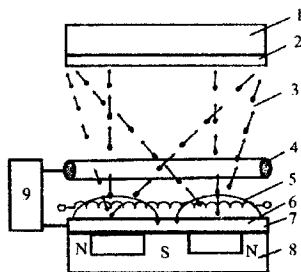


Рис. 10.5. Магнетронна система:
1 – тримач підкладок; 2 – підкладка;
3 – частинки розпиленого мішені;
4 – кільцевий анод; 5 – траєкторія руху електронів; 6 – лінія магнітного поля;
7 – катод-мішень; 8 – магнітна система;
9 – джерело живлення

схрещене електромагнітне поле. Магнітна пастка забезпечує відсутність бомбардування підкладок вторинними електронами високих енергій. Енергія осаджених частинок матеріалу зумовлює нагрівання підкладок, однак їхня температура не перевищує 100–200 °С.

Основні параметри процесу одержання плівок магнетронним розпиленням: тиск робочого газу у вакуумній камері, напруга катод – анод, струм розряду, індукція магнітного поля, час розпилення. Швидкості росту плівок сягають десятків нанометрів за секунду, на відміну від 0,5 нм/с під час звичайного катодного розпилення.

Молекулярно-пошарове осадження тонких плівок органічних матеріалів. За останнє десятиліття стрімко розвивається технологія створення тонких плівок органічних матеріалів методом *атомно-пошарового нанесення* (АПН) та *молекулярно-пошарового осадження* (МПН). При методі МПН органічний матеріал переноситься до підкладки, на поверхні якої і проходить хімічна реакція та утворення моно молекулярного шару.

Молекулярно-пошарове осадження - це метод осадження тонких плівок, який базується на послідовних хімічних реакціях між парою та твердим тілом, яким властиве самообмеження. Для більшості МПН хімічних реакцій використовують дві хімічні сполуки, які зазвичай називають прекурсорами. Такі прекурсори по чергово вступають в реакцію з поверхнею твердого тіла (з підкладкою або попереднім шаром формуючого матеріалу). Внаслідок багаторазового впливу прекурсорів відбувається ріст тонкої плівки. Кількість осадженого матеріалу в кожному циклі реакції є постійною, внаслідок чого створюється рівномірна тонка плівка одного або різних матеріалів на підкладці.

Розділення прекурсорів здійснюється імпульсами очищувального газу після кожного імпульсу прекурсорю (як правило, азоту або аргону) для видалення залишків прекурсорю з реактора та запобігання "паразитних" хімічних реакцій на підкладці. Особливо вприскуючи в процесі осадження

прекурсори, можна досягти контролю за процесом осадження на рівні $\sim 0.1 \text{ \AA}$ за цикл.

Метод МПН забезпечує отримання органічних надтонких, рівномірних плівок з можливістю керування їх товщиною та складом на молекулярному рівні на підкладках великої площі.

Методом МПН створюють плівки різноманітних органічних полімерів, наприклад для полііміду, поліаміду, поліуретанові. Прекурсори органічних речовин, які використовуються для МПН технології, також можна використовувати разом з неорганічними АПН прекурсорами для формування нових гібридних плівок на основі органічно-неорганічних матеріалів.

Схематичне зображення установки для організації методу МПН зображено на рис. 10.6, а. Ріст плівки матеріалу при використанні методу МПН складається з таких характерних чотирьох етапів, які циклічно повторюються (рис. 10.6, б):

- дія першого прекурсору;
- видалення з реактора прекурсорів, які не прореагували, та газоподібних продуктів реакції.

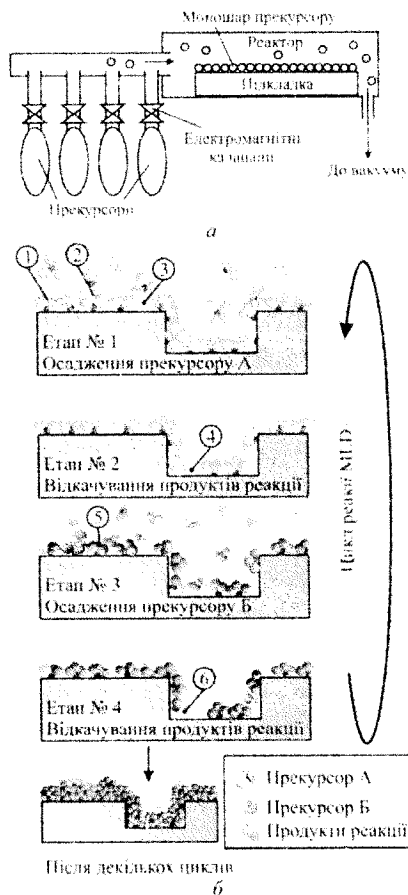


Рис. 10.6. Схематичне зображення установки методу МПН

- дія другого прекурсору або інша обробка для активування поверхні перед застосуванням першого прекурсору.
- видалення з реактора залишків реагентів.

При методі МПН в реакторі з підкладками по чергово вприскуються необхідні прекурсорні певної кількості. Вони створюють на підкладках моноплівки, які вступаючи в реакцію формують плівку необхідного матеріалу, а надлишкові продукти реакції відкачуються вакуумними насосами. Керування процесом нанесення (визначення концентрації прекурсорів при керуванні електромагнітними клапанами, температуру реактора, часу між вприсками прекурсорів в реактор, контроль вакууму) реалізується програмовано.

Хімічні реакції при МПН відбуваються в діапазоні визначених температур, який називається вікном робочих температур, та зазвичай складає 200–400 °С. Робочий тиск, що використовується при МПН, складає 0,1–10 КПа.

Щоб виростити плівку матеріалу, цикли реакцій повторюються стільки разів, скільки необхідно для того, щоб отримати необхідну товщину плівки. Протягом циклу, який може тривати від 0,5 с до декількох секунд, осаджується плівка товщиною від 0,1 до 3 Å. Перед початком процесу МПН поверхня підкладки стабілізується до початкового, відомого стану, шляхом, як правило, термічної обробки. Внаслідок самообмеження реакцій, МПН є поверхнево-керованим процесом, коли параметри процесу, окрім складу прекурсорів, підкладки та температури практично не мають впливу. Також, внаслідок поверхневого самообмеження, плівки вирощені у процесі МПН мають надзвичайно рівномірний склад та товщину. Ці тонкі плівки можуть бути використані у поєднанні з плівками, отриманими іншими технологічними методами мікроелектроніки.

Перевагами використання методу МПН є те, що товщина плівки залежить лише від кількості циклів реакції, що дозволяє дуже точно та просто контролювати її товщину. Також метод дозволяє отримувати рівномірні тонкі плівки великої площі з високою повторюваністю та використанні твердих

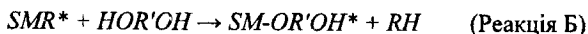
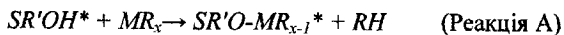
прекурсорів. Окрім того, можливе пряме вирощування різних багаточарових структур. Ці переваги роблять МПН перспективним для мікроелектроніки у виробництві наступних поколінь інтегральних схем. Також перевагами методу МПН є можливість формування плівок багатьох матеріалів при низькому рівні забруднення домішками та при низьких температурах осадження, що сприяє уникненню негативного впливу високої температури на чутливі підкладки.

Основний недолік процесу МПН полягає у його довготривалості, так, як зазвичай, лише моношар осаджуються в одному циклі, а тривалість нанесення плівки наприклад товщиною 200 нм може тривати від 6 до 12 год. (залежно від швидкості відкачування та об'єму реактора використовуваної установки). Отримання низькодефектних однорідних плівок методом МПН пов'язане з необхідністю синтезу прекурсорів з високою реакційною здатністю, причому хімічна чистота таких прекурсорів повинна бути 99,999 %, а такі вимоги до прекурсорів призводять до їх дороговизни, що стримує широке використання МПН. Також МПН є хімічним методом нанесення плівок і тому існує ризик наявності у плівках залишків від прекурсорів. Вміст домішок у плівках залежить від повноти реакції, тому для отримання плівок без вмісту домішок необхідно ретельно відпрацьовувати технологічні режими осадження.

Розширення набору нових прекурсорів значно розширюють можливості застосування АПН і МПН технологій. Останнім часом широко розробляються плівки на основі гібридних органічно-неорганічних матеріалів з використанням МПН методики. Можливість змішувати і поєднувати органічні й неорганічні прекурсори та їх відносної частки у сформованій плівці приводить до розширення спектру властивостей таких плівок. Наприклад, механічними властивостями плівки можна керувати шляхом підбору пропорцій органічних і неорганічних матеріалів.

Перші гібридні плівки на базі органічно-неорганічних матеріалів сформовані з використанням МПН методики на основі реакції між триметілалюмінія (ТМА) та етиленгліколю (ЕГ). Молекули ЕГ $HO-CH_2-CH_2-OH$

містить дві гідроксильні групи аналогічних до прекурсору H_2O , який використовуються в добре вивчених процесах при формуванні шарів Al_2O_3 на основі АПН методики. Схематичне зростання процесу формування плівки на основі ТМА і ЕГ наведено на рис. 10.7:



Двоступінчаті реакції МПН між ТМА і ЕГ пояснюють наступним чином: при формуванні плівки реакція А припиняється, коли всі реагенти реакції повністю відреагували та утворилися продукти реакції. Реакції Б припиняється, коли реагенти реакції повністю відреагували та утворилися продукти реакції. Утворена полімерна плівка описується $(Al-(O-CH_2-CH_2-O-))$ молекулярною формулою. Дослідження показали, що використанні ТМА і ЕГ є досить ефективним при використанні МПН методики.

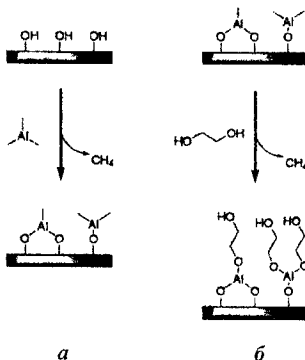
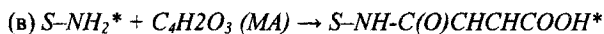
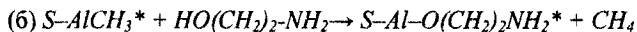
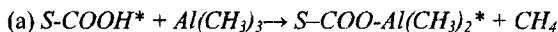


Рис. 10.7. Схематичне зображення двоетапного формування плівки на основі тріметилалюмінія(а) та етиленгліколю(б) з використанням МПН методики. ТМА переноситься до гідроксильованої поверхні і створює плівку $-AlCH_3$. Подача до поверхні ЕГ приводить до утворення $-OCH_2CH_2OH$ плівки.

Рентгеноструктурні дослідження показують, що темп росту плівки лінійно залежить від числа ТМА/ЕГ МПН етапів (циклів). Також темп росту плівки залежить від температури та зменшуються з $4,0 \text{ \AA}$ при температурі 85° C в ТМА/ЕГ циклах до $0,4 \text{ \AA}$ при температурі 175° C в ТМА/ЕГ циклах.

Прикладом триступінчатого формування плівки з використанням MLD методики можна представити на основі прекурсорів: TMA неорганічного прекурсору, етаноламіну (EA) та малеїнового ангідриду (MA) органічних прекурсорів. На поверхні підкладки в процесі росту плівки відбуваються реакції:



Цей механізм реакцій, які відбуваються на поверхні підкладки зображений на рис. 10.8.

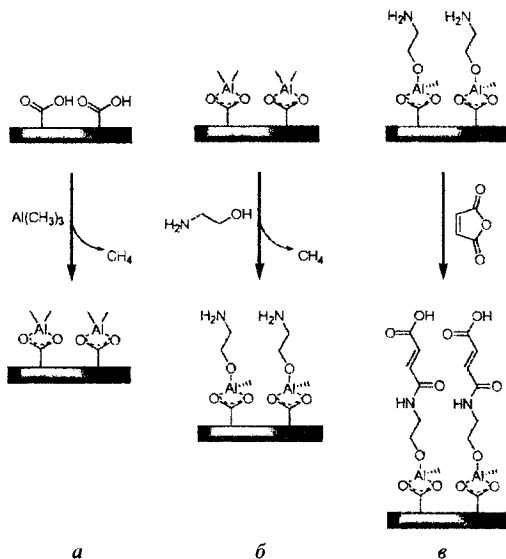


Рис. 10.8. Схематичне зображення триступневих послідовних реакцій в MLD технології

10.3. Молекулярний конструктор Ленгмюра–Блоджетт

Розроблення недорогих методів виготовлення наноструктур у великих кількостях – один із найважливіших напрямків досліджень, оскільки наноаука може досягти реальних успіхів лише коли запропонує економічно вигідні технології. Однією з найбільш привабливих технологій для вирішення такого

роду проблем є метод, розроблений у 30-х роках минулого століття І. Ленгмюром та його ученицею К. Блоджетт. Цей метод досить довгий період часу був у забутті, але пізніше, вже після другої світової війни, до нього повернулися “на новому витку спіралі”, щоб використати його можливості конструювання складних шаруватих ансамблів з амфіфільних молекул. Наступними роками цікавість до *плівок Ленгмюра–Блоджетт* (ЛБ–плівок) значно зростає: потік робіт був настільки великий, що почав виходити спеціальний журнал “Langmuir”. Щороку проводяться спеціальні міжнародні конференції “ЛБ”, повністю присвячені тонким ЛБ–плівкам, а на численних фізичних і хімічних симпозіумах з широкою тематикою обов’язково є розділи, присвячені ленгмюрівським моношарам і ЛБ–плівкам. Слід зазначити, що в останні 10 років відкрились значно ширші можливості ЛБ–техніки для отримання органонеорганічних наноконструкцій, ніж припускали її творці.

Які можливості конструювання складних наносистем дає ЛБ–метод? Відповімо на це питання, розглядаючи різні етапи процесу формування шаруватої плівки або композиту. Згадаємо коротко метод Ленгмюра–Блоджетт.

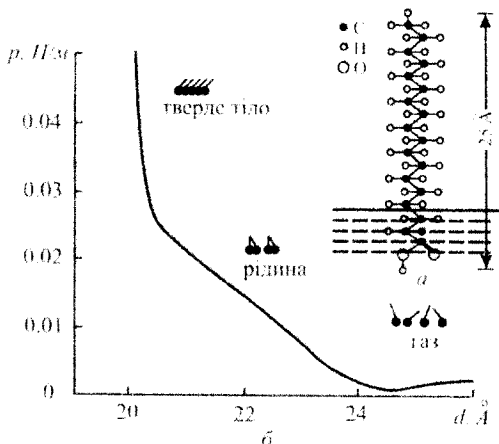


Рис. 10.9 Будова молекули жирної кислоти (а) і залежність товщини плівки d від тиску парів p (б) за сталої температури

Так звану лєнґмюрівську ванну заповнюють тричі дистильованою водою. На поверхню наносять краплю поверхнево активної речовини в органічному розчиннику, який швидко випаровується. Робоча площа ванни обмежена рухомими бар'єрами – з їх допомогою площу можна міняти. Амфіфільні молекули речовини мають гідрофобний “хвіст” (найчастіше зигзагоподібний вуглеводневий ланцюжок) і гідрофільну “голову” (наприклад, гідроксильну групу). Завдяки такій будові вони не тонуть у воді і орієнтуються однаково відносно поверхні – “хвостами” вгору (рис. 10.9, а).

Концентрація розчину розраховується так, щоб молекули досліджуваної речовини (після випаровування розчинника) плавали вільно. Наступний етап – формування конденсованого моношару за допомогою рухомого бар'єра – здійснюється за рахунок зменшення робочої площі ванни. Щоб охарактеризувати структуру моношару, будують ізотерму стиску – залежність розміру площі, що припадає на одну молекулу, від поверхневого тиску (реєструється площа робочої поверхні ванни, яка змінюється, і за допомогою ваги Вільгельма вимірюється відповідний поверхневий тиск). Можна контролювати також в'язкість, електростатичний потенціал моношару (при цьому один електрод розміщують під моношаром, а другий над моношаром так, що за зміною потенціалу можна відчутти, наприклад, переорієнтацію молекул, трансформацію мікроструктури моношару (за допомогою дослідження в мікроскопі під час відбивання світла від моношару під кутом Брюстера).

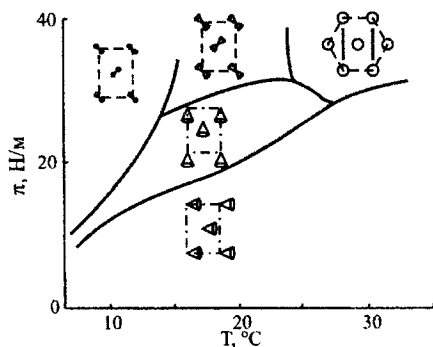


Рис. 10.10. Фазова діаграма стану моношару арахідонової кислоти

Фазова діаграма моношару, що формується, навіть для найпростішої поверхнево активної речовини – жирної кислоти – досить складна (рис. 10.10).

Змінюються симетрія і параметри елементарних комірок, взаємний нахил ланцюжків у впорядкованих доменах. Проте вивчивши фазовий стан моношару певної речовини, можна зрозуміти, в якому діапазоні параметрів експерименту вдасться отримати моношари з наперед заданою структурою.

Наступний важливий етап – перенесення моношару на тверду підкладку. Для цього підкладку вертикально занурюється у воду через моношар і потім витягується (метод Ленгмюра–Блоджетт, вертикальний “ліфт”, рис. 10.11, а). Послідовним перенесенням моношарів можна приготувати багатошарову нанорозмірну плівку з мономолекулярних (за товщиною) шарів, причому, залежно від способу перенесення і типу підкладки (гідрофільної або гідрофобної), формуються структури з різною укладкою молекул у суміжних шарах, так звані X-, Y-, Z-структури (рис. 10.11, в).

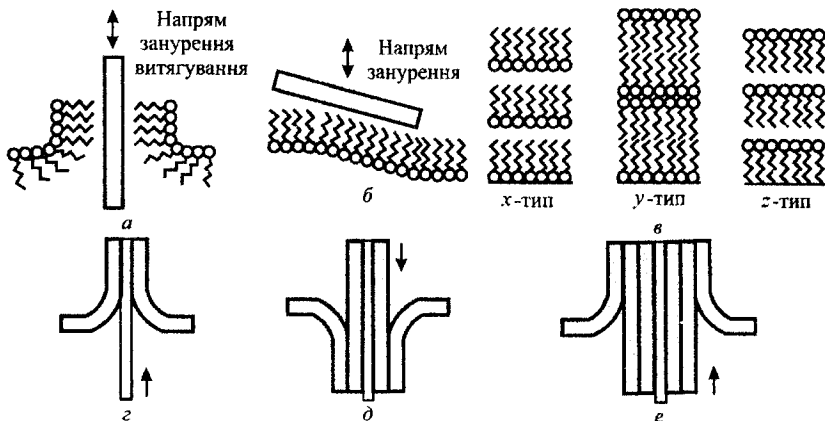


Рис. 10.11. Перенесення моношару на тверду підкладку вертикальним (а) і горизонтальним (б) витягуванням і різні типи сформованих шаруватих структур (в), нанесення одного, двох і трьох шарів (z, d, e).

Така технологія дає змогу ускладнити конструкцію багатошарової наноплівки, осаджуючи послідовно моношари різних речовин, проте на цьому не завершується проектування та конструювання ЛБ–плівок. Де, на яких етапах і як можна втрутитися в процес?

Справа в тому, що на поверхні води в ЛБ-ванні можна формувати моношар не лише з молекул одного типу поверхнево активної речовини – ніщо не перешкоджає отримати змішаний моношар з молекул різних речовин. Так були створені моделі різноманітних біологічних ліпідних мембран, у тому числі з включеннями білкових молекул.

Структура багатокомпонентного моношару залежить від ряду факторів: взаємного співвідношення кількості речовин у моношарі, співвідношення довжин головних осей молекул та їхньої будови. Так, у випадку однакової довжини головних осей молекул та близької будови довгих фрагментів ланцюгів при певному співвідношенні концентрацій можна отримати

практично рівномірно перемішаний шар. При тому самому співвідношенні, але різній довжині ланцюжків, молекули кожного сорту будуть збиратися в самостійні домени. На рис. 10.12 наведено фрагменти профілів інтенсивності розсіювання електронів на ЛБ-плівках з 10 молекулярних біошарів, що мають суттєво різну будову і концентрацію, і моделі відповідних структур у моношарі. Спостерігається поступовий перехід від структури з компактно розміщеними молекулами одного виду і нечастими вкрапленнями молекул іншого сорту на

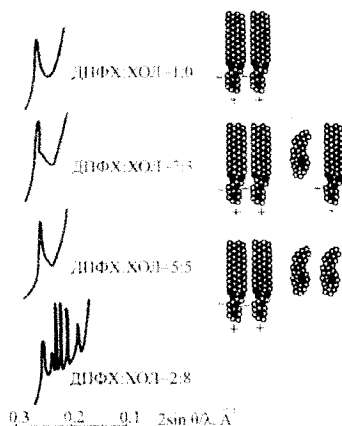


Рис. 10.12. Профілі електронної дифракції від двокомпонентних ЛБ-плівки із моношарів з різним співвідношенням диметилфосфатидхоліну (ДМФХ) і холестерину (ХОЛ) та моделі структурних елементів відповідних моношарів. λ – довжина хвилі електронів, θ – кут розсіювання

змішаних моношарів, де можливе виникнення за певних співвідношень компонентів впорядкованої двофазної структури, а потім – до кристалічної доменної структури другого компоненту моношару.

Слід звернути увагу на те, що особливості молекул, які використовуються в ЛБ – технології, одна-ково орієнтованих на поверхні водних “хвостами” догори, і сам спосіб формування моношару (рівномірним притисканням) призводять до утворення текстури (орієнтованого полікристала, одна з осей якого перпендикулярна до підкладки). Якщо таку структуру перенести на підкладку та одержати від неї дифракційну картину, то під час падіння лучка електронів на плівку під прямим кутом буде спостерігатися кільцева картина, що відповідає двовимірній решітці в площині шару. Проте більш цінними для повного уявлення про структуру є дифракційні картини, отримані у випадку зразка, нахиленого відносно електронного променя, коли в текстурі спостерігається впорядкованість і в третьому напрямку (рис. 10.13). За такими картинами можна провести повне структурне визначення: встановити симетрію, знайти параметри елементарної комірки кристала та розміщення в ній кожного атома. Якщо ж у розміщенні молекул у конденсованому шарі є порушення (відхилення від кристалічного пакування), то на електроннограмах від текстур чіткі “дужки” будуть розмиватися і за характером та місцезнаходженням цих нечіткостей можна оцінити ступінь та тип порушень у пакуванні молекул.

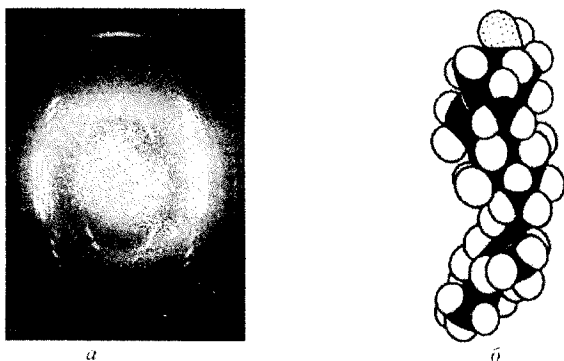


Рис. 10.13. Електроннограма від ЛБ-плівки холестерину, отримана в результаті нахилу зразка щодо електронного лучка на куті 60° (а), структура холестерину (б). Параметри елементарної комірки: $a=14,17 \text{ \AA}$, $b=34,21 \text{ \AA}$, $c=10,48 \text{ \AA}$; $\alpha=94,64^\circ$, $\beta=90,67^\circ$, $\gamma=96,32^\circ$

Щоб використовувати воду в якості активного робочого елемента, слід міняти її pH , розчиняти в ній різні речовини, тобто використовувати водну субфазу для проведення реакцій взаємодії моношару з новими іонами і молекулами.

Величина pH розчину відіграє надзвичайно важливу роль: від неї залежить активізація гідрофільних “голів” молекул, занурених у субфазу.

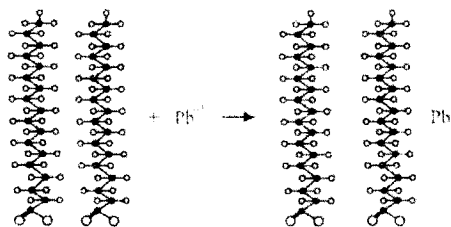


Рис. 10.14. Схематичне зображення формування моношару металу Pb на поверхні жирної кислоти

Продемонструємо вплив складу субфазу на найпростішому прикладі: розчинимо у воді під моношаром жирної кислоти сіль – $Pb(NO_3)_2$. В результаті дисоціації в субфазі з’являться іони свинцю, які можуть приєднуватися до карбоксильних груп молекул поверхнево активної речовини (рис. 10.14), і під час переносу на підкладку отримаємо вже не плівку жирної кислоти, а плівку її солі. Так, використовуючи субфазу, можна хімічно модифікувати моношар. До того ж, операція з субфазою з вмістом іонів металів, дає в підсумку можливість отримати (в залежності від валентності іонів) шари металів (товщиною в один і більше атомів), впроваджені в органічну матрицю, яка здебільшого буває діелектричною. Якщо розчиняти солі рідкоземельних елементів (наприклад, гадолінію), отримаємо прошарки з магнітним матеріалом. Процент поверхнево активної речовини, що бере участь у взаємодії з іонами металу, залежить від pH розчину.

Аналогічним методом можна модифікувати моношари, приєднуючи до них із субфазу не тільки іони металів, але й білкові молекули, нуклеїнові кислоти тощо. Слід зазначити, що для формованої структури дуже важливі не тільки сама речовина, з якої будується моношар на межі розділу вода–повітря, і “учасник” із субфазу, але й їх взаємодія. Помістимо в субфазу ДНК, а на поверхні сформуємо моношар октадециламіну або диметилаліламіну. В

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
результаті отримаємо ЛБ-плівку з включенням між ліпідними шарами
розплетеної (в першому випадку) або спіральної (в другому) ДНК.

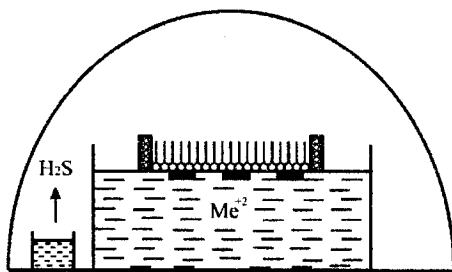


Рис. 10.15. Схема установки для росту нанокристалів неорганічних сульфідів у ленгмюрівській ванні

Отже, ми вибирали молекули речовини, міняли середовище, на якому створюється моношар. Проте існує ще один фактор – атмосфера над поверхнею ванни. Що буде, якщо використати його? Розглянемо такий приклад. На поверхні маємо моношар стеаринової кислоти, а в субфазі – іони металу. Обмежимо повітряний об'єм над ванною і створимо в ньому певну концентрацію пари H_2S (рис. 10.15). Частина молекул газу розчиниться у воді, в результаті чого субфаза збагатиться аніонами сірки. Тоді між катіонами металу й аніонами сірки відбудеться хімічна реакція з можливим утворенням кристалів сульфідів.

Впорядкований ленгмюрівський моношар (структурною організацією якого можна керувати в певних межах) з приєднаними іонами металу – хороша основа-підкладка для зародкоутворення неорганічних кристалітів. Якщо підібрати умови експерименту так, що активні групи молекул моношару поблизу поверхні розділу створюють решітку, близьку за параметрами до решітки відповідного сульфідів, і забезпечити малу швидкість надходження іонів S^{2-} в зону реакції (щоб уникнути спонтанного утворення кластерів), то нанокристали сульфідів ростимуть епітаксійно. Орієнтований ріст неорганічних кристалів на органічній матриці та їхня морфологія важливі, якщо припустити подальше

використання такого роду структур у нанoeлектроніці. Зазначимо, що при цьому орієнтація нанокристалів сульфїду залежить як від структури моношару, так і від структури самого сульфїду. Наприклад, на рис. 10.16, а наведено електронномікроскопічне зображення наночастинок PbS , вирощених під моношаром стеаринової кислоти, у формі трикутників (кубічні кристали зі структурою $NaCl$ ростуть площиною (111) паралельно до моношару). На рис. 10.16, б наведено електронномікроскопічне зображення кристалїтів CdS , вирощених в аналогічних умовах (їхня решїтка також кубїчна, з близькими параметрами елементарної комїрки, однак належить до іншого структурного типу). В цьому випадку спостерїгається дендритний рїст.

Процес використання структурованої органїчної матриці для синтезу і вирощування неорганїчних кристалїв отримав назву *біомїметика*, що означає наслідування живої природи. Матерїали – органонеорганїчні наноконкомпозити, отриманї таким способом, називають *керамікою* або *біокерамікою*.

В природі біомїнералїзація являє собою процес утворення і росту неорганїчних кристалїв на органїчних тканинах, в результатї якого в живих органїзмах формуються кістки, зуби, захисні панцирї тощо. Зародження кристалїв відбувається на біополїмерній матриці, яка самоорганїзується в систему орієнтованих комїрок, волокон або площин і здїйснює контроль за ростом кристалїв.

Дослідження процесів біомїнералїзації важливе для розробки принципово нових технологїй отримання високодисперсних і тонкоплївкових матерїалїв. Для успішного проведення біомїнералогїчного синтезу необхідно чїтке розуміння природи молекулярної взаємодїї на межї органїчної та неорганїчної фаз, а також факторів, що впливають на зародкоутворення кристалїтів і наступний рїст неорганїчної плївки. Істотно, що можливість модифїкації структури моношару на поверхнї ЛБ–ванни відкриває ширшї можливостї для пїдбору умов епітаксїйного росту, нїж у випадку твердих пїдкладок.

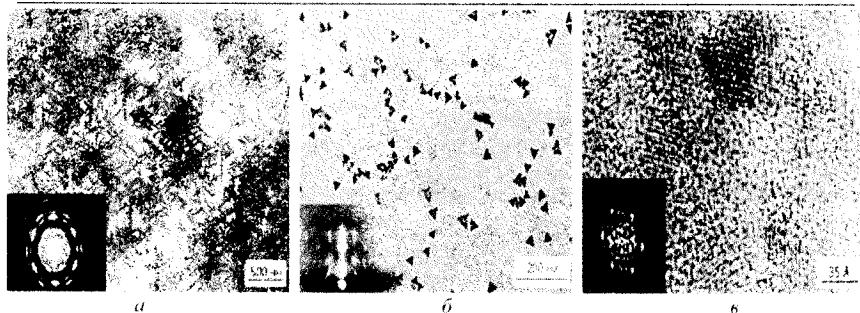


Рис. 10.16. Електронномікроскопічне зображення нанокристалів PbS (а) і CdS (б), вирощених під моношаром стearинової кислоти в ленгмюрівській ванні протягом 3 год (поверхневий тиск 28 мНм, температура 15 °С). Електронномікроскопічне зображення наночастинки сульфіду кадмію з високим розділенням (в). На вставках представлені електронограми цих об'єктів

Ленгмюрівські плівки і наноккомпозити на їх основі вже використовуються в якості довгохвильових рентгенівських дифракційних решіток, резисторів, газових сенсорів, робочих елементів мембран (в останньому випадку дуже важливо, що покриття мають контрольовану структуру і керовану товщину), нанорозмірних діелектричних полімерних покриттів тощо.

Вище було розглянуто практично всі можливі “інструменти” ленгмюрівської технології, за допомогою яких можна конструювати гетероструктуру – наноккомпозит складної шаруватої архітектури. Насправді це правильна, але надто спрощена схема. Чому ЛБ–метод не має широкого впровадження? ЛБ–техніка зовні проста і дешева (не потрібен надвисокий вакуум, високі температури тощо), проте вона з самого початку вимагає значних затрат для створення особливо чистих приміщень. Будь-яка порошок, що осяде навіть на одному з моношарів у гетероструктурі, є невиліковним дефектом. За допомогою електронної мікроскопії і електронної дифракції було виявлено, що присутньої в повітрі вуглекислоти достатньо, щоб на ленгмюрівському моношарі під час розглянутого вище процесу за певних умов могли вирости ще й незаплановані кристали гідрокарбонату свинцю.

Структура моношару полімерного матеріалу, як вияснилось, істотно залежить від типу розчинника, в якому готується розчин для нанесення на ванну тощо.

Насамкінець слід відзначити, що зараз вже є зрозумілими принципи, згідно з якими можна планувати, конструювати і виробляти наноструктури за допомогою лентгмюрівської технології. Проте потрібні нові методи дослідження характеристик вже виготовлених нанопристроїв, оскільки нинішні працюють у діапазоні розмірів >100 нм. Тому прогресу в проектуванні, виготовленні і збиранні наноструктур можна досягти лише коли стануть зрозумілими закономірності, що визначають фізико-хімічні властивості таких матеріалів та їх структурну зумовленість.

Недоліками використання технології ЛБ є те, що плівки, створені за такою методикою, є переважно крихкими з вмістом домішки розчинника, що призводить до погіршення електрооптичних властивостей. Також процес створення плівок ЛБ є довготривалим.

10.4. ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПЛІВОК З РОЗЧИНУ

В технології формування плівок органічних матеріалів з розчину розрізняють поняття нанесення та друку. Різниця існує в механізмі, за яким формується плівка. Поняття друку використовується коли плівку розчину (чорнила) певної конфігурації та параметрів формують на підкладці, наприклад – офісні принтери роблять те саме. На відміну від друку, поняття нанесення використовується, щоб описати процес, яким плівку чорнила сформовано на підкладці. По суті це може бути лиття, фарбування, розпорощення або забруднення поверхні чорнилом.

Метод лиття. Метод лиття є простим методом формування плівки (рис. 10.17). Процедура формування тонких плівок є простою – розчин матеріалу лється на підкладку та висушується. Часто спостерігаються утворення дефектів поблизу країв плівки під час сушіння. У випадку коли

поверхневий натяг розчину домінує під час сушіння плівка може стати неоднорідною.

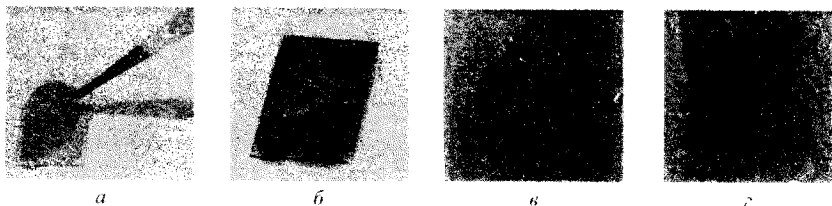


Рис. 10.17. Статичні процеси лиття (а), сушка з неоднорідною кристалізацією (б), приклад успішного лиття плівки з дуже гарною однорідністю (в) і поганий результат лиття - плівка з дефектами (г).

Зонне лиття. Цей підхід особливо продуктивний для орієнтування наноструктур, насамперед, на базі органічних матеріалів (рис. 10.18).

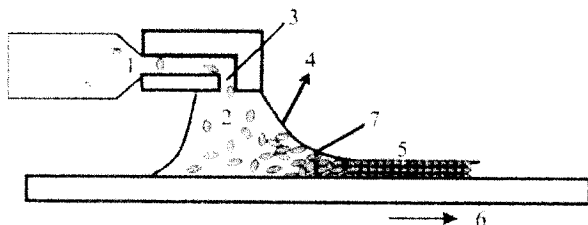


Рис. 10.18. Схематичне зображення процесу зонного лиття: 1 - подача розчину; 2 - розчин; 3 - сопло; 4 - випаровування розчину; 5 - тверда плівка; 6 - рух підкладки; 7 - зона твердіння

Метод полягає в наливанні відповідного розчину, який неперервно постачається соплом, на рухому підкладку. Розчинник випаровується з поверхні меніска, утвореного між соплом і підкладкою. Завдяки градієнту концентрації розчиненої речовини його тверднення відбувається у вузькій зоні в анізотропних умовах. В умовах стаціонарного нанесення вплив різних параметрів, таких як швидкість наливання, коефіцієнт дифузії, а також швидкість випаровування, є ключовими чинниками в остаточній організованості в межах відкладеної речовини. Зонне лиття може бути використане для виготовлення високоорієнтованих сіток, мікро- чи нанодотів.

Центрифугування. Технологія створення органічних плівок центрифугуванням передбачає нанесення розчину органічного матеріалу на підкладку з наступними обертанням її з прискоренням при вибраній швидкості обертання (рис.10.19). Кутова швидкість підкладки призводить до викиду більшості розчину і в результаті залишається на підкладці тонка плівка. Центрифугування дозволяє формувати однорідні плівки на великій площі (діаметр підкладки може досягати до 30 см). Техніка використовується в мікроелектроніці для нанесення полімерних фоторезисторів на кремнієві пластини, використовується при виробництві цифрових дисків (CD, DVD).

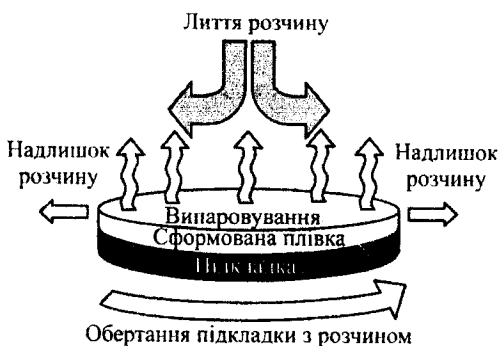


Рис. 10.19. Схематичне зображення центрифугування

Для методу центрифугування характерна висока відтворюваність товщини, морфології та топології поверхні плівки, отриманої з розчину конкретного матеріалу в розчиннику при даній концентрації. Властивості плівки товщина, рельєф та морфологія поверхні залежать від швидкості обертання, в'язкості, летючості, дифузії, молекулярної маси і концентрації розчину. У контексті створення елементів органічної електроніки товщина плівки є важливим параметром, але крім того ще і однорідність, концентрація. Товщину плівки d виражають емпіричною залежністю:

$$d = K\omega^\alpha,$$

де ω – кутова швидкість, K і α – емпіричні константи, пов'язані з фізичними

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур властивостями розчинника, розчиненого матеріалу і підкладки. Як правило стала K рівна близько $-0,5$.

Метод ковзаючого леза - «доктор бленд». На відміну від методу центрифугування втрати матеріалу при використанні даного методу можна звести до мінімуму (менше ніж $\sim 5\%$). Його реалізація здійснюється наступним чином: гостре лезо поміщають на фіксованій відстані від поверхні підкладки, на яку нанесена крапля розчину. Розчин розміщується в передній частині леза, яке потім лінійно пересувається по всій довжині підкладки залишаючи тонку плівку після леза. Метод «доктор бленд» дозволяє формувати плівки органічних матеріалів чітко певної товщини. Залишкова товщина плівки, в ідеалі, є половина ширини щілини, але може змінюватися в залежності від матеріалу підкладки, концентрації, поверхневого натягу та в'язкості розчину, з якого формують плівку. Товщина залежить від профілю та положення леза відносно плівки та швидкості переміщення леза. Залишкову товщину плівки d можна розрахувати з емпіричної залежності:

$$d = 1/2(g \cdot c / \rho),$$

де g – щілина між лезом і підкладкою, c – концентрація матеріалу в розчині [см^{-3}], ρ – густина матеріалу в плівці.

Формування плівки за допомогою «доктор бленд» є відносно повільним і, якщо розчин матеріалу має схильність збиратись або кристалізуватись при високих концентраціях, якість сформованої плівки втрачається. Плівки сформовані за допомогою методу «доктор бленд» мають більшу степінь кристалізації. Це пояснюється повільною швидкістю випаровування розчинника в порівнянні з центрифугуванням. Метод «доктор бленд», на відміну від центрифугування, сумісний з базовими технологічними процесами мікроелектроніки.

Метод формування плівок за допомогою стаціонарного ножа схожий на метод «доктор бленд». Для його організації використовується також лезо ножа,

але у цьому випадку воно стаціонарне – тут рухається підкладка. Лезо ножа використовується в поєднанні з розчином матеріалу, який розташований навпроти від нього (по відношенню до напрямку руху підкладки). На рис. 10.20 зображена типова конструкція установки для нанесення плівок на основі методу формування плівок за допомогою стаціонарного ножа.

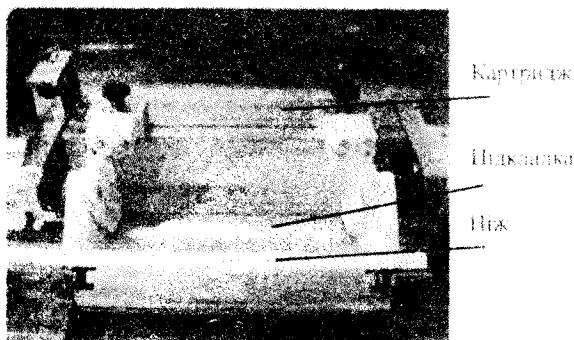


Рис. 10.20 Типова конструкція установки для нанесення плівок на основі методу формування плівок за допомогою стаціонарного ножа

Метод формування плівок за допомогою стаціонарного ножа характеризується θ -мірним контролем, тобто за його допомогою можна отримати плівку рівномірну по всій поверхні підкладки. Отримати рельєф плівки у вигляді смуг можна вибравши відповідно рельєфне лезо ножа. Край смуги плівки не буде різким - це залежить від зазору між ножем, підкладки та швидкості процесу нанесення. Товщину плівки можна визначити за відповідною формулою. Метод формування плівок за допомогою стаціонарного ножа можна ефективно використовувати для розчинів з низькою в'язкістю, якщо не застосовувати ванни для розчинів. При цьому подачу чорнила можна зробити вручну, при чому невелику кількість розчину подавати в передню частину леза ножа для уникнення розтікання розчину по ролику. Для забезпечення необхідного потоку розчину в передню частину леза ножа можна також використати невеликий поршневий насос. Технології створення тонких плівок з використанням методу стаціонарного ножа відпрацьовані для

невеликої кількості матеріалів. Натомість за допомогою даного методу можна отримати плівки з рівномірною поверхнею навіть на нерівних підкладках.

Трафаретний друк. Процес формування плівки за допомогою методу трафаретного друку зображено на рис. 10.21. Для цього використовується трафарет виготовлений з синтетичної або металевої сітки, приклеєний під натягом до рамки. Через трафарет на підкладку наноситься пастоподібний матеріал за допомогою гумового ракеля в результаті на підкладці утворюється плівка в областях отворів на трафареті.

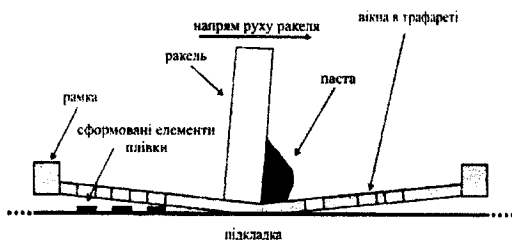


Рис. 10.21. Схематичне зображення процесу трафаретного друку

Вирахувати об'єм V_{screen} затраченого розчину матеріалу (пасти) при трафаретному друці можна обчисливши об'єм отворів на трафареті. Але на кількість затраченої пасти впливають такі фактори, як сила з якою притискають гумовий ракель до підкладки, відстань трафарету від підкладки, швидкість руху шпателя та в'язкість розчину. Товщину сформованої плівки d в деякому наближенні, за рахунок об'єму V_{screen} використаного пастоподібного матеріалу, що частково втрачається і характеризується коефіцієнтом k_p , можна обчислити:

$$d = V_{screen} k_p \frac{c}{\rho},$$

де c – концентрація твердого матеріалу в розчині [г/см^3], ρ – густина матеріалу у сформованій плівці.

Трафаретний друк в даний час широко використовується в промисловості для друку тексту і гравіювання, а також для друку провідників на гнучких

підкладках та клавіатурі. Він використовується для створення пристроїв органічної електроніки, а саме: полімерних сонячних елементів, де всі шари у пристрої формуються за допомогою трафаретного друку. Трафаретний друк сумісний з базовими технологічними процесами мікроелектроніки.

Додаткова адаптація процесу трафаретного друку реалізована з використанням трафарету, який має форму циліндра з отворами на внутрішній частині, паста та гумовий шпатель розміщені в внутрішній частині трафарету, а він підтримується валиком (рис. 10.22). Трафаретний друк може стати одним з важливих методів масштабного виготовлення полімерних сонячних елементів. Прозорі полімерні провідники, такі як PEDOT: PSS і металеві суміші такі як срібло або срібло-алюміній є придатні для трафаретного друку. Цілком імовірно, що ці матеріали увійдуть зрештою у виробництво полімерних сонячних батарей за допомогою трафаретного друку.

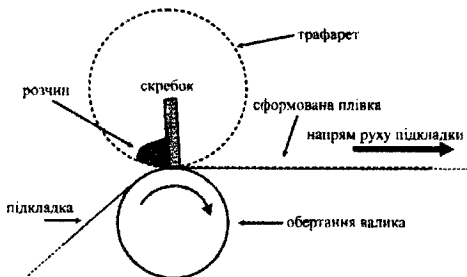


Рис. 10.22. Схематичне зображення процесу трафаретного друку з обертанням трафарету

Струменевий друк. Струменевий друк є відносно новим методом з точки зору промислового друку та формування шарів органічних матеріалів, а технологія реалізована на основі типового недорогого струменевого принтера. Промислові струменеві принтери, як правило, адаптовані для конкретного типу розчинника (рис. 10.23). Керамічна друкуюча головка є особливо стійка до органічних розчинників і дає можливість використовувати розчини матеріалів на основі широкого спектру розчинників. Перевага струменевого друку – висока роздільна здатність, яка характеризується від 300 до 1200 точок на

дуюм. Недоліком може бути обмеження в швидкості друку. Товщина сформованої плівки при струменевому друці визначається кількістю крапель розчину на одиницю площі, об'єму окремих крапель і концентрацією матеріалу в розчині:

$$d = N_d V_d \frac{c}{\rho},$$

де N_d – це кількість крапель розчину на одиниці площі [см^{-2}], V_d – об'єм краплі [см^3]. Методика струменевого друку є відносно складною і ґрунтується на формуванні маленьких крапель розчину, які осідають на підкладку.

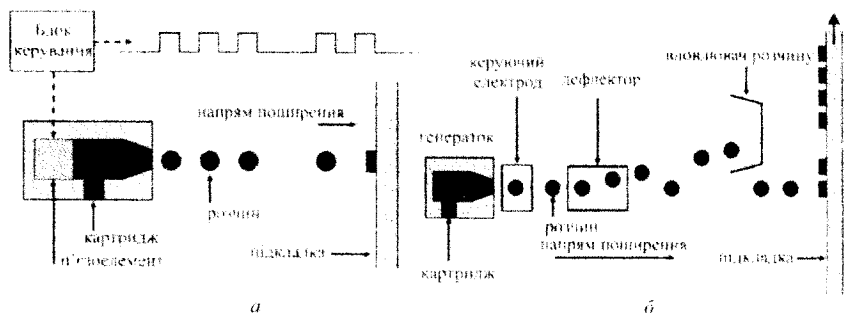


Рис. 10.23. Схематичне зображення процесу струменевого друку з використанням програми для генерації крапель за допомогою датчика тиску (а) і система, в якій краплі утворюються безперервно, а рисунок на підкладці створюється шляхом відхилення небажаних крапель від підкладки (б)

Формування крапель реалізується механічним стисненням розчину через сопло (п'єзоелектричний метод) або через нагрівання розчину стиском. Електростатично заряджені краплі потім прискорено рухаються до підкладки під дією електричного поля. Процес реалізації даного методу потребує деяких вимог до розчинів: розчини повинні мати низьку в'язкість (4-30 сР) і бути електростатично зарядженими. Часто розчини складаються з суміші багатьох розчинників (іноді 5-8).

В цьому методі спостерігаються деякі втрати розчину (особливо для безперервного струменевого друку), цього можна уникнути при повторній переробці розчину та повернення його до картриджу. Ще одна вимога до

розчинів матеріалу – це високий поверхневий натяг (як правило $> 35\text{мН/м}$) для того, щоб можна було легко генерувати потік крапель.

Тампографія. У випадках, коли поверхня підкладки нерівномірна або володіє увігнутою або опуклою кривизною, для формування плівок органічних матеріалів використовується *тампографія*. Метод реалізується на основі використання силіконової гуми, якою переносять зображення трафарету в вигляді тонкої плівки на підкладку. Цикл тамподруку показано на рис. 10.24.

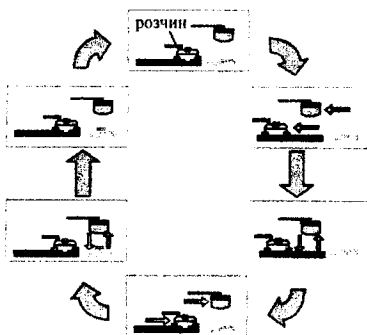


Рис. 10.24. Цикл тамподруку

Тамподрук використовують для друку активного шару в фотоелектричних полімерних елементах та друку срібних електродів у кремнієвих фотоелементах. Перевагою тамподруку є використання розчину з відносно летючих розчинників. До недоліків можна віднести відносно складність переносу розчину на підкладку та відносно великий об'єм розчину, необхідних для роботи установки тамподруку.

Як і для трафаретного друку, при тампографії використовується певний об'єм розчину матеріалів, необхідний для формування плівки. Товщина плівки визначається виразом аналогічним до приведеного вище у випадку струменевого друку.

Рулонні методи формування плівок органічних напівпровідників з розчину. На відміну від методів, описаних вище, які працюють над створенням однієї плівки, опишемо технологію створення пристроїв, які формуються на

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур підкладках у вигляді дуже довгого листа, що намотується на ролон. Матеріал підкладки в цьому випадку часто називають тканиною, яка характеризується механічною гнучкістю. Під час друку та формування шарів тканинний матеріал розмотується з ролону і проходить через прес або установку формування плівок та перемотується в інший ролон. Окрім операції друку або формування шарів також можуть виконуватися і інші етапи процесу, такі як нагрівання, сушіння, УФ-затвердіння і т.д. Процес формування елементів органічної електроніки на основі ролонних методів, які складаються з трьох шарів, можна побачити на рис. 10.25.

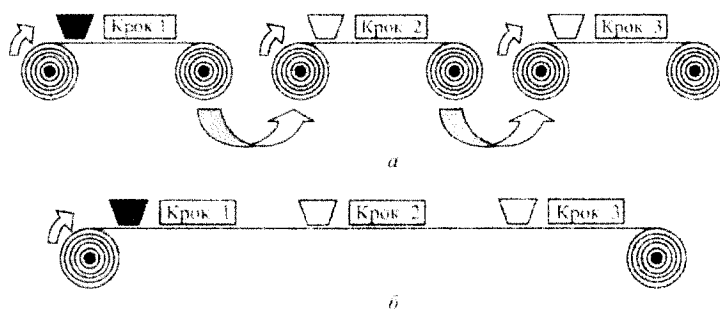


Рис. 10.25. Схеми процесу формування елементів органічної електроніки на основі ролонних методів, які складаються з трьох шарів з дискретними кроками (а), або в інтегрованому процесі (б)

Доки весь технологічний процес виготовлення пристроїв органічної електроніки не оптимізований на основі ролонних методів доцільно використовувати дискретні кроки, де кожна плівка обробляється індивідуально, а перемотаний ролон переходить до наступної установки. Установка, яка придатна для формування структур на гнучких підкладках та досліджень в лабораторних умовах, складається з секції очистки підкладок, секції формування і сушки плівок та перемотування ролонів. Для технологічного відпрацювання режимів створення пристроїв органічної електроніки необхідно враховувати такі фактори як напруженість і контроль швидкості тканини (підкладки), очищення тканини, видалення статичного заряду (особливо

актуально для гнучких підкладок, виготовлених на основі пластмаси), обробки поверхні, ІЧ-відпал, температурна сушка на повітрі, УФ-опромінення та охолодження підкладки.

Найпростіша система для формування органічних структур на гнучких підкладках в рулоні містить щонайменше один валик. 2-валики використовуються в гравірувальних системах, де один ролик використовується для руху шаблону, а другий забезпечує контакт з підкладкою, на якій формується плівка. Використовується і більша кількість роликів для організації нанесення плівки, для поставки розчину, для організації літографічних процесів, для змочування та перекручення. На рис. 10.26 схематично зображені найпростіші систем формування плівок рулонними методами. Але мало є даних про ефективне функціонування органічних елементів сформованих рулонними методами без металевого електрода. Таким чином, рулонні методи застосовуються для отримання активних плівок органічних матеріалів з наперед заданими функціональними властивостями, які залежать від морфології, молекулярної організації та меж розділу шарів (інтерфейсу) у багатшарових структурах.

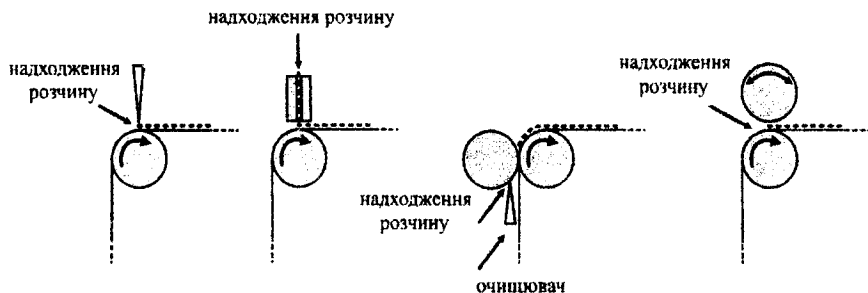
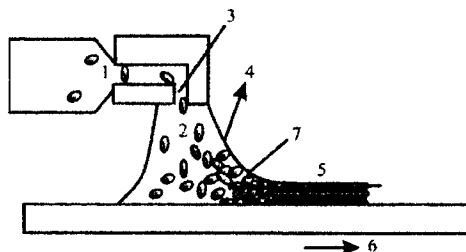


Рис. 10.26. Схема найпростіших систем формування плівок рулонними методами

Метод зонного лиття через тонку щілину. Метод полягає в наливанні відповідного розчину, який неперервно постачається соплом, на рухому підкладку (рис. 10.27). Розчинник випаровується з поверхні меніска, утвореного між соплом і підкладкою. Завдяки градієнту концентрації розчиненої речовини

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур

його тверднення відбувається у вузькій зоні в анізотропних умовах. В умовах стаціонарного нанесення вплив різних параметрів, таких як швидкість наливання, коефіцієнт дифузії, а також швидкість випаровування, є ключовими чинниками в остаточній організованості в межах відкладеної речовини. Зонне лиття може бути використане для виготовлення високоорієнтованих сіток, мікро- чи нанодротів.



*Рис. 10.27. Схематичне зображення процесу зонного лиття:
1 – подача розчину; 2 – розчин; 3 – сопло; 4 – випаровування розчину;
5 – тверда плівка; 6 – рух підкладки; 7 – зона тверднення*

Отримання плівок методом зонного лиття через сопло - це метод з 1-мірним контролем формування плівок органічних матеріалів, який добре підходить для виготовлення елементів на основі багатшарових структур. Метод полягає в тому, що розчин матеріалу подається на підкладку перпендикулярно до її руху. Метод зонного лиття належить до таких, де весь розчин використовується без втрат. Розчин матеріалу на підкладку може подаватись за допомогою насоса або резервуару, в якому розчин матеріалу знаходиться під тиском.

Метод зонного лиття надійний і простий метод в експлуатації, здатний формувати плівки з складною конфігурацією. На рис. 10.28 зображені світліни складових частин подачі розчину установки на основі даного методу. Картридж з соплом та маску виготовляють з нержавіючої сталі. Товщини маски, як правило, можуть варіюватися від 10 до 100 мм. Важко виготовити маски тонші ніж 20 мм, а використання маски товстішої ніж 50 мм вимагає розчину матеріалу високої в'язкості.

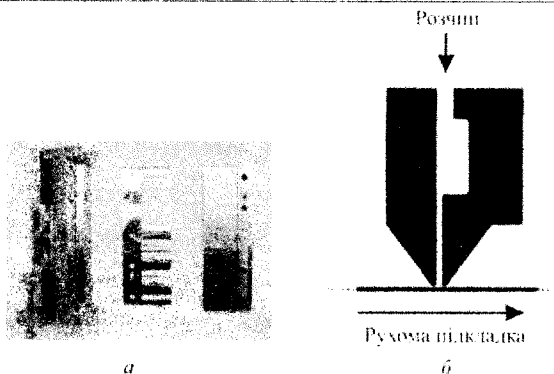


Рис. 10.28. Складові частини подачі розчину установки на основі методу лиття під тиском.
 (а) - картридж, ніж з візерунком необхідної конфігурації плівок та скребок;
 (б) - зображення схеми елемента подачі розчину

Метод зонного лиття інтенсивно вивчається – його можна ефективно використовувати при відносно низьких в'язкостях розчинів матеріалу (> 100 сП) при високих швидкостях руху підкладки (> 10 м/хв). Товщина отриманої плівки контролюється швидкістю підкладки та швидкістю подачі розчину матеріалу. Для даної швидкості підкладки, потоку розчину, ширини плівки та концентрації матеріалу в розчині товщину плівки можна визначити таким чином:

$$d = \frac{f \cdot c}{w \cdot \rho}$$

де d – товщина в см, f – витрата розчину в $\text{см}^3 \text{хв}^{-1}$, S – швидкість підкладки в см/хв , w – ширина плівки в см, c – концентрації матеріалу в розчині в г/см^3 , ρ – густина матеріалу в г/см^3 . Слід зазначити, що існує цілий ряд швидкостей підкладки, для яких для даного складу розчину можна сформувати якісну плівку, але виходячи за межі допустимих швидкостей (в бік низьких або високих швидкостей) плівку сформувати вже неможливо.

Формування плівок органічних матеріалів методом гравірувального друку. Для досягнення 2-мірного контролю при керуванні процесу формування плівок існує вимога щодо реалізації поперечного та поздовжнього переміщення

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур шаблону на підкладці. Формування плівок методом гравіювання характеризується 1-мірним контролем. Метод гравіювального друку стає все більш складним в порівнянні з литтям під тиском, але має так само обмеження за рахунок вимог до параметрів використовуваних розчинів. Найпростіша реалізація методу (прямий гравюрний друк) виконується з використанням 2-х роликів, на одному з них вигравіюване зображення, в формі якого буде отримана плівка (рис. 10.29). Поверхня ролика частково занурена у ванну з розчином так, що вона постійно змочується. Надлишок розчину стікає перед контактом з підкладкою. Поверхня вигравіюваного ролика притискається до підкладки з допомогою другого ролика, який покритий шаром твердої гуми. При контакті розчину з підкладкою отримується плівка з необхідним візерунком. Недоліком методу гравіювального друку – це вимога щодо зміни візерунку, яка виконується при гравіюванні, нового ролика, а це дорогий процес.

Перевагою методу гравіювального друку є те, що тут використовуються розчини з низькою в'язкістю при високих швидкостях підкладки 1-10 м/с.

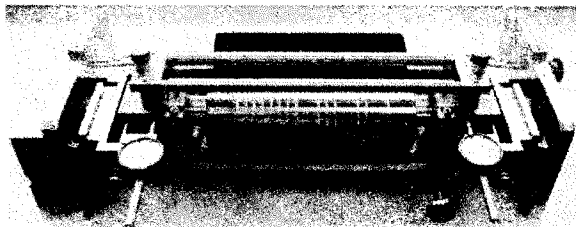


Рис. 10.29. Метод гравіювального друку, який реалізований з використанням 2-роликів. Чорний ролик – це ролик з шаром гуми. Крутиться ролик з гравюрою, яку видно у вигляді смуг навколо ролика. Чорнило міститься у ванні під роликом з гравюрою. Ручки та циферблати використовуються для налаштування роликів. Підкладка знаходиться між двома роликami. Надлишок розчину зтікається лезом ножа (не видно).

Методи формування багатопшарових структур на основі «мокрих» технологій. Для створення сучасних органічних електронних структур (сонячних елементів, світловипромінювальних структур, сенсорів та ін.) необхідні методи одночасного формування багатопшарових структур, які на 430

сьогодні є дорогими та складними в реалізації. Методи одночасного формування багат шарових структур можуть реалізовуватись, наприклад, на основі лиття чорнил, потоку чорнил з багатьох сопел та на основі ковзання потоку розчинів по підкладці (рис. 10.30). Такі методи розроблені для структур, де багато шарів формуються один на одному одночасно. Це означає, що при правильній комбінації розчинів формування всіх шарів елемента в принципі можна реалізувати в одному режимі. Проблемою для таких методів є те, що необхідно забезпечити повільний потік розчину або високу швидкість підкладки для отримання тонких плівок органічних матеріалів. Типові швидкості підкладок для цих методів перевищують 4 м/с.



Рис. 10.30. Схематичне зображення реалізації методу одночасного формування багат шарових структур

Формування плівок методом пульверизації. Метод пульверизації передбачає розпилення розчину матеріалу через сопло (тонкий отвір) в вигляді дрібнодисперсного аерозолі. Для керування процесом перенесення аерозолі на підкладку можна застосовувати суміш газу або електростатичний заряд. Даний метод сумісний з сучасними технологічними процесами в мікроелектроніці та дозволяє отримати плівки з достатньою точністю, але формування аерозолі і випаровування деяких розчинників є складним процесом тому може бути важко сформувати плівки з гладкою поверхнею.

Метод флексографічного друку. Метод флексографічного друку схожий на гравіювальний друк тим, що друковане зображення отримується за допомогою ролика, поверхня якого виготовлена з гуми. Також метод флексографічного друку багато в чому схожий на тампонний друк –

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур

зображення плівки формується на підкладці за допомогою безперервного тампонного друку. Типовий флексографний пристрій містить систему з чотирьох роликів, серед них є ролик з вигравіюваним на ньому візерунком в формі необхідної плівки, другий використовується для змочування роликів розчином, третій для перенесення плівки на підкладку, а четвертий для зсування підкладки (рис.10.31).

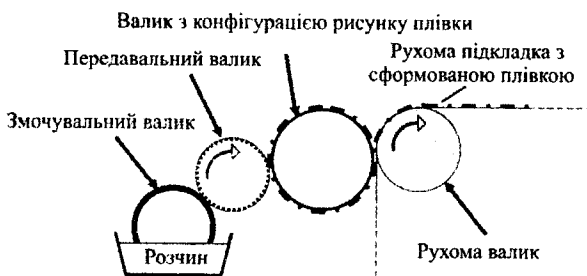


Рис. 10.31. Схематичне зображення методу флексографічного друку на основі 4-валикової конфігурації

Офсетна літографія. Метод офсетної літографії реалізується за використанням хімічних властивостей води (але існують також безводні методи літографії). Формування плівок потрібної форми отримується за наявності на роликуні гідрофобних областей, які змочуються розчином матеріалу та гідрофільних ділянок, які не змочуються. На підкладку переноситься плівка за використанням ролика. Офсетна літографія є швидким та перспективним методом, але вимагає розробку розчинів матеріалів для органічної електроніки.

Електрохімічне одержання функціональних полімерних шарів.

Електрохімічне одержання тонких плівок провідних полімерів на поверхні оптично прозорих електродів проводять в умовах постійних струму, потенціалу або при циклічній зміні потенціалу. У розчин визначеного складу занурюють два або три електроди, приєднують джерело струму і проводять електроліз, в результаті чого на поверхні аноду утворюється плівка провідного полімеру. Найважливішим чинником, який впливає на швидкість перенесення заряду

через плівку, є структура полімерного шару, а саме, сегментальна рухливість полімерного ланцюга. Перевага такого методу – простота формування тонких полімерних плівок, а недолік – це те, що часто не забезпечується необхідна якість плівки провідного полімеру.

Блок-схема методу електрохімічного отримання органічних плівок наведена на рис. 10.32. В цьому випадку застосовується метод циклічної вольтамперометрії на окисдно-станатних електродах в термостатованій трисекційній електрохімічній комірці, деаерованій аргоном при $T=295\text{ K}$.

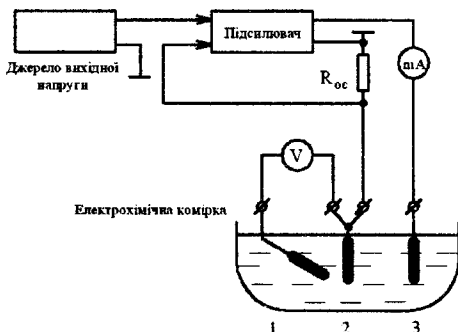


Рис. 10.32. Блок-схема потенціостату та схема підключення електрохімічної комірки;
1- електрод порівняння, 2- робочий електрод, 3- допоміжний електрод

Електроди порівняння: насичений хлорсрібний електрод (х.с.е.), для органічних середовищ – хлорсрібний, залитий розчином 0,1М перхлорату тетрабутиламонію в диметилформаміді (ДМФА).

Полімерні плівки на поверхні SnO_2 та ІТО електродів можна отримати методом електрохімічної полімеризації 0,1 М розчинів очищених мономерів (аніліну, о-толуїдину, о-метоксианіліну, о-амінофенолу) в 0,5 М сірчаній кислоті в умовах циклічної розгортки потенціалу E в межах від 0 до 1,0 В при швидкостях розгортки $v=20,40$ та 80 мВ/с. Товщину плівки можна контролювати за кількістю циклів розгортки (N), значеннями струмів анодних і катодних піків на циклічних воль-амперних кривих. Як робочі електроди використовують скляні пластинки, вкриті з одного боку шаром SnO_2 .

Допоміжним електродом була платинова дротинка, електрод порівняння – хлорсрібний ($Ag/AgCl$) у насиченому розчині KCl . Типова вольтамперограма, отримана в процесі електрохімічного нанесення плівки поліаніліну на поверхню ІТО електрода, наведена на рис. 10.33.

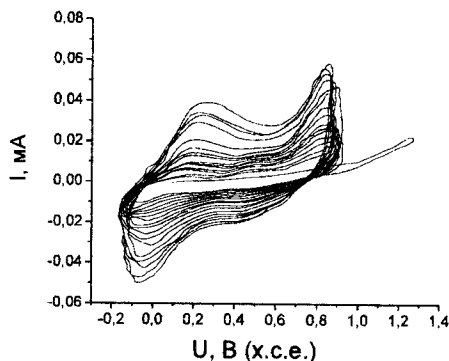


Рис. 10.33. Циклічні вольт-амперні криві, отримані в процесі одержання плівки ПАН на ІТО електроді з 0,1 М розчину аніліну в 0,5 М сульфатній кислоті. Швидкість розгортки 40 мВ/с. Кількість циклів розгортки $N = 12$

Найважливішим чинником, який впливає на швидкість перенесення заряду через плівку, є структура полімерного шару, а саме, сегментальна рухливість полімерного ланцюга. Перевага такого методу – простота формування тонких полімерних плівок, а недолік – це те, що часто не забезпечується необхідна якість плівки провідного полімеру.

Виготовлення нанониток (нанодротів) з π -спряжених полімерів як одновимірних нанорозмірних систем є одним із найвищих досягнень в галузі нанотехнологій.

Нанодроти просторово структуруються у наносистему найнижчої розмірності, в якій можливе перенесення заряду, а тому являються складовими частинами органічних електронних систем. Отже, кероване формування різноманітних нанодротів є однією з центральних задач органічної наноелектроніки.

На сьогоднішній день найбільш розповсюджений спосіб отримання органічного нановолокна є метод *електроцентрифугування*. Даний метод характеризується низькою собівартістю при відносно високій продуктивності. Так, нанорозмірна пряжа може продукуватися зі швидкістю 60 м/хв.

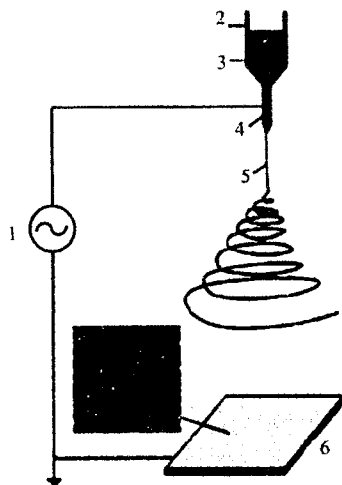


Рис. 10.34. Процес електроцентрифугування:

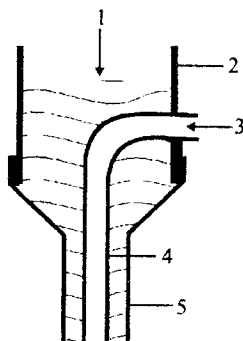
1 – високовольтне джерело напруги;

2 – фільтр; 3 – розчин полімеру; 4 – голка; 5 – струмінь; 6 – підкладка

Практично до будь-якого розчинного полімеру з достатньо великою молекулярною вагою застосовний метод електроцентрифугування. Хоча цей метод вперше був запропонований 1902 р., він надовго, аж до кінця минулого сторіччя, був забутий. Як і у звичайних процесах волоконцентрифугування, полімерний розчин проходить через фільтр під час електроцентрифугування. Для виштовхування полімерного розчину замість повітря чи механічних засобів тут використовується електрична напруга (рис. 10.34).

При досягненні критичної напруги електрзаряджені частинки долають сили поверхневого натягу рідини і витікають струменем з кінчика фільтри. На відміну від звичайного центрифугування, такий струмінь є стабільним лише біля кінчика фільтри. Поза цією зоною починають бути помітними

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
дестабілізуючі фактори. В міру того як заряджений струмінь прискорюється в
напрямку областей нижнього потенціалу, розчинник випаровується, але при
цьому закрученість полімерних ланцюгів перешкоджає струменеві розриватися,
що в результаті зумовлює волоконне утворення (рис. 10.34).



*Рис. 10.35. Схематичне зображення методу прямого електроцентрифування з використанням співвісних капілярів:
1, 3 – розчини двох полімерів; 2 – фільтр; 4 – капіляр; 5 – металева голка*

Нещодавно ця методика при-вернула увагу як простий і ефективний спосіб формування нано-локон. Нанодроти з нановолокон, сформованих зі спряжених полімерів, є цікавими об'єктами для вивчення руху заряду і люмінесцентних властивостей в 1-D системах. Такі об'єкти є також перспективними як конструкційні блоки в наноелектроніці. Для успішного електроцентрифування необхідно використовувати для приготування розчинів із заданою поведінкою і в'язкістю необхідні розчинники і полімерні системи. На жаль, лише декілька спряжених полімерів (наприклад, поліанілін і політеофен) є придатними для цього. Типовий пристрій електроцентрифування не вдається легко адаптувати для сполук з обмеженою розчинністю, таких як слабо розчинні спряжені полімери.

Для створення нанодротів, на основі слабо розчинних спряжених полімерів, з керованим діаметром і морфологією. Можуть бути використані два співвісних капіляри з сердечником для виготовлення волокон із

внутрішніми порожнинами шляхом прямого електроцентрифугування двох різних рідин (рис. 10.35). Регулювання концентрації спряжених структур і швидкості їх подачі забезпечує контрольоване отримання структури з керованою морфологією і діаметром спряжених полімерних волокон.

10.5. Зондові нанотехнології

Сканувальні тунельні, атомно-силові, сканувальні зондові мікроскопи можуть використовуватися не тільки для аналізу поверхні, але й для її модифікації, тобто для створення нових об'єктів на поверхні різних матеріалів, насамперед напівпровідників. Проведення операцій на поверхні наноб'єктів за допомогою зондів сканувально тунельного мікроскопа (СТМ) або атомно силового мікроскопа (АСМ) є новим видом технології, названої *зондовою нанотехнологією*. До зондових технологічних операцій належать: перенесення наночастинок по поверхні, різні механічні та електромеханічні дії на поверхню, створення локальних механічних деформацій, електричних і магнітних поляризаційних і термічних впливів. Розглянемо основні способи дії на поверхню атомно-силовим та сканувальним мікроскопами.

СТМ-нанотехнології. Сканувальним тунельним мікроскопом за рахунок захоплення і перенесення матеріалу голкою зонда кантилевера від одної точки на поверхні до іншої за заданою програмою можна міняти мікрорельєф поверхні. Також можна створювати нові наночастинки внаслідок переміщення і приєднання різних атомів і молекул між собою. Зондова нанотехнологія, очевидно, має велике майбутнє, оскільки дозволяє маніпулювати окремими атомами, молекулами, а також їх об'єднаннями (асоціаціями) – кластерами. Масоперенесення на рівні окремих атомів може бути організоване також дещо іншим методом. Для цього спочатку необхідні атоми довільним чином адсорбуються на підкладці, наприклад, з газової фази, а потім за наперед заданим планом голчастим електродом проводиться атомне збирання. За допомогою СТМ отримано зображення поверхні, на якій атоми ксенону

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
розміщувалися нерегулярно. В режимі взаємодії, вістря з вищим потенціалом наближається до вибраного для переміщення атома, далі під'єднує його і переносить у необхідне положення. Після зміни на протилежний потенціал вістря піднімають, і атом залишається у вибраному місці на поверхні. Описане перенесення триває приблизно година. Зрозуміло, що сьогодні ця операція є, скоріше, ілюстрацією широких можливостей СТМ у майбутньому для збирання унікальних наноелектронних схем на підкладках. Основні механізми впливу СТМ на поверхню твердих тіл розглянемо нижче.

Механічна дія на поверхню за допомогою СТМ можлива шляхом безпосереднього силового тиску або механічної дії дряпанням голкою. Для цього створюють програму в піксельному або векторному форматі з необхідним зображенням, а опісля задають програму керування п'єзосканером, яка забезпечує необхідний силовий тиск і рух голки в заданому напрямку. Якщо на поверхню напівпровідника нанести фоторезист або ще якусь плівку, то можна здійснювати нанолітографію. Однак під час механічної дії у разі достатньої твердості зразка відбувається швидке зношування або пошкодження голки.

При використанні струмових імпульсів між голкою та поверхнею у сканувальному тунельному мікроскопі за наявності напруги між голчастим електродом і підкладкою 5 В та зазорі між ними 0,5 нм виникають електричні поля приблизно 10^8 В/см, тому поверхня зразка під голкою може плавитися і випаровуватися. Однак перевагою такої обробки є локальність, принаймні в областях на поверхні підкладок з поперечником до 20 нм, при цьому низькі прикладені напруги, не іонізують молекули і атоми у зазорі між електродами. Такі поля приводять до виникнення струму електронної емісії до 10^8 А/см². Цей метод нагадує відомий метод електроіскрової обробки поверхні матеріалів. Однак у випадку СТМ забезпечується практично атомарне розділення.

СТМ методом можна проводити формування надтонких плівок шляхом імпульсної конденсації електроерозійної плазми. Цей метод забезпечує

створення суцільних надтонких плівок від 2 нм і вище за хорошої адгезії плівок під час конденсації на непідігріті підкладки внаслідок ефективного усунення сорбованих молекул перших шарів з потоку частинок з енергією до 30 еВ. При цьому забезпечується утворення плівок високої чистоти при високій відтворюваності товщини плівок при осадженні.

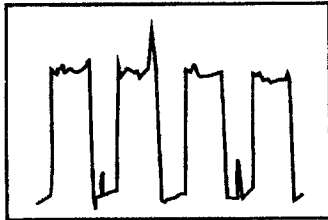
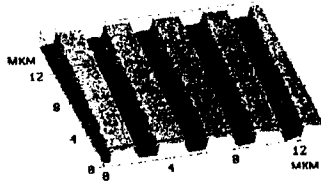


Рис. 10.36. АСМ зображення тестових смужок W (а) і профіль їхнього перерізу (б). Товщина плівки вольфраму 30 нм

Цим методом осаджують надтонкі плівки вольфраму і титану. Контроль товщини осаджених плівок можна здійснювати за допомогою АСМ вимірюванням висоти тестових смужок, сформованих із плівок металу прямою або оберненою літографією. Зображення надтонкої плівки наведено на рис. 10.36.

Формування надтонких плівок на основі W_2C можна здійснювати двома способами. Перший полягає в карбідизації плівки вольфраму під час термообробки у вакуумі в присутності вуглецю при температурі 600...900 °С. Друга методика полягає в послідовному осадженні шарів вольфраму і вуглецю в одному технологічному циклі напилення та подальшої термообробки у

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур вакуумі. Синтез плівок TiO_{2-x} здійснюється відпалом плівок титану в парі води у діапазоні 550...650 °С.

Кантилевери з покриттями на основі W_2C і TiO_{2-x} найбільше відповідають вимогам до конструктивних і фізичних параметрів провідних кантилеверів і ефективно використовуються в сканувальній зондовій мікроскопії, зокрема для проведення процесу локального зондового окислення напівпровідникових матеріалів і надтонких металевих плівок.

Створення поляризаційних ефектів. У разі сильного локального електричного поля в проміжку між електродами можлива помітна поляризація молекул середовища та їхня перебудова. Можливе також утворення провідних молекулярних містків з рідкої діелектричної фази, що знаходиться в міжелектродному проміжку, за рахунок диполь-дипольної взаємодії молекул основної речовини та легуючих домішок.

Отже, основними факторами, що керують процесами нанотехнології, є: локальні сильні електричні поля; надвеликі густини струмів – до 10^9 А/см²; надвеликі локальні потоки джоулевого тепла.

Обробка поверхні в атмосферних умовах. В газах і рідинах при атмосферному та дещо вищому тисках можна одержати результати, що не поступаються за багатьма параметрами, досягнутими у високому вакуумі. Для цього необхідно підібрати технологічні носії (гази і рідини) надвисокої частоти. Слід мати на увазі також, що час виконання конкретних технологічних операцій не повинен перевищувати час адсорбції на пластинах домішки з навколишнього середовища. В іншому випадку на поверхні виникає шар адсорбованої домішки, що призводить до необоротного забруднення атомарно чистої поверхні. Зазначимо, що перебування пластин у вакуумі $p \approx 10^{-5} \dots 10^{-4}$ Па не гарантує необхідної чистоти поверхні.

В об'ємі високовакуумної камери під тиском 10^{-8} Па концентрація залишкових газів дуже низька. При цьому час адсорбції газу на поверхні значно

зростає. Проведення процесів у надвисокому вакуумі забезпечує необхідну чистоту поверхні пластин на час, необхідний для роботи з ними. Слід зазначити, що проведення зондових технологічних процесів в умовах надвисокого вакууму є дорогим, трудомістким і досить тривалим процесом. Тому з економічної точки зору вигідно використовувати захисну атмосферу інертних газів (неон, гелій тощо) замість надвисокого вакууму. Заповнення робочої камери інертними газами при підвищеному тиску дає змогу “закрити” поверхню підкладки, яка обробляється, від активних газових домішок типу кисню, вуглекислого газу та ін., з якими поверхня може вступати в хімічну реакцію. Водночас вирішальне значення має чистота цих інертних газів, оскільки присутність у них летких домішок власне і впливатиме на чистоту поверхні пластин. Розрахунки та результати експериментальних досліджень показують, що атоми нейтральних газів миттєво та рівномірно вкривають усю поверхню пластини. Тому захисна надлишкова атмосфера інертного газу повністю задовольняє умови необхідної чистоти поверхні пластини.

Очищення поверхні та голчастого електрода від адсорбату в місці локальної обробки пластини можна здійснювати за допомогою імпульсного променевого відпалу, локального нагрівання або електричного поля. Промивання технологічним газом високої чистоти об’єму мікроскопа разом з десорбцією полем і локальним нагріванням дає змогу очистити поверхні електродів від небажаних домішок і покрити їх адсорбатом інертного газу. Отже, за допомогою нанотехнології в газових середовищах можна здійснити ряд процесів, значно дешевших і продуктивніших, ніж у надвисокому вакуумі.

СТМ-нанотехнологія дає змогу формувати рельєф підкладки з атомною точністю, міняти електрофізичні параметри і хімічний склад у різних точках поверхні.

Автоемісійне розтілення металів - процес автоемісійного (холодного або польового) випаровування та осадження матеріалу зонда на поверхню твердого тіла. Основною умовою досягнення напруженостей електричних полів,

достатніх для холодної емісії іонів, є зменшення радіуса вістря голчастого електрода, а для одержання високого нанометрового розділення під час розпилення слід максимально наближати голчастий електрод до підкладки в потрібній точці.

Швидкість осадження шлівок регулюється зміною величини потенціалу на голчастому зонді. Залежно від знака потенціалу, на підкладці, можливе осадження на поверхню або зняття атома з поверхні матеріалу. Щоб нанести на поверхню атом, що є на вістрі зонда, достатньо подати імпульс поля, що перевищує критичне значення, тривалістю 10^{-8} с. Для відтворюваного процесу перенесення окремих атомів із зонда на підкладку або поатомного їх усунення необхідні висока геометрична досконалість зондів, високоточна електроніка та чистота поверхні підкладки.

Автоемісійне розпилення можна використовувати для безмаскового формування провідних доріжок субмікронних розмірів, створення кластерів різних речовин або ямок на поверхні пластини, що обробляється.

АСМ-нанотехнології. Атомно-силовий мікроскоп має не менше можливостей для модифікації поверхні, ніж СТМ. Розглянемо основні способи АСМ-технології.

Механічна обробка поверхні. Цей спосіб полягає в керованому програмою продряпуванні твердим кантилевером м'якшої поверхні підкладки. Притискаючи з необхідним зусиллям кантилевер до підкладки та керуючи його латеральним рухом звичайними методами сканування, можна одержати літографію з нанометровим розділенням. При цьому глибина "продряпування" визначається програмою. Тут використовується принцип фрезерування.

АСМ технології використовують векторну і растрову нанолітографію. У разі векторної літографії обробляються окремі точки або певні лінії.

У випадку *растрової літографії* це робиться вже для певного шаблону. Перевага векторної літографії – висока швидкість, водночас існує недолік –

прикладена сила однакова в кожній точці. Растрова літографія повільніша, але дозволяє міняти зусилля згідно з програмою.

Переваги використання такого фрезерування в літографії – це точність і рівномірність, безруйнівне відкривання шару порівняно з електронним або іонним променем. Важлива також відсутність додаткових операцій обробки типу травлення підкладки.

Атомно-силовий мікроскоп дає змогу проводити пряму механічну обробку поверхні кантилеверами в двох режимах: статичному і динамічному.

У випадку *статичної літографії* гравіюванням АСМ використовується в контактному режимі, коли існує постійний контакт кантилевера з поверхнею підкладки або нанесеним на неї технологічним шаром. Недолік статичного режиму – це можливість кручення кантилевера і утворення обірваних країв борозни.

Під час *динамічної літографії* гравіюванням поверхня змінюється зондом з голкою, яка коливається, в напівконтактному режимі. У цьому методі відсутні проблеми, пов'язані з крученням кантилевера та наявністю нерівностей вздовж борозни. Він дає змогу одночасно і обробляти, і відображати вже змінену поверхню.

Динамічна літографія фрезеруванням може виконуватися або у векторному режимі сканування, або методом сканування зображення образу. У векторному способі сканування програмне забезпечення має набір команд, здатних виписувати лінії довільної довжини і напрямку з певною швидкістю сканування й амплітудою коливання.

Електрохімічна літографія. За допомогою АСМ-літографії анодного окислення можна міняти не тільки геометрію поверхні зразків, але й локальні електрофізичні властивості. Прикладаючи напругу до провідного кантилевера, під голкою можна здійснювати електрохімічні процеси, наприклад, локальні процеси окислення металевго шару.

У вологій атмосфері поверхня зразка завжди вкрита тонкою плівкою адсорбованої води. Коли голка досить близька до поверхні, цей шар входить у контакт з кантилевером через водяний місток. Під дією певного електричного поля відбувається електрохімічна реакція на межі вода-поверхня. Якщо поверхня заряджена позитивно, а кантилевер – негативно, то вістря і поверхня взаємодіють електрохімічно як анод і катод відповідно. Окис буде рости в точці безпосередньо під голкою.

Для складної растрової літографії може використовуватися файл з рисунком. Яскравість рисунка на файлі може бути пропорційною до потенціалу, поданого на зонд. Відповідно, окис анода буде нарощуватися з різною товщиною, залежно від контрасту топографічного зображення.

Різноманітність методик, роздільна здатність, продуктивність АСМ-технологій значною мірою зумовлені досягненнями в області конструювання і технології виготовлення кантилеверів. Виникнення нових конструкцій кантилеверів викликане необхідністю вирішення різних проблем. В методі АСМ є два основні параметри: *просторове розділення і розділення за силою*. Просторове розділення визначається досконалістю вістря, а розділення за силою – цілим комплексом інших параметрів: пружними характеристиками матеріалу і конструкцією кантилеверів, технікою вимірювання відхилення кантилевера (оптичною або за допомогою п'єзокантилеверів), умовами роботи (температура, середовище, частота, яка вимірюється). З приведеного вище впливає, що кантилевер грає провідну роль у розвитку атомно-силової мікроскопії і нанотехнологій.

Нанолітографія. До найдоступніших методів створення наноструктур належать зондові методи нанолітографії, які стали інструментами локального модифікування і структурування матеріалів на нанометровому рівні. Набагато більших успіхів зондові методи набули в нанолітографії – створенні на поверхні різних наноструктур характерними розмірами в десятки нм (рис. 10.37.).

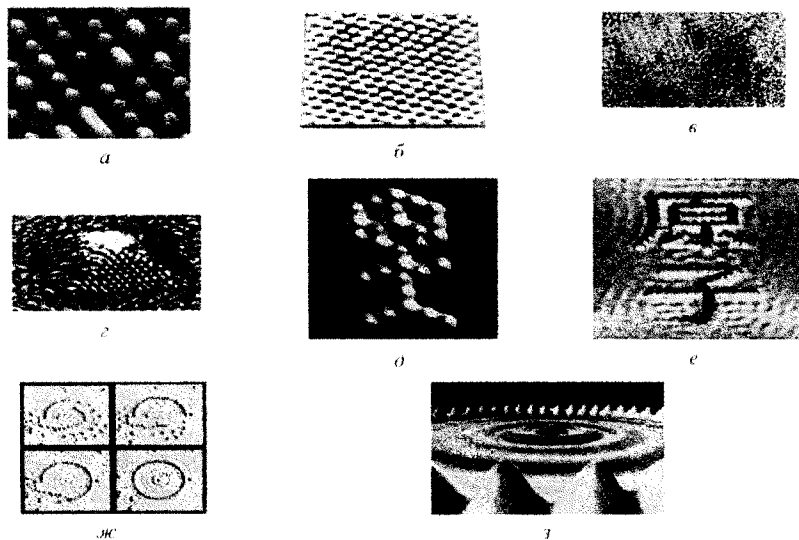


Рис. 10.37. Зображення різних об'єктів, отриманих методами сканувальної зондової мікроскопії:

атомно-силовий - рельєф CD-ROM (а), сканувальною тунельною мікроскопією – зображення поверхні графіту з роздільністю атомів (б), структура нанокристалічного нагадію (в), зображення квантової точки, утвореної самозбиранням атомів германієва піраміди (г). Атомний дизайн в сканувальному тунельному мікроскопі: д) – «плаваючий чоловічок», викладений молекулами монооксиду вуглецю, е – ієрогліфи, викладені атомами заліза на поверхні міді(111), ж - по-атомне збирання «квантового загоцу» для електронів із 48 атомів заліза на поверхні кремнію методом атомарного дизайну в SPМ, з – в збіраному «загоці» видно стоячі хвилі електронної густини захопленого пасткою електрона

Методи локального зондового впливу можна класифікувати за видом фізичного та хімічного впливу, що визначається середовищем між зондом і підкладкою.

Зондові мікроскопи переважно використовуються в атмосферних умовах або у вакуумі. В атмосферних умовах адсорбована на поверхні вода формує меніск між зондом і поверхнею, який відіграє важливу роль у зондових методах нанолітографії. В більшості методів локального зондового модифікування поверхні необхідно створити напруженість поля між зондом і підкладкою, достатню для активації фізико-хімічних процесів.

Сканувальну зондову мікроскопію можна використовувати як джерело

електронів для експонування електронорезистів. У цьому випадку використовують різні режими емісії електронів: режим постійного тунельного струму, безконтактний режим атомного силового мікроскопа з використанням електропровідного зонда тощо. Використовуючи в якості резисту, можна сформувати зображення з суб-100 нм розділенням. Товщина шівки резисту, необхідна для проведення експонування, переважно становить 35...100 нм. Експонування проводять у режимі сканування зондом з негативним зміщенням на ньому в кілька десятків вольт. Проявлення експонованої області здійснюють у стандартних розчинах; при цьому досягається розділення 50 нм.

До нових методів зондової нанолітографії належить так званий *метод зануреного пера*. Цей метод полягає в перенесенні молекул із зонда на підкладку шляхом дифузії частинок через меніск води, що з'єднує зонд і підкладку. На рис. 10.38. показано спрощену схему процесу.

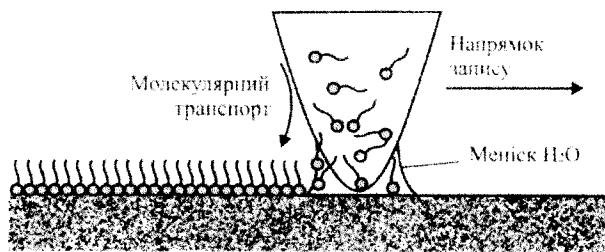


Рис. 10.38. Схема проведення зондової нанолітографії за допомогою "зануреного пера"

Молекули з необхідними хімічними властивостями наносять на вістря зонда зануренням у відповідний розбавлений розчин реагенту з подальшим випаровуванням розчинника (випаровування часто здійснюють у потоці дифторетану). Це дає змогу формувати лінії шириною до 12 нм на відстані 5 нм одна від одної. Серед матеріалів, нанесених за даною методикою, слід виділити провідні полімери, золото, дендримери, ДНК, органічні барвники, антитіла й алкантоїли. Алкантоїли використовували у вигляді моношару як маски для травлення золота та наступного наноструктурування поверхні кремнію.

Існують також інші методи формування нанометрових рисунків за допомогою зонда АСМ. Наприклад, можна механічно модифікувати поверхню в режимі постійного та імпульсного (ударного) тиску на неї, причому другий спосіб кращий, оскільки на нього менше впливає шорсткість поверхні.

Принципова схема механічної зондової літографії наведена на рис. 10.39. Для здійснення локального впливу в маскувальному покритті (наприклад, у плівці фоторезисту товщиною 5...6 нм) формують вікно. Для отримання таких тонких маскувальних плівок стандартний розчин резисту розбавляють у 10...50 разів і наносять на підкладку методом центрифугування.

Використовуючи цей підхід, можна, наприклад, сформувати канавки шириною 90 нм в епітаксійному шарі $GaAs$, що лежить на стоп-шарі з $Al_xGa_{1-x}As$, $x > 0.35$. Для цього використовують селективний травник на основі лимонної кислоти ($C_6H_8O_7:H_2O_2:H_2O=5:10:50$).

Механічно модифіковані структури можна використовувати як маски для вибухової літографії або для наступного локального електрохімічного осадження.

Значний прогрес досягнутий зараз у використанні комбінацій механічного і термічного впливу (термомеханічна літографія). Цей метод забезпечує формування суб-100 нм заглиблень у плівках полікарбонату за рахунок термомеханічного стимулювання фазового переходу полімер – скло. Створено багатозондовий картридж (рис. 10.40).

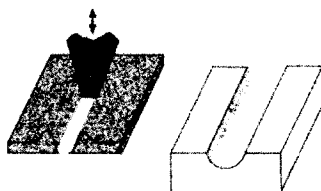


Рис. 10.39. Принципова схема проведення механічної зондової літографії



Рис. 10.40. Багатозондовий картридж (а) та окремий його елемент (б) для термомеханічної літографії, створений компанією ІВМ

Значна кількість мікроелектромеханічних елементів дає змогу значно підвищити швидкість запису і зчитування інформації. Розроблено численні методи перенесення атомів між зондом і підкладкою під дією електричного поля. Маніпулювання наночастинками, молекулами та окремими атомами вздовж поверхні підкладки можна здійснювати простим механічним зміщенням. Метали можна осаджувати в щілині між зондом і підкладкою в атмосфері металоорганічних сполук, молекули яких здатні дисоціювати під впливом електричного поля. Локальне електрохімічне розчинення та осадження можна здійснювати в електрохімічних зондових мікроскопах із суб-100 нм розділенням.

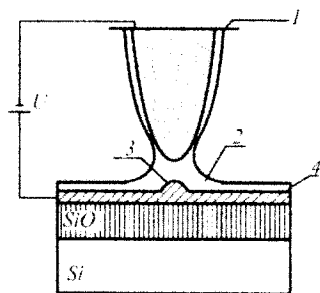


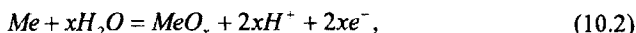
Рис. 10.41. Принципова схема електрохімічної комірки: 1 - провідне покриття; 2 - шар адсорбату; 3 - анодний оксид; 4 - півка металу, яка окислюється

Метод локального зондового окиснення найчастіше використовують в зондовій літографії. Він використовується як для локальної модифікації властивостей різних твердих матеріалів, так і для виготовлення активних елементів нанoeлектроніки. Суть методу пов'язана з протіканням електрохімічної реакції під провідним зондом на поверхні, здатній до окислення, після прикладання до неї позитивного зміщення щодо зонда (рис. 10.41).

Зондове окислення здебільшого проводять в атмосферних умовах без занурення в рідину. У вологій атмосфері, як ми уже згадували вище, на поверхні зонда і підкладки існує кілька моношарів адсорбованої вологи, які утворюють з'єднувальний меніск. Такого роду двохелектродну електрохімічну систему називають *нанокміркою*. Під дією електричного поля між зондом і провідною поверхнею, на підкладці утворюються нанометрові окислені ділянки. Окислювачем найчастіше служить атмосферна волога, адсорбована на поверхні. Розміри утворених окислених областей залежать як від електричних

режимів модифікації, так і від зовнішніх атмосферних умов. Вода, що витрачається на окислення, надходить у проміжок між зондом і поверхнею з повітря. Якщо прикладена між зондом і підкладкою різниця потенціалів U постійна, то основне падіння напруги відбувається в окислі, що росте. Локальний розподіл швидкості утворення оксиду визначається різницею потенціалів у кожній точці, що зумовлює залежність товщини оксиду від відстані між зондом і цією точкою на поверхні.

Процес анодного окислення елементарного металу можна описати рядом рівнянь. На металевому аноді можливе проходження таких двох реакцій:



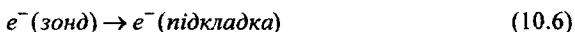
Одночасно на катоді може виділятися водень:



а в проміжку між зондом і підкладкою встановлюється рівновага



В умовах звичайної електролітичної комірки (напівбезкінечний об'єм електроліту) хід реакцій (10.2) і (10.3) призводить до локальної зміни pH поблизу анода. Проте в умовах зондового окислення катод і анод розміщені настільки близько, що іони H^+ і OH^- , утворені в результаті реакцій (10.2)–(10.4), рекомбінують миттєво за реакцією (10.5). Тому в зондовому окисленні можна знехтувати зміною pH у просторі біля електрода. Проте зондове окислення має ту особливість, що на початкових стадіях окислення суттєву роль можуть грати процеси тунельного переносу електронів із зонда в підкладку через природний оксид. Цей процес умовно можна зобразити такою схемою:



Слід зазначити, що схема (10.6) може переважати протягом усього процесу зондового впливу, якщо зонд і підкладка розділені вакуумом (або за відсутності адсорбованої води на поверхні). У цьому випадку в плівці може

відбуватися локальний розігрів, що супроводжується фазовими або структурними перетвореннями, а у випадку органічних адсорбатів – полімеризацією. Сумарний струм, що протікає в електрохімічній комірці, визначається сумою струмів складових процесів:

$$J = J_{ox} + J_{red} + J_1 + J_2,$$

де J_i – відповідно струми окислення, виділення кисню, електронного тунелювання та заряджання смностей.

Прикладена до комірки різниця потенціалів розподіляється між окремими елементами кола так:

$$U = \Delta\varphi_S + \Delta\varphi_{e_{ox}} + \Delta\varphi_{ox} + \Delta\varphi_{ox/H_2O} + \Delta\varphi_{H_2O} + \Delta\varphi_{H_2O/H^+} + \Delta\varphi_{H^+} + \Delta\varphi_{ep}. \quad (10.7)$$

де $\Delta\varphi_i$ – відповідно зміни потенціалу в об'ємі підкладки, на межі розділу підкладка/оксид, в об'ємі оксиду, на межі оксид/вода, в об'ємі води, на межі вода/зонд, в об'ємі зонда. Зі збільшенням товщини оксиду відбувається перерозподіл потенціалів за рахунок збільшення $\Delta\varphi_{ox}$ відповідно до залежності

$$\Delta\varphi_{ox}(t) = U - \sum_{i \neq ox} \Delta\varphi_i(t).$$

Ріст оксиду відбувається за трьома напрямками, що зумовлює необхідність урахування того, що $\Delta\varphi_{ox}(t) = f(x, t)$.

На процес зондового окислення суттєво впливає адсорбційно-десорбційний баланс на поверхні підкладки і зонда. Реакції (10.2)–(10.5) безпосередньо вказують на значне споживання молекул води під час електрохімічного процесу. Водночас у початковий момент на поверхні знаходиться всього кілька моношарів води, що недостатньо для формування кількох десятків моношарів оксиду навіть за умови екстремально низької вологості. В дійсності, надходження води в проміжок між зондом і підкладкою здійснюється під впливом електричного поля напруженістю \vec{E} , яка досягає величин приблизно ГВ/м і має орієнтуючий вплив на полярні молекули води

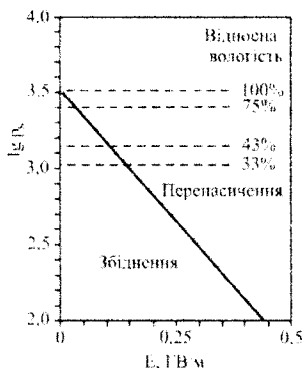


Рис. 10.42. Залежність тиску насиченої пари води від напруженості електричного поля

деякої порогової напруженості електричного поля. Це поле й забезпечує надходження необхідної для окислення води. На рис. 10.42 наведено залежність тиску насиченої пари води від напруженості електричного поля. Для заданої відносної вологості може спостерігатися пересичення парової фази щодо рідкої фази після перевищення деякої величини напруженості поля і, як наслідок, конденсація вологи. Наприклад, при відносній вологості 33% конденсація буде відбуватися при $E > 150$ МВ/м. Відносна вологість суттєво впливає не тільки на величину порогової напруженості поля, але й на латеральні розміри сформованих оксидних областей. Це пояснюється залежністю форми меніска води, що з'єднує зонд і підкладку, як від товщини шару адсорбованої води, так і від відстані між зондом і підкладкою. Природа цієї залежності ілюструється геометричною моделлю, наведеною на рис. 10.43.

вздовж \vec{E} . Це призводить до локального зниження тиску насиченої пари води p_s згідно з рівнянням

$$\mu_{H_2O}(l) - N_d E m \cos \alpha = \mu_{H_2O}^0(g) + RT \ln p_s, \quad (10.8)$$

де $\mu_{H_2O}(l)$ і $\mu_{H_2O}^0(g)$ – хімічні потенціали рідкої та водяної пари за відсутності електричного поля; m – дипольний момент молекул води; α – кут між нормаллю до поверхні та лінією, що з'єднує дану точку поверхні з вістрям зонда.

Рівняння (10.8) передбачає можливість пересичення парової фази після досягнення

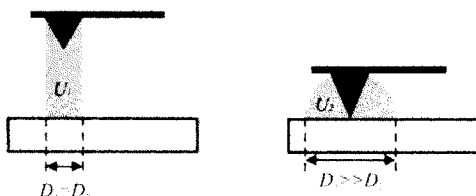


Рис. 10.43. Схематичне зображення положень точки зонда відносно поверхні підкладки D_1 , D_2 – діаметри меніска води і зонда відповідно

Видно, що одним із шляхів зменшення ширини ліній, сформованих у результаті окислення, є збільшення відстані між зондом і підкладкою. Максимально можливе підняття зонда над поверхнею слід визначати за величиною силового гістерезису, експериментально встановленої для вибраних матеріалів, та зовнішніх умов.

Згідно з кінетикою анодного окислення, товщина утвореного оксиду залежить від прикладеного потенціалу та тривалості процесу. Практично можна виміряти не товщину окислу, а зміну висоти виступу відносно рівня неокисленої поверхні. Тому необхідно розрізняти товщину оксиду h_{ox} , який формується, і зміну висоти Δh_{ox} , яка вимірюється. Товщину утвореного в результаті анодної поляризації оксиду можна розрахувати на основі закону Фарадея:

$$h_{ox}(t) = \frac{\eta \chi}{S} \int_0^t J(t) dt = \frac{\eta Q A_{ox}}{S \rho_{ox} z F},$$

де A_{ox} – молярна маса утвореної речовини; ρ_{ox} – її питома густина; S – площа окисленої поверхні; F – стала Фарадея; Q – сумарний заряд, витрачений на окислення; $J(t)$ – миттєве значення сили струму в колі; χ – електрохімічний еквівалент; η – вихід за струмом; z – кількість електронів, необхідних для протікання реакції окислення.

Оскільки стимульоване зондове окислення проводять переважно в режимі постійної напруги, для визначення товщини необхідно знати закон зміни струму під час росту оксиду. Для розв'язання цієї задачі необхідно привести рівняння (10.7) до вигляду

$$U = \Delta \varphi_0 + \Delta \varphi_{ox}, \quad (10.9)$$

де $\Delta \varphi_0$ містить всі зміни потенціалу в електрохімічному колі, за винятком зміни потенціалу в самому оксиді. Ця величина в першому наближенні характеризує омичне падіння напруги в електричному колі без урахування опору оксиду. Вона також може включати в себе падіння напруги в природному оксиді,

присутньому на реальній поверхні. Таке падіння напруги в оксиді, що росте, зв'язане з товщиною оксиду і напруженістю електричного поля співвідношенням

$$\Delta\varphi_{ox}(t) = Eh_{ox}(t).$$

Якщо знехтувати зміною напруженості електричного поля в оксиді із зміною густини струму в ньому і не враховувати зміни опору підкладки під час утворення оксиду, то зміну параметрів анодування в часі можна записати у вигляді:

$$U = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_{ox}(t) = \Delta\varphi_0 + J(t)R_c + \frac{E\chi}{S} \int_0^t J(t)dt. \quad (10.10)$$

Розв'язок рівняння (10.10) за умови, що в момент часу $t=0$ напруга надає тільки на опір електрохімічного кола, має вигляд

$$J(t) = \frac{U - \Delta\varphi_0}{R_c} \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right). \quad (10.11)$$

Підстановка (10.11) в (10.9) дає рівняння для залежності товщини оксиду від часу потенціостатичного анодування:

$$h_{ox}(t) = \frac{U - \Delta\varphi_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right) \right],$$

а для вимірюваної зміни товщини плівки:

$$\Delta h_{ox}(t) = \frac{k-1}{k} \frac{U - \Delta\varphi_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right) \right],$$

де k – коефіцієнт, який визначає зміну положення зовнішньої поверхні плівки, що росте, відносно вихідної поверхні металу і визначається співвідношенням

$$h_{ox} = \frac{\rho_{Me} A_{ox}}{\rho_{ox} A_{Me}} h_{Me} = kh_{Me},$$

де ρ_{Me} , A_{Me} – питома густина і молярна маса металу відповідно.

Наведені формули кінетики росту анодного оксиду забезпечують відповідність опису між теоретичними оцінками та експериментальними результатами для масивних зразків. У випадку тонких плівок металу

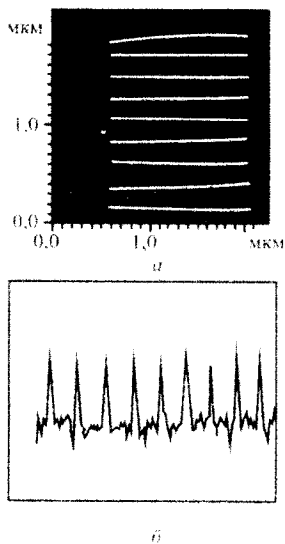


Рис. 10.44. АСМ зображення поверхні GaAs після її локального зондового окислення. $U = -8В$, $t = 16$ мс (а): профіль перерізу поверхні поперек окисних смужок (б)

припущення про незмінність опору кола справедливе тільки для досить короткочасного впливу струму, коли зміною опору плівки металу можна знехтувати. В загальному випадку цю задачу можна розв'язати числовими методами.

Локальне зондове окислення напівпровідників і надтонких металевих плівок. На рис. 10.44 показано АСМ-зображення ділянки поверхні підкладки GaAs після здійснення на ній процесу локального зондового окислення на повітрі з використанням сканувального зондового мікроскопа.

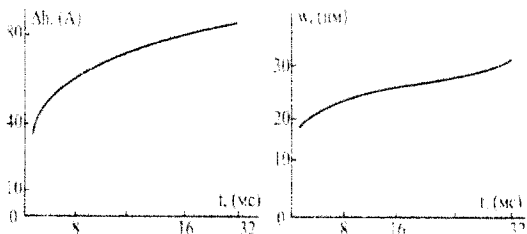


Рис. 10.45. Залежність висоти (а) і ширини (б) смужки анодного оксиду GaAs від тривалості імпульсу напруги, рівної 8 В

На рис. 10.45, а, б наведені залежності висоти і ширини смужок оксиду від тривалості зондового окислення при фіксованій величині імпульсної напруги. Кінетика процесу зондового окислення має дві складові. В перші кілька мілісекунд швидкість росту оксиду значна і відносно постійна, а надалі його приріст відбувається також з відносно постійною швидкістю, однак значно

меншою. Ширина смужок оксиду з підвищенням тривалості імпульсів напруги монотонно зростає.

На рис. 10.46 показано типову топологію поверхні плівки титану, нанесену після локального зондового окислення за заданим рисунком. На рис. 10.47 наведено залежності висоти оксидних виступів (висоти сходинки між окисною смужкою та вихідною

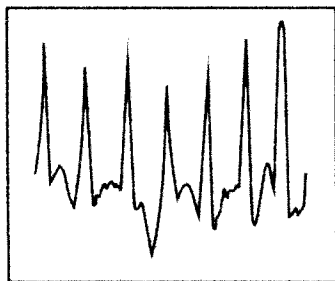
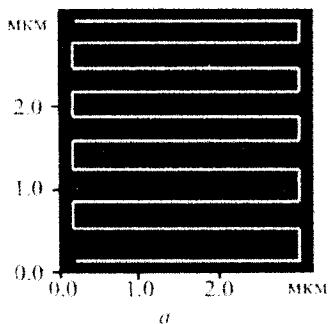


Рис. 10.46. АСМ зображення поверхні плівки титану після її локального зондового окислення. $U=8\text{В}$. $t=6\text{мс}$ (а); профіль перерізу поверхні поперек оксидних смужок (б)

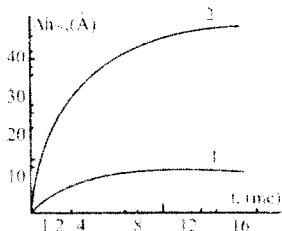


Рис. 10.47. Залежність висоти утвореного оксидного виступу від тривалості імпульсу напруги, рівного 10В для товщини титанової плівки 1–2 нм. 2 – 1 нм

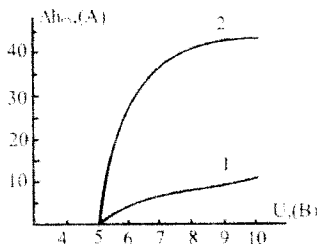


Рис. 10.48. Залежність висоти утвореного оксидного виступу від величини прикладеної до зонда імпульсної напруги тривалістю 16мс , товщина титанової плівки 1–2 нм. 2 – 1 нм

поверхнею плівки титану) у плівках титану різної товщини від тривалості процесу зондового окислення (різниця потенціалів 10В). На тоншій плівці металу оксид формується значно повільніше.

Залежність висоти утвореного виступу від величини прикладеної до зонда імпульсної напруги показано на рис. 10.48.

Підвищити швидкість окислення можна збільшенням прикладеної

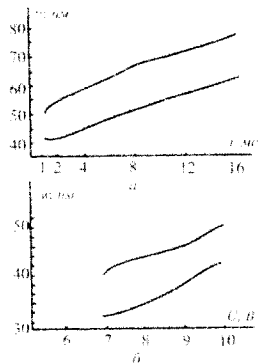


Рис. 10.49. Залежності ширини окисних смужок від тривалості імпульсів напруги при 10 В (а); від величини імпульсів напруги тривалістю 3 нс (б)

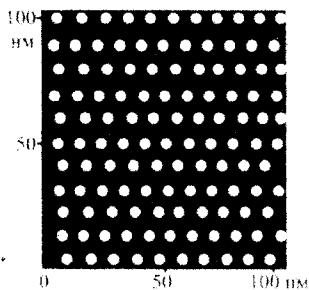


Рис. 10.50 АСМ-зображення поверхні надтонкої плівки титану після її локального зондового окислення



Рис. 10.51 Оксидні острівці, сформовані зондовим окисленням кремнію в режимі постійної (а) і змінної (б) полярності імпульсів струму

напруги і зниженням послідовного опору електричного кола за рахунок збільшення товщини плівки та зниження питомого опору адсорбованого розчину окислювача. Однак підвищення провідності електроліту неминуче спричиняє зниження роздільної здатності, оскільки окислення може відбуватися досить далеко від вістря зонда, що неминуче веде до збільшення ширини лінії. Збільшення товщини плівки металу обмежене, максимально можливою напругою, поданою на зонд для конкретного сканувального зондового мікроскопа. Крім цього, для будь-якої товщини плівки процес наскрізного окислення значно вповільнюється в міру витрати металу під час утворення оксиду. Ширина сформованих оксидних смужок (w) під час локального зондового окислення надтонких металевих плівок залежить від тривалості та величини імпульсів напруги (рис. 10.49).

Режими процесу локального зондового окислення залежать від шорсткості оброблюваної поверхні. Отримання морфологічного контрасту на гладкішій поверхні вимагає меншого часу окислення.

Підвищенню роздільної здатності

локального зондового окислення тонких металевих плівок сприяє зниження загального опору системи, оптимізація параметрів імпульсу прикладеної напруги і задання необхідної відносної вологості довкілля. Використовуючи оптимальні режими локального зондового окислення надтонких плівок титану, можна одержати локальні оксидні області оксиду титану надмалих розмірів. На рис. 10.50 наведено АСМ- зображення поверхні надтонкої плівки титану після її локального зондового окислення. Як видно з рисунка, локальні оксидні області мають лінійний розмір величиною 3 нм.

Для підвищення роздільної здатності методу локального зондового окислення можна використовувати імпульси напруги, поданої на кантилевер, з протилежною полярністю. Пояснюється це тим, що склад анодних оксидів змінюється за товщиною плівки. Як правило, поблизу межі розділу метал/оксид плівка збагачена металом, а зовнішня межа – киснем або гідроксильними групами. Електричне поле, що виникає при цьому, зменшує загальну напруженість поля в оксиді, зменшуючи максимально можливу товщину плівки. В зв'язку з цим використання імпульсів протилежної полярності дає змогу підвищити ефективність зондового окислення. На рис. 10.51 показано оксидні острівці, сформовані зондовим окисленням в імпульсному режимі з постійною та змінною полярністю сигналу.

Кінетику процесу окислення визначають властивості матеріалу, який окиснюється, такі як питомий опір металу або напівпровідника, співвідношення питомих густин металу і оксиду, напруженість електричного поля в оксиді, що росте, і вихід за струмом реакції окислення.

Метод формування діелектричної плівки, модульованої за товщиною. За допомогою локального зондового окислення можна створити діелектричну плівку, модульовану за товщиною, яку можна використовувати як маску для методу іонного легування дифузійних областей зі складним профілем розподілу домішки, під час створення елементів наноелектроніки тощо.

Процес зондового окислення дає змогу створювати локальну діелектричну маску однакової товщини на всій її площі. При цьому для її формування голкою кантилевера сканують ділянку поверхні і в кожній точці растра, що попадає в область топології майбутньої маски, на голку кантилевера подають одні й ті самі імпульси напруги (фіксовані величина напруги і тривалість імпульсу напруги). Міняючи параметри імпульсів напруги в різних точках растра, отримують діелектричну маску з різною товщиною на різних ділянках. Зазначимо, що такий підхід дає змогу створювати діелектричну маску як з дискретною, так і з неперервною зміною товщини в різних її частинах. Модуляція товщини маски в цьому разі визначається заданою функцією зміни параметрів імпульсу напруги в різних точках растра. На основі процесу локального зондового окислення можливе створення надтонкої діелектричної плівки, модульованої за товщиною зміни параметрів імпульсу напруги під час сканування поверхні, яка окислюється, за заданим рисунком.

Локальне зондове окислення для створення наноструктур та елементів наноелектроніки. Сформовані зондовим окисленням оксиди можуть використовуватися в якості маски для наступного локального розчинення поверхні. Відомий спосіб створення кремнієвих наноструктур шляхом локального розчинення в тетраметиламонійгидроксиді (25%-ний водний розчин) через нанометрову маску анодного SiO_2 . Вибір тетраметиламонійгидроксида в якості травника зумовлений високою селективністю (2000:1) усунення кремнію відносно його оксиду.

На основі методу зондового окислення реалізована технологія формування впорядкованих масивів біологічних об'єктів. Можлива іммобілізація протеїнів на поверхні локально окислених областей або в проміжках між ними (рис. 10.52).

Для виготовлення таких структур використовують очищену кремнієву пластину, на якій здійснюють гідрофілізацію поверхні Si в перекисно-

аміачному розчині ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$) при температурі 80°C протягом 15 хвилин.

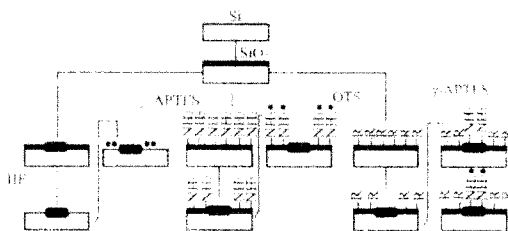


Рис. 10.52. Схема маршруту висотворення масивів протейних молекул на поверхні Si, що зазнає зондового окиснення

В результаті на поверхні утворюється тонка плівка двооксиду кремнію завтовшки 0,6 нм. Гідрофілізація забезпечує рівномірний розподіл шару адсорбованої води на поверхні. Далі, використовуючи скануюче зондове окиснення, можна різними методами виготовити локальні протейнофільні та протейнофобні ділянки нанометрових розмірів.

В одному з варіантів використовували протейнофобність гідрофільної поверхні SiO_2 . Для цього після формування за допомогою скануючого зондового окиснення оксидних областей висотою 1...4 нм при $AV=8...18$ В структури хімічно травилася в 1% водному розчині HF протягом 15 с. При цьому цей час строго контролювався. В результаті тонкий оксид, сформований на першій стадії процесу, розчинявся, а товщі локальні окислені області зберігалися на поверхні. Після витримання структур в 21,1 мкМ розчині феритину протягом 30...60 хвилин молекули протейну міцно закріплювалися на неокислених ділянках поверхні.

За допомогою зондового окиснення можна формувати наноструктури будь-якої розмірності – $0D$, $1D$ і $2D$ (рис. 10.53).

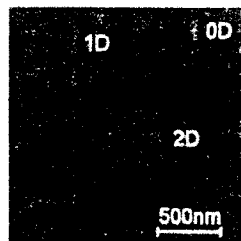


Рис. 10.53. Типи наноструктур, створених за допомогою зондового окиснення

Перший квантовий прилад – діод на основі метал-окисел-метал структури з товщиною ізолятора 18 нм – був сконструйований та виготовлений 1994 р. На рис. 10.54 показана структура метал-окисел-метал-діода та його вольт-амперна характеристика. Створено одноелектронний транзистор на основі структур Nb/NbO . За допомогою оптичної літографії на поверхні SiO_2 формується рисунок у тонкій ніобієвій плівці (рис. 10.55, а). Потім за допомогою техніки локального зондового окислення окислюють металеву плівку, формуючи тунельно-прозорі бар'єри завтовшки 10..20 нм (рис. 10.55, б).

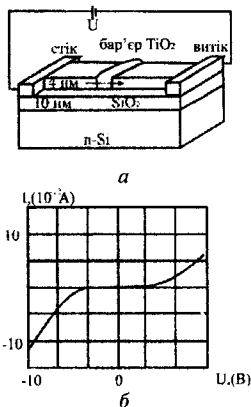


Рис. 10.54. Структура діода на основі метал-окисел-метал (а) та його ВАХ, виміряна при 77 К (б)

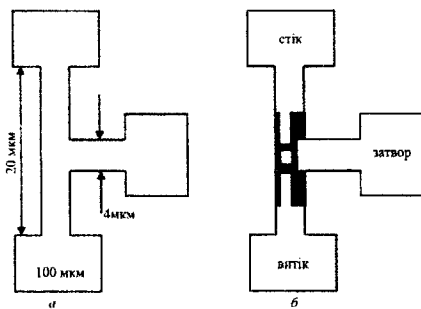


Рис. 10.55. Топологічний рисунок в тонкій плівці Nb, нанесеній на SiO_2/Si -нідкладку(а) і топологія одноелектронного транзистора з двома тунельними переходами (б)

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 10

1. Суть метода термічного випаровування у вакуумі.
2. Основні технологічні параметри вакуумного осадження.
3. Основні елементи установки вакуумного осадження.

4. Методи нагріву матеріалу при вакуумному напиленні.
5. Переваги та недоліки лазерного, електронно-променевого нагріву матеріалу при вакуумному осадженні.
6. Суть методу напилення в схрещених системах електромагнітного розпилення.
7. Комірка Пеннінга для процесу розпилення.
8. Молекулярно-пошарове осадження тонких плівок органічного матеріалу.
9. Розкажіть суть молекулярного конструктора Ленгмюра-Блоджетт.
10. Основні схеми перенесення моно шару на тверду підкладку.
11. Суть методу зонного лиття.
12. Метод центрифугування. Як він здійснюється? Основні технологічні параметри процесу.
13. Метод формування плівок за допомогою стаціонарного ножа.
14. Трафаретний друк отримання плівкових покриттів.
15. Струменевий друк формування плівок органічних матеріалів.
16. Метод тампографії для створення органічних плівок.
17. Метод пульверизації для отримання тонких плівок.
18. Електрохімічне осадження полімерних шарів.
19. Суть сканування тунельної мікроскопії для нанотехнології.
20. Суть атомно-силової мікроскопії.
21. Роль кантилевера в зондовій технології.
22. Принцип зондової нанолітографії.
23. Локальnezондове окислення напівпровідників і надтонких металевих плівок в нанотехнології.
24. Наведіть приклад застосування нанотехнології для створення елементів, пристроїв електронної техніки.

Розділ 11. ЕПТАКСІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ

11.1. Загальна характеристика методів епітаксії

У технології елементів, пристроїв наноелектроніки широко використовують процеси нанесення речовини на поверхню твердої фази-підкладки.

Методи нанесення речовини на поверхню твердої фази-підкладки за характером зовнішнього середовища або активної фази, з якої надходить речовина, що наростає на підкладку, можна розділити на газо-, рідинно- та твердофазні. Газоподібна фаза може існувати у вигляді пучків частинок (молекулярних, іонних і плазмових), у пароподібному стані або може являти собою парогазову суміш, коли один з компонентів суміші в газоподібному, а другий – у пароподібному стані.

Залежно від характеру фізико-хімічної взаємодії зовнішнього газоподібного середовища з поверхню твердої фази-підкладки методи нанесення можна розділити на *фізичні та хімічні* (рис. 11.1).

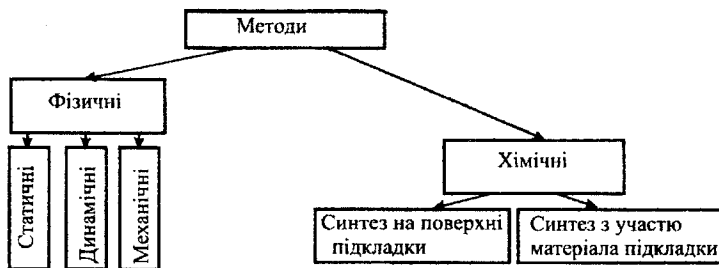


Рис. 11.1. Класифікація методів нанесення речовини

Фізичні методи ґрунтуються на простій конденсації, коли перенесення речовини від джерела до підкладки відбувається без проміжних реакцій. Вона може здійснюватися з використанням динамічних (пучки матеріальних частинок), статичних (на основі простої сублимації) та механічних методів. Залежно від кінетичної енергії потоку матеріальних частинок, в основу

динамічних методів покладено конденсацію з молекулярних, іонних та плазмових пучків. Обов'язковою умовою перебігу процесів простої сублімації є високий тиск насиченої пари речовини, яка переноситься, та відсутність дисоціації, якщо відбувається перенесення хімічної сполуки. Ці процеси, як правило, протікають за підвищених температур і тисків всередині реакційного об'єму. У механічних методах для нанесення речовини використовується товстоплівкова технологія, пульверизація тощо.

Хімічні методи ґрунтуються на створенні плівки за рахунок хімічних реакцій, коли формування нової фази відбувається або в зовнішньому середовищі, або на поверхні підкладки. На їх основі базуються *газофазні методи*.

Ці методи базуються на основі: дисоціації, диспропорціонування, відновлення речовини, яка росте, з сполук, або синтезу без участі або за участю матеріалу підкладки.

Створення плівок з *рідкої фази* речовини залежить від складу та фізико-хімічної природи рідкої фази, а також механізму наростання. Плівкові покриття можна поводити з розплавів елементів та їхніх сплавів, водних та інших розчинів, водних електролітів та сольових розплавів з прикладанням електричного струму, сольових розплавів.

Для характеристики загального процесу взаємодії на поверхні твердого тіла використовується термін *топотаксія* зростання, яке можна розділити на процеси наростання, що відбуваються на поверхні підкладки, і процеси виділення, які відбуваються в глибині кристалічної або склоподібної матриці.

Топотаксія (від грецького *topos* – місце, *taxis* – впорядковане розміщення) – процес орієнтованого зростання.

Всі процеси зростання кристалічних та аморфних речовин ділять на два основні класи – орієнтоване та неорієнтоване (рис. 11.2). До процесів орієнтованого зростання – топотаксії – належить орієнтоване наростання – *епітаксія* та орієнтоване усунення – *ендотаксія*.



Рис. 11.2. Класифікація процесів зростання

Епітаксія (від грецького ері – на, і taxis – впорядковане розміщення) – орієнтоване нарощування, в результаті якого утворена нова фаза закономірно продовжує кристалічну ґратку існуючої фази-підкладки з утворенням перехідного епітаксійного шару, який сприяє когерентному зростанню двох ґраток за площинами та напрямками з подібною щільністю пакування атомів; через поверхневий епітаксійний шар передається основна інформація про кристалічну структуру підкладки в фазу, що наростає.

Епітаксія визначається умовами спряження кристалічних ґраток наростаючого кристала та підкладки, причому істотне значення має їхня структурно-геометрична відповідність. Найлегше спряження речовин, що кристалізуються в однакових або близьких структурних типах, однак епітаксія можлива також і для структур, що відрізняються одна від одної.

Описуючи епітаксію, вказують площини на зростання та напрямки в них. Наприклад, $[112] (111) Si \parallel [1100] (0001) A_2O_3$ означає, що грань (111) кристалу Si з ґраткою типу алмазу наростає паралельно до грані (0001) кристалу A_2O_3 , причому кристалографічний напрямок [112] у наростаючому кристалі паралельний до напрямку [1100] підкладки.

Під час епітаксії не обов'язково повинен утворюватися суцільний монокристалічний шар. Можливим є також виникнення окремих кристалічних

утворень правильної форми, строго орієнтованих у певний спосіб щодо кристалографічної площини, яка виходить на поверхню підкладки.

Проводити епітаксію найпростіше, коли різниця параметрів обох ґраток не перевищує 10%. Якщо розходження більші, спрягаються найщільніше упаковані площини та напрямки. При цьому частина площин однієї з ґраток не має продовження в іншій; краї таких обірваних площин утворюють так звані дислокації невідповідності, які зазвичай утворюють сітку. Густина дислокацій у сітці тим більша, чим більша різниця параметрів ґраток, які спрягаються.

Змінюючи параметр однієї з ґраток (додаванням домішки), можна керувати кількістю дислокацій в нарощуваному епітаксійному шарі.

Епітаксія відбувається так, щоб сумарна енергія межі, що складається з ділянок: підкладка – кристал, кристал – маточне середовище і підкладка – середовище, була мінімальною. У речовин з близькими структурами та параметрами (наприклад, Au на Ag) утворення межі спряження енергетично не вигідне і наростаючий шар точно повторює структуру підкладки (*псевдоморфізм*). Зі збільшенням товщини пружно напруженої псевдоморфної плівки нагромаджена в ній енергія зростає, і, у разі перевищення товщиною критичного значення (для Au на Ag це 600 \AA), наростає плівка з власною структурою.

Крім структурно-геометричної відповідності, спряження певної пари речовин під час епітаксії залежить від температури процесу, ступеня пересичення (переохолодження) речовини, яка кристалізується в середовищі, від досконалості підкладки, чистоти її поверхні та інших умов кристалізації. Для різних речовин та умов існує так звана епітаксійна температура, нижче від якої наростає тільки неорієнтована плівка.

Процес епітаксії переважно починається з виникнення на підкладці окремих кристаликів, які зростаються, утворюючи суцільну плівку. На одній підкладці можливі різні типи наростання, наприклад, $[100] (100) Au \parallel [100]$

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
(100) $NaCl$ і [110] (111) Au || [110] (100) $NaCl$. Спостерігалась також епітаксія на підкладці, покритій тонкою плівкою (кілька сотень Å) C, O, O_2 т.ін., що можна пояснити реальною структурою кристала підкладки, яка впливає на проміжний шар. Можлива епітаксія на аморфній підкладці, на якій створено кристалографічно симетричний мікрорельєф.

Епітаксія широко використовується в технології мікроелектроніки (транзистори, інтегральні схеми, світлодіоди тощо), у квантовій електроніці (багат шарові напівпровідникові гетероструктури, інжекційні лазери), у пристроях інтегральної оптики, в обчислювальній техніці (елементи пам'яті з циліндричними магнітними доменами), у вигляді плівок і багат шарових структур епітаксійних шарів (ЕШ) бінарних напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V, A^{II}B^{VI}, A^{IV}B^{VI}$, гранатів ортоферитів та інших матеріалів.

Перехідний епітаксійний шар є проміжною областю між двома фазами, які зрощуються, хімічний склад і структура якої визначаються характером фізико-хімічної взаємодії в системі, на основі діаграми її фазової рівноваги. В цьому шарі починається та закінчується власне епітаксія.

Епітаксію розділяють на три види: *авто-, гетеро- та хомоепітаксію*.

Автоепітаксія (від грецького autos – само) – орієнтоване нарощування кристалічної речовини, гомотипної за структурою, мало відмінної за хімічним і кристалічним складом від матеріалу підкладки, тобто утворення *автоепітаксійного шару* (АЕШ).

Гетероепітаксія (від грецького hetero – інший) – орієнтоване нарощування речовини, що відрізняється за хімічним складом матеріалу підкладки, під час якого відбувається кристалохімічна взаємодія речовин, що зростаються, з утворенням поверхневого епітаксійного шару відповідно до характеру фізико-хімічної взаємодії, тобто діаграми стану. Під час нарощування гетероепітаксійних шарів напівпровідників у зоні поверхневого епітаксійного шару формується гетерогенний електронний перехід, здатний виконувати певні функції як основа активних елементів електронної техніки.

Процес гетероепітаксії можливий для елементів і складних речовин, які не утворюють між собою хімічних сполук.

Хемоепітаксія – орієнтоване нарощування, в результаті якого утворення нової фази – *хемоепітаксійного шару* – відбувається внаслідок хімічної взаємодії (реакційної дифузії) матеріалу підкладки з матеріалом, що надходить із зовнішнього середовища. Одержана сполука відрізняється за хімічним складом як від матеріалу підкладки, так і від матеріалу, який надходить із зовнішнього середовища на її поверхню. Утворена фаза закономірно продовжує кристалічну ґратку підкладки, а її протяжність визначається низкою зовнішніх та внутрішніх факторів – швидкістю реакційної дифузії, швидкістю надходження речовини із зовнішнього середовища, зміною температури процесу тощо. Як правило, товщина хемоепітаксійного шару незначна. У деяких випадках під час нарощування хемо-епітаксійного шару (наприклад, на кремній) може утворитися гетероперехід або невипрямний контакт.

Епітаксійний шар, сформований на поверхні монокристалічної підкладки методами авто-, гетеро-, або хеміепітаксії, має міцний кристалохімічний зв'язок із підкладкою і не може бути відділений від неї без руйнування шару або поверхні підкладки.

Ендотаксія – орієнтоване виділення нової фази в середині кристалічної ґратки існуючої фази (матриці), що відбувається в результаті перенасичення останньої атомами відповідної речовини, які дифундують від поверхні вглиб, або внаслідок розпаду отриманого іншим способом (іонною імплантацією) перенасиченого твердого розчину на основі кристалічної ґратки підкладки.

Ендотаксію також можна розділити на три самостійні процеси: авто-, гетеро- і хемоепітаксію. Ендотаксія в деяких випадках супроводжує хемоепітаксію. Якщо розчинність речовини, що надходить із зовнішнього середовища, у ґратці підкладки значна, то після отримання перенасиченого твердого розчину (високі температури) можливе орієнтоване виділення відповідної сполуки в матриці ґратки підкладки.

Неорієнтоване (довільно орієнтоване) нарощування може відбуватися як з фізико-хімічною взаємодією нової фази плівки з підкладкою, так і без взаємодії з нею. В останньому випадку плівка утримується лише за рахунок міжмолекулярних сил зв'язку. Під час неорієнтованого наростання також утворюється перехідний шар відповідно до характеру фізико-хімічної взаємодії, який сприяє збільшенню сил адгезії. Підкладки можуть бути моно-, полікристалічними та склоподібними, а плівка, що наростає на них, – моно- чи полікристалічною або склоподібною (аморфною).

11.2. Основи теорії епітаксійного росту

Процеси епітаксійного росту аналогічні до отримання тонких плівок. Епітаксійні шари можна нарощувати напыленням у вакуумі з парогазової, рідкої чи твердої фази. Більшість процесів епітаксії здійснюються осадженням з парогазової фази. В умовах надвисокого вакууму здійснюють молекулярно-променеву епітаксію. Ріст кристала при парогазовій і молекулярно-променевої епітаксіях відбувається за температури, нижчої від температури плавлення нанесеного матеріалу. Рідиннофазна епітаксія, що ґрунтується на кристалізації речовини, на поверхні підкладки розплавленого матеріалу, використовується переважно для отримання шарів подвійних та потрійних напівпровідникових сполук.

У ході епітаксії шари, що наростають, орієнтуються з деякою відповідністю щодо дотичної атомарної площини підкладки, що пов'язано з прагненням довільної системи до мінімуму вільної енергії. Стосовно епітаксії *невідповідність кристалічних ґраток* може бути визначена як $d = (a_i - b_i)/a_i$ при $i=1,2$. Індекс i використовується для позначення двох вибраних напрямків на поверхні розділу: a_i, b_i – нормальні міжатомні відстані матеріалу плівки і підкладки в напрямку i .

Поверхню, через яку здійснюється досконале спраження атомів обох речовин називають *когерентною поверхнею розділу*. Звичайно такі поверхні (площини) визначають в індексах Міллера.

Існує кілька моделей, що пояснюють характер спряження суміжних атомних площин двох речовин. Якщо параметри ґратки речовини відрізняються неістотно, говорять про *псевдоморфізм* – результат пристосування міжатомних відстаней нарощуваного кристала до міжатомних відстаней підкладки. Однак здебільшого спостерігається стрибкоподібна зміна параметра ґратки на межі розділу і виникнення дислокацій, які знижують утворені механічні напруження.

Підкладка має істотний вплив на кристалізацію речовини, що зростає. Атом, який надходить із зовнішньої фази, може передати їй свою кінетичну енергію. Сили зв'язку між підкладкою та адсорбованими атомами утримують останні на поверхні; кристалохімічні особливості підкладки впливають на швидкість поверхневої дифузії адсорбованих атомів і тим самим на кристалографічну орієнтацію плівки, що осаджується. Недосконалість будови поверхні підкладки також позначаються на характері розподілу і будові матеріалу, який нарощується.

Під час епітаксійного росту при високих перенасиченнях легко утворюються зародки різних орієнтацій, що включає епітаксію. Слід зазначити, що при збільшенні температури підкладки може відбуватися зміна орієнтації росту.

Під час росту епітаксійні шари можна легувати, тобто вводити в них донорні або акцепторні домішки. Можливості легування при епітаксії значно ширші, ніж при інших методах отримання легованих шарів напівпровідника, наприклад, при дифузії. Унікальною особливістю епітаксії є можливість отримання високоомних шарів напівпровідника на низькоомних пластинах. При епітаксії можна одержати різноманітні розподіли легуючих домішок, зокрема, рівномірні розподіли або з різким перепадом концентрації на дуже малій відстані. Можна також отримувати багат шарові структури в одному процесі. Напівпровідникові епітаксійні шари, на відміну від монокристалів вирощених, з розплаву, не містять кисню і вуглеводу, які є центрами дефектоутворення.

У технології електронної техніки, як правило, мають справу з гетерогенними процесами росту нової фази, тобто з процесами нанесення її на поверхню існуючої твердої фази-підкладки. Нанесення речовини на поверхню підкладки здійснюється як у результаті хімічних, так і фізико-хімічних перетворень і може супроводжуватися або затвердінням (утворенням безструктурного осаду – скла), або кристалізацією – фазовим переходом першого роду. В останньому випадку процес характеризується постійним тиском, строго визначеними температурами, стрибкоподібною зміною перших похідних вільної енергії: ентропії, ентальпії, об'єму (а значить, густини). Водночас фазовий перехід 1-го роду супроводжується зміною міри впорядкованості фази. Так, під час плавлення речовини дальній порядок переходить у ближній, під час кристалізації – навпаки. Під час випаровування ближній порядок зникає і система переходить у повністю неупорядкований стан. Здебільшого з підвищенням температури зміна агрегатного стану відбувається за такою схемою: дальній порядок (тверда фаза) → ближній порядок (рідина) → безлад (газова фаза).

Процеси нанесення речовини проходять у різних фізико-хімічних системах, де зовнішнім середовищем може бути газоподібна, рідка або тверда фаза, а підкладкою завжди є тверда фаза у вигляді моно-, полікристалічної або склоподібної речовини.

Отже, під час нанесення нової фази на поверхню можливі три макромеханізми: газова фаза → тверда фаза, рідка фаза → тверда фаза і тверда фаза → тверда фаза (скло → кристал) (рис. 11.3). Тверда фаза, що наноситься на поверхню підкладки, не завжди кристалізується, вона може тверднути у вигляді склоподібної (аморфної) фази – переохолодженої рідини.

У деяких випадках фізико-хімічній системі зручно здійснювати не прямий перехід газ → тверде тіло, а наростання через тонку плівку проміжної

метастабільної (або стабільної) рідкої фази, тоді необхідно розглядати складніший механізм: газова фаза → рідка фаза → тверда фаза ($\Gamma \rightarrow P \rightarrow T$).

Стабільність існування тонкої суцільної плівки рідкої фази зумовлена багатьма факторами. Насамперед це дальня дія сил Ван-дер-Ваальса, які забезпечують стабілізацію товщини плівки в інтервалі від l_{min} до l_{max} , причому плівка розпадається на окремі дрібнодисперсні краплі, нездатні покрити всю поверхню, коли $l < l_{min}$, а у разі, коли $l > l_{max}$, поверхневий натяг призводить до утворення фазовиражених крапель, що зумовлює зміну механізму та суцільності фази, яка наростає.

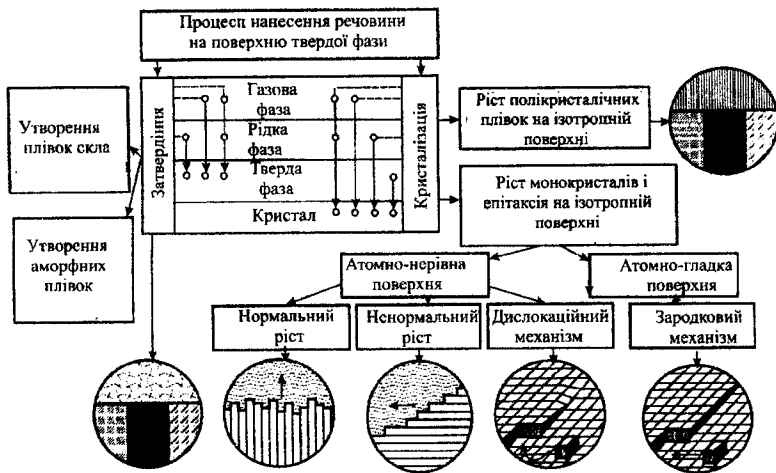


Рис. 11.3. Механізми росту плівок

Товщина такої плівки, утвореної на поверхні кремнію в системі Si–O–легуючий елемент, залежно від температури процесу змінюється в межах від $l_{min} \approx 2 \dots 5$ нм до $l_{max} \approx 50 \dots 70$ нм.

Стабільність рідкої плівки описується відповідно до закону Гіббса, згідно з яким із двох фазових модифікацій речовини стійкою за певної температури є та, пружність пари якої менша, тобто системі вигідніше здійснювати ступінчастий фазовий перехід, ніж прямий.

Плівку рідкої фази можна сформувати або штучно конденсацією

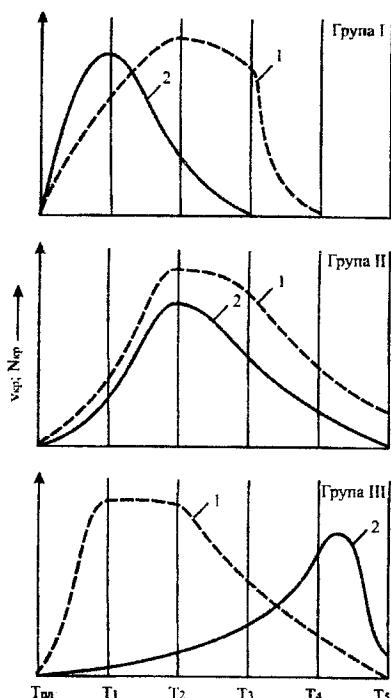


Рис. 11.4. Особливості кристалізації різних матеріалів залежно від переохолодження:

- 1 – лінійна швидкість кристалізації $v_{кр}$;
- 2 – кількість центрів кристалізації $N_{кр}$

залежності кількості центрів кристалізації та лінійної швидкості кристалізації (твердження) від переохолодження (ΔT) (рис. 11.4).

Розрізняють три типи залежностей кількості центрів кристалізації та швидкості кристалізації від переохолодження.

До першої групи, крім металів (сурма, вісмут тощо), що мають складну структуру, належать елементарні напівпровідники (селен, телур), а також сірка та інші неметали. Отвердіння матеріалів першої групи в інтервалі переохолоджень $T_m - T_1$ відбувається з утворенням аморфного, в інтервалі

невеликих кількостей матеріалу, або природним шляхом, за рахунок домішок зовнішнього середовища, здатних утворювати легкоплавку евтектику.

За механізмом $\Gamma \rightarrow P \rightarrow T$ може проходити як кристалізація (ріст епітаксійних шарів, ниткоподібних кристалів тощо), так і формування склоподібної фази (твердження).

Технологія мікроелектро-ніки використовує величезну кількість різноманітних матеріалів, серед них 2/3 елементів Періодичної системи Менделєєва, різних за складом, структурою та властивостями. Здатність матеріалів до твердження чи кристалізації можна пояснити, використовуючи експериментальні

T_1-T_2 – кристалічного і вище, ніж T_2 , – склоподібного осадів. Прикладом може бути процес отримання селенових плівок для випрямлячів, які в результаті конденсації утворюють безструктурний осад на підкладці.

Для матеріалів другої групи (це переважно матеріали, що мають щільно упаковану структуру – гранецентровану кубічну, об'ємноцентровану кубічну та гексагональну щільно упаковану) одержати аморфну або склоподібну структуру дуже складно.

До третьої групи (рис. 11.4) належать склоподібні речовини типу окису кремнію чи германію та складніші багатокомпонентні стекла. В розумних межах зміни ΔT (від 0 до T_3) кількість центрів кристалізації в системі мізерно мала і система твердне (не кристалізується) у вигляді переохолодженої рідини – склоподібної маси. Одержання значного переохолодження ($>T_3$), коли починає з'являтися помітна кількість центрів кристалізації, в цих системах малоймовірне, оскільки вони характеризуються дуже малою теплопровідністю, що ускладнює їх необ'ємне охолодження.

Якщо під час приготування скла в розплав ввести спеціальні добавки, то можна спостерігати його кристалізацію з утворенням “ситалів”, однак це штучне підвищення кількості центрів кристалізації належить до певних прийомів технології.

Відповідно до сучасних уявлень важливим фактором, що значно визначає механізм утворення монокристалічних зародків нової фази і кінетику їх наступного росту, є структура реальної поверхні підкладки. Для адсорбованих атомів, які зв'язані з підкладкою ван-дер-вальсовими, кулонівськими та іншими силами, реальну поверхню можна подати у вигляді потенційного рельєфу з потенціальних ям різної глибини, що чергуються певним чином. Пересування адсорбованого атома вздовж поверхні може здійснюватись його переходом з одного положення з мінімумом потенційної енергії в інше через потенційний бар'єр висотою ΔE_n , величина якого завжди менша бар'єра, що відповідає

повторному випаровуванню атома з поверхні підкладки. Тому, потрапивши на підкладку, атоми мігрують вздовж її поверхні, а не випаровуються в навколишній простір.

Кожне стійке положення атома на поверхні підкладки характеризується певною енергією зв'язку, величина якого еквівалентна до глибини потенціальної ями на потенційному рельєфі поверхні. Принципово можна уявити собі шість типів центрів адсорбції, що забезпечують різну силу зв'язку адсорбованих атомів з поверхнею підкладки (рис. 11.5). Найменшу глибину - ΔE_1 на потенційному рельєфі поверхні мають центри 1, що зайняті атомами або молекулами домішок з газової фази, наприклад атомами інертних газів, хімічна спорідненість яких з поверхнею підкладки значно менша від хімічної спорідненості осаджуваних атомів.

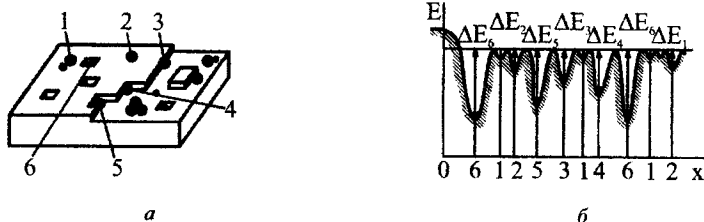


Рис. 11.5. Структура та потенційний рельєф реальної поверхні:

a – модель структури поверхні; *б* – потенційний рельєф поверхні; 1 – атом біля зайнятого центра адсорбції; 2 – атом на атомарно плоскій ділянці; 3 – атом біля краю сходинки; 4 – атом біля згину сходинки; 5 – атом на вакансії сходинки; 6 – атом на вакансії в площині підкладки; ● - атоми осаджуваної речовини; • - атоми домішки

На вільних центрах адсорбції потенційна енергія зв'язку осаджених атомів буде більшою від ΔE_1 , а значить глибшими будуть і потенціальні ями ΔE_2 , що відповідають даним центрам.

В результаті міграції атомарно-гладкими ділянками поверхні осаджені атоми або захоплюються вакансіями – *б*, або об'єднуються в дуплети, триплети тощо, утворюючи зародки атомарних шарів, або досягають меж існуючих атомарних сходинок і приєднуються до них, займаючи центри 3...5.

У розглянутих випадках енергія зв'язку атомів з поверхнею підкладки буде вищою ΔE_2 , так як у випадку приєднання до сходинки атом зв'язаний з підкладкою не одним, а двома зв'язками, на зламі – трьома, на вакансії сходинки – чотирма, а на поверхні вакансії – п'ятьма зв'язками. Це значить, що

$$\Delta E_6 > \Delta E_5 > \Delta E_4 > \Delta E_3 > \Delta E_2 > \Delta E_1$$

Приєднавшись до сходинки, осаджувані атоми починають мігрувати вздовж її поверхні, так як для відриву від сходинки їм необхідно подолати більш високий потенціальний бар'єр, ніж рухаючись вздовж неї. Отже, рух вздовж сходинки можна порівняти з рухом вздовж атомарно-гладкої поверхні, але за більшою середньою енергією зв'язку осаджуваного атома з поверхнею підкладки. Рухаючись вздовж сходинки атоми осаджуваної речовини займають місця на зломах, добудовуючи нові ряди сходинок і одночасно заповнюючи вакансії, що утворюються на них і на атомарно-гладких ділянках поверхні.

Після повного заповнення одного моношару на даній монокристалічній ділянці підкладки подальший ріст осаджуваного покриття може відбуватись тільки за рахунок утворення нових кристалічних зародків, для чого необхідне спонтанне об'єднання більше, ніж двох атомів на атомарно-гладкій ділянці поверхні. Швидкість цього процесу буде визначатись густиною атомарного потоку і температурою підкладки; вона буде тим вища, чим більша густина і нижча температура.

Отже, структура осаджуваного покриття буде визначатись густиною атомарного потоку і швидкістю поверхневої міграції осаджених атомів, яка залежить від надлишкової енергії атомів і температури підкладки. При більших густинах атомарного потоку і низьких температурах підкладки швидкість утворення кристалічних зародків може на багато порядків перевищувати швидкість поверхневої міграції, так що структура осаджуваного покриття буде або дрібнокристалічною, або аморфною, або скляною.

Підвищуючи температуру підкладки, роль поверхневої міграції підсилюється і ріст плівки здійснюється, в основному, за рахунок добудови атомарних сходинок, що призводить до збільшення розмірів кристалічних зерен, що ростуть. Цей процес особливо помітний при малій густині атомарного потоку, тому за високих температур підкладки і малих густинах атомарного потоку можна очікувати появу крупнокристалічної структури осаджуваного покриття.

Якщо температура підкладки стає більшою від першої критичної, то у відповідність з моделлю конденсації в системі пара-рідина-кристал, адсорбовані та мігруючі по поверхні підкладки атоми можна подати як двовимірний газ, що переходить під час насичення у двовимірну рідину, яка надалі кристалізується, утворюючи крупнозернисту полікристалічну структуру покриття.

За температур вище від другої критичної $T_{кр2}$ конденсація взагалі не відбувається, так як швидкість випаровування двовимірного газу в оточуючий

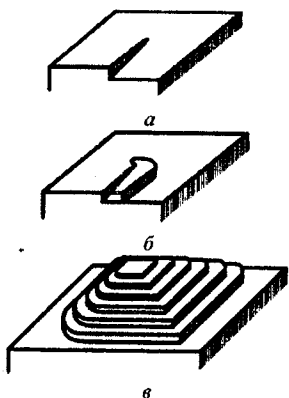


Рис. 11.6. Ріст тераси, утвореної виходом гвинтової дислокації:

*а – гвинтова дислокація;
б – тераси; в – гвинтова спіраль*

простір стає вищою від швидкості його конденсації і осаджувана речовина перебуває в пароподібному стані. За кожної температури в околі $T_{кр2}$ можна знайти відповідні значення критичної густини атомарного потоку, коли швидкість осадження рівна нулю.

За низьких температур адсорбовані атоми затримуються, як правило, в метастабільних станах, а не в глибоких потенціальних ямах, так як енергія теплових коливань атомів недостатня для подолання бар'єра між цими станами. *Метастабільними* називають стани, що відповідають міжвузловинам кристалічної ґратки та відповідають неглибоким потенційним мінімумам з малими потенційними бар'єрами між ними.

Для проведення процесу епітаксійного нарощування кристала з газової або рідкої фази необхідно забезпечити деяке перенасичення пари розчину або розплаву біля поверхні, оскільки лише в цьому випадку система вийде з положення рівноваги і буде спостерігатись конденсація атомів на поверхні підкладки. Чим вище перенасичення атомарного потоку осаджуваної речовини біля поверхні і чим більше на ній поверхневих дефектів і особливо моноатомних сходинок, тим більша швидкість орієнтованого росту кристала. Саме тому найбільшою швидкістю росту характеризуються грані з високими індексами Міллера, що мають велику концентрацію сходинок. Для кубічної ґратки, наприклад, такими гранями є грані (130) і (410). В процесі утворення монокристалічного покриття ці швидкодіючі грані поступово зменшуються на площі і нарешті зовсім зникають, так що залишаються лише низькоіндексні площини, що повільно ростуть і огранюють поверхню монокристалічної плівки. Внаслідок чого огранений кристал має форму, подібну до елементарної комірки.

Для пояснення подальшого росту кристала, ограненого щільно впакованими низькоіндексними площинами, було висловлене припущення про зародження незначних стійких двовимірних острівців – *двовірних кристалічних зародків*. Тераси та сходинки, утворені такими зародками, можуть далі діяти як місця для розміщення атомів, що знову поступають. Внаслідок термічних флуктуацій на цих сходинках утвориться велика кількість вигинів і зломів, що прискорюють ріст граней.

Утворенню сходинок передують захоплення адсорбованих атомів поверхневим дефектом, який відповідає глибокій потенціальній ямі на потенційному рельєфі поверхні. В результаті навколо дефекту утворюється накопичення адсорбованих атомів, орієнтоване відносно підкладки.

Найбільш активними поверхневими дефектами є одноатомні сходинки зі зламами, вакансії, дислокації, а також сторонні адсорбовані на поверхні атоми, що мають невелику рухливість і взаємодіють з атомами конденсату. Необхідно мати на увазі, що виходи дислокацій на поверхню можуть бути нейтралізовані

залишковими газами, в результаті чого вони перестають бути активними центрами утворення сходинок.

Протилежно до цього концентрація вакансій – величина рівноважна за даної температури, тому на місці нейтралізованих вакансій утворюються нові. Крім того, вакансії мають значну рухливість і, отже, велику ймовірність зустрічі з адсорбованими атомами. Це робить вакансії найбільш активними центрами скупчення атомів, особливо за високих температур підкладки. Зі зменшенням температури все більшу роль відіграють моноатомні сходинок на поверхні.

Утворення скупчень, в яких адсорбовані атоми розташовуються в певному порядку до атомів підкладки, сприяє виникненню і росту орієнтованих кристалічних зародків. Зародки відрізняються від скупчень тим, що в їх основі лежить кристалічна ґратка осаджуваної речовини, отже, момент утворення зародка характеризується появою нового шару кристалічної речовини на підкладці.

Теоретичні розрахунки швидкості утворення двовимірних кристалічних зародків на щільно упакованих гранях кристалу показують, що реальні швидкості росту монокристалічних покриттів можна отримати лише за значних (~ 50%) перенасиченнях пари, розплаву або розчину, з якого проводять осадження. В той же час більшість реальних кристалів починає рости вже за перенасичень близько одного відсотка. Це означає, що на поверхні реальних кристалів завжди існують джерела моноатомних сходинок, які виключають необхідність утворення двовимірних зародків для росту кристала.

Найбільш ймовірним джерелом цих сходинок є *гвинтові дислокації*, що виходять на поверхню, яка росте. В результаті постійної добудови моноатомної сходинок такої дислокації ця сходинок здійснює обертовий рух, утворюючи спіраль росту, як наведено на рис. 11.6. Серія сходинок, що виникла внаслідок цього, може існувати як завгодно довго, так як дислокація практично закріплена в місці виходу її на поверхню. Отже, існування хоча б однієї гвинтової дислокації на поверхні півки, що росте, достатнє для різкого прискорення

процесу зародження моно атомних сходинок, а значить і процесу росту монокристалічного покриття.

Під час розгляду процесів росту зазвичай виникає питання: чому або завдяки якому механізму атоми під час конденсації знаходять найбільш стійкі стани на поверхні підкладки, а також чому перевагу віддають атомам основного матеріалу, а не атомам середовища транспортуючої речовини або домішкам, які присутні в середовищі сполук?

Найбільш правильну відповідь може дати статистичний метод аналізу. У процесі конденсації атоми зазнають значну кількість зіткнень один з одним і з підкладкою. Так, наприклад, за температури близько 1300 К кожний атом зіштовхується з іншими атомами або з кристалічними зародками поверхні щонайменше 10 разів щосекунди.

Враховуючи, що всі теплові процеси прагнуть до термодинамічної рівноваги, що характеризує мінімальну величину вільної енергії, можна передбачити, що якщо атом в результаті чергового зіткнення не перебуває в стані з мінімальною вільною енергією, то він не затримується на поверхні і повертається у вихідну рідину або газоподібну фазу. Під час великої кількості зіткнень завжди знайдеться деяка кількість "вдалих" - таких, які завершуються захопленням атома на поверхні підкладки в положенні з мінімумом вільної енергії.

Така ж картина спостерігається і для сторонніх атомів, які взаємодіючи з кристалічною ґраткою підкладки зазвичай утворюють систему частинок з потенційною енергією, вищою від енергії атомів в кристалі основного матеріалу, в результаті чого бажаний ріст здійснюється за рахунок атомів основного матеріалу. Слід зауважити, що при дуже високих швидкостях осадження або при великій концентрації сторонніх атомів в газовій фазі, розчині або розплаві частина цих атомів все ж буде конденсувати, залишаючись у вирощеному кристалі у вигляді домішки.

Інший вигляд має механізм виникнення кристалічних зародків під час

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур гетероепітаксійного нарощування. В цьому випадку кожній певній температурі та концентрації адсорбованих атомів відповідає такий критичний розмір їхніх скупчень, додавання до якого ще одного атома викликає стягування скупчень, що завершується спонтанним перетворенням їх у кристалічні зародки. Така поведінка скупчень адсорбованих атомів викликана конкуруючою взаємодією їх один з одним і з атомами підкладки. Сили зв'язку адсорбованих атомів з підкладкою прагнуть втримати їх у скупченнях, в той час як сили взаємодії між атомами, що утворюють скупчення, прагнуть зібрати їх у кристалічну ґратку з параметрами, характерними для структури осаджуваного матеріалу.

З ростом числа атомів у скупченні збільшується сумарна сила, що прагне стягнути скупчення в зародок. Тому в деякий момент часу під час додавання до скупчення чергового атома сила взаємодії між атомами скупчень перевищує силу їх зв'язку з підкладкою і починається процес стягування. При цьому зі зменшенням віддалі між атомами сили взаємодії між ними зростають, що призводить до лавиноподібного розвитку процесу стягування скупчень і миттєвому утворенню зародка.

Зародок, що виник, є нестійким утворенням, оскільки відрив хоча б одного атома веде до розпаду зародка. Такий *критичний зародок* має максимальну вільну енергію $\Delta G_{\text{крит}}$, величина якої залежить в основному від поверхневої енергії або енергії Гіббса. Величини критичного радіуса зародка та критичної вільної енергії були вперше отримані Гіббсом і рівні відповідно

$$r_{\text{крит}} = -2\sigma/\Delta G_1,$$

$$\text{і} \quad \Delta G_{\text{крит}} = 16\pi\sigma / 3\Delta G_1^2,$$

де σ – поверхнева енергія; ΔG_1 – зміна термодинамічного потенціалу під час конденсації, яка практично рівна енергії випаровування.

Критичний радіус зародків для різних речовин має порядок 1...5 нм, а швидкість їх гетерогенного утворення можна визначити з рівняння

$$J_k = a_w f(\varphi) A \pi r_{\text{крит}}^2 \left(\frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}} \right) n \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{крит}}}{KE} \right),$$

де a_w – коефіцієнт випаровування; $f(\varphi)$ – геометричний фактор, що враховує форму зародка; n – рівноважна концентрація адсорбованих частинок; $\frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}$ – кількість співударянь частинок з газової фази з поверхнею підкладки при тиску пари над поверхнею, що рівний P .

Отже, початкові етапи росту епітаксійною плівки на сторонній підкладці відбувається через утворення кристалічних зародків, які мають структуру монокристала осаджуваного покриття. Під час подальшого осадження адсорбовані атоми, мігруючи на поверхні підкладки, приєднуються до зародків, що виникли. На певній стадії росту зародки з'єднуються один з одним, утворюючи неперервну монокристалічну плівку, і подальший ріст відбувається так само як і під час автоепітаксійного нарощування.

Гетероепітаксійне нарощування проводять на матеріалах, структура яких співпадає або наближена до структури осаджуваного матеріалу. Наприклад, осаджуючи кремній на арсенід галію ґратки матеріали плівки і підкладки повністю співпадають, а осаджуючи германій на кремнії структури ґраток ідентичні, тоді як параметр ґратки змінюється від 0,565 нм у германію до 0,543 нм у кремнію. Інколи співпадіння ґраток плівки і підкладки здійснюється при різних орієнтаціях. Наприклад, осаджуючи кремній, що має кубічну ґратку алмазу - сфалериту з параметром 0,543 нм, на сапфір - $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ з ромбічною ґраткою і параметрами $a=0,475$ нм і $b=1,297$ нм, плівки з орієнтацією (111) ростуть на підкладках з орієнтацією (0001), а плівки з орієнтацією (100) на підкладках, орієнтованих в площині (1102).

11.3. Молекулярно-променева епітаксія

Молекулярно-променева епітаксія – епітаксійний ріст тонких плівок різних сполук на основі взаємодії одного чи кількох атомних або молекулярних пучків

компонент сполук з кристалічною поверхнею нагрітої підкладки в умовах надвисокого вакууму.

При молекулярно-променевої епітаксії:

– випаровування всіх елементів, що визначають склад напівпровідникового матеріалу, який випускається, а також легуючих елементів здійснюється з окремих молекулярних джерел. Процес здійснюється за порівняно низької температури росту та низької, за необхідності, швидкодії осадження ~ 1 мкм/год. Це дає можливість гнучкого аналізу та керування складом плівки, яка випускається;

– процес здійснюється в умовах надвисокого вакууму, що забезпечує мінімальне забруднення поверхні навіть за низької швидкості росту чи його переривання. В умовах надвисокого вакууму атоми і молекули рухаються прямолінійно і не зазнають зіткнень, поки не досягнуть підкладки або стінок вакуумної камери, де вони ефективно усуваються з системи внаслідок конденсації;

– молекулярні пучки можуть перериватися за допомогою механічних заслінок, розміщених поблизу кожного молекулярного джерела. Важливо, що переривання пучка відбувається за час, набагато коротший від часу формування одного моношару плівки. Це дає змогу різко змінювати склад і рівень легування плівки під час росту;

– процес здійснюється за порівняно низьких температурах, що мінімізує об'ємну дифузію, яка призводить до розширення перехідних шарів між областями різного складу або рівня легування, а також дає змогу знизити швидкість росту, що необхідно для контрольованого одержання плівок дуже малої товщини (приблизно один моношар);

– процес забезпечує отримання атомарно-гладкої поверхні;

– епітаксійний процес підтримується в режимі двовимірного (атомарно-шарового) механізму росту, який забезпечує отримання атомарно-гладких меж розділу вирощених гетероструктур;

– фронт кристалізації може контролюватися різними фізико-аналітичними методами безпосередньо під час епітаксійного росту. Фактично, найбільша цінність молекулярно-променевої епітаксії полягає в тій інформації, яку дає ця технологія для розуміння фізики росту кристалів.

Молекулярно-променево епітаксію здійснюють у надвисокому вакуумі $1,33 \cdot 10^{-6} \dots 1,33 \cdot 10^{-8}$ Па. Порівняно зі звичайним термовакуумним напыленням умови поширення пари речовини від випарника до підкладки не змінюються, оскільки зіткнення атомів відсутні. Перенесення маси частинок пари зумовлене переважно їхньою термічною енергією. Змінюючи параметри джерела випаровування можна керувати процесом епітаксії.

Для випаровування джерело нагрівають до температури, яка на декілька сотень градусів перевищує плавлення. За таких температур тиск пари високий, що забезпечує можливість одержати високі швидкості росту, які досягають 4 мкм/хв. Як правило, випаровування матеріалу в епітаксійні шари, проводять з тиглів, що приводить до забруднення епітаксійних шарів. Чистіші епітаксійні шари ростуть у безтигельних способах випаровування за допомогою локального нагрівання випаровуваного матеріалу.

Процеси росту. Під час епітаксійного росту напівпровідникових сполук методом молекулярно-променевої епітаксії відбуваються:

- адсорбція складових речовини атомів і молекул;
- міграція та дисоціація адсорбованих частинок;
- прибудова складових атомів до підкладки, що призводить до зародкоутворення і росту.

На підкладці відбувається фазовий перехід з сильно нерівноважної парової фази в тонкоплівкову тверду фазу (рис. 11.7). Поверхня кристалу розділена на

так звані *кристалічні вузли*, з якими можуть взаємодіяти молекули або атоми, що налітають. Кожний кристалічний вузол – це незначна частина кристалічної поверхні, що характеризується власною хімічною активністю. Вузол може створюватись обірваним зв'язком, вакансією, кристалічною сходинкою тощо.

Швидкість потрапляння описується потоком інтенсивності пучка речовин, що надходять, тобто кількістю атомів, які падають за 1 с на одиницю площі поверхні.

Потік речовин, які надходять, може бути обчислений за формулою

$$N = \frac{paN_A}{(2\pi\mu RT)^{1/2}},$$

де R – газова стала; T – абсолютна температура по обидва боки a ; N_A – число Авогадро; a – площа пари; μ – молекулярна вага; p – тиск.

Типові значення відповідних потоків напівпровідникових сполук лежать між 10^{14} і 10^{16} атом·см⁻²·с⁻¹.

Атомам, що підлітають до поверхні підкладки, притаманний деякий

розподіл за швидкостями, що визначається температурою у місці їхнього утворення. У розглянутому випадку молекулярно-променевої епітаксії – це температура дефузійної комірки T_i . Після потрапляння на поверхню підкладки з температурою T_s , як правило, меншою від T_i , атом може або негайно знову випаруватись, чи обміняти енергією з атомами підкладки аж до досягнення рівноважної температури T_s . Для

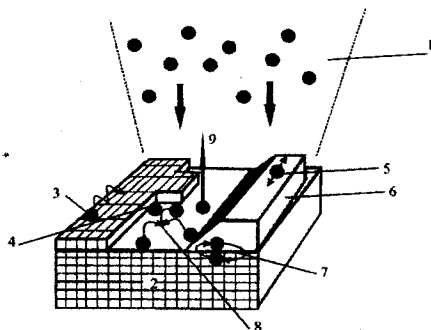


Рис. 11.7. Схематичне зображення поверхневих процесів, що відбуваються під час вирощування тонкої плівки методом молекулярно-променевої епітаксії:

- 1 – атомний пучок;
- 2 – підкладка; 3 – поверхнева дифузія;
- 4 – вбудовування у ґратку; 6 – нарощений шар;
- 7 – взаємодифузія; 8 – зародкоутворення;
- 9 – десорбція

кількісного опису цього процесу можна ввести коефіцієнт термічної акомодатії,

який характеризує ступінь, за якого атом досягає теплової рівноваги з підкладкою;

$$\alpha_A = \frac{T_i - T_e}{T_i - T_s}$$

Для характеристики конденсації вводять коефіцієнт прилипання, або конденсації α_s , що визначається як відношення кількості атомів, адсорбованих поверхнею, до повного числа частинок, які підлітають:

$$\alpha_s = \frac{N_{\text{ад}}}{N_{\text{повн}}}$$

Коефіцієнт прилипання може бути незначним у разі низької енергії адсорбції атомів або за високої температури підкладки. Припустимо, що $\alpha_A = 1$, тобто всі атоми акомодуються на поверхні підкладки. Однак, це не означає, що вони будуть перебувати там постійно. Вони і далі мають кінцеву, залежну від температури підкладки ймовірність набутти енергії, достатньої для подолання сил тяжіння і виривання з підкладки. Якщо конденсація (агрегація адсорбованих атомів) відсутня, то всі атоми будуть врешті-решт випаровуватись. Отже, коефіцієнт прилипання може бути близький до нуля навіть за одиничного коефіцієнта акомодатії. Але, якщо $\alpha_A < 1$, то за визначенням α_s не може дорівнювати одиниці.

Можливі два типи адсорбції. Перший – *фізична* адсорбція, що відповідає випадку, коли відсутнє перенесення електронів між адсорбатом та адсорбентом, а сили тяжіння є ван-дер-ваальсові і (або) електростатичні. Другий тип – *хемосорбція*, яка відповідає наявності електронного перенесення, тобто хімічній реакції між адсорбатом та адсорбентом. Сили при цьому мають таку саму природу, що і у відповідному хімічному зв'язку. Енергія адсорбції під час фізичної адсорбції в загальному випадку менша, ніж під час хімічної.

Коефіцієнти прилипання, визначені для двох типів адсорбції, можуть відрізнитись. Коефіцієнт прилипання для хемосорбованої фази α_s може залежати від кристалографічної орієнтації підкладки, а також від природи та

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур

просторового розподілу атомів, вже адсорбованих на цій поверхні. З іншого боку, для фізсорбції залежність від розміщення кристалічних вузлів, як правило, доволі низька або взагалі відсутня. Отже, коефіцієнт прилипання для фізсорбованої фази α_{s_p} можна вважати незалежним від локального оточення, тобто від орієнтації та ступеня покриття поверхні.

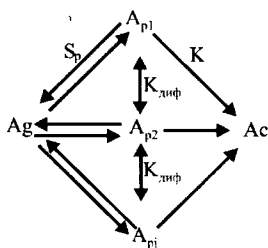
Ріст кристалу в ході молекулярно-променевої епітаксії часто, коли використовуються молекулярні джерела, є процесом двоступеневої конденсації, за якого молекули речовини переходять в хемосорбований стан з попередньо фізсорбованої фази.

Подібна поетапна конденсація у найпростішому випадку може відбуватись за схемою:



де A_g , A_p і A_c стосуються адсорбенту в газоподібному, фізсорбованому і хемосорбованому станах. Швидкості реакцій s_p і k_d описують конденсацію та десорбцію фізсорбованої фази-попередника, а $k_a g(\delta)$ стосується до конверсії цієї фази в хемосорбовану. Швидкість такої конверсії вважається пропорційною до $g(\delta)$ – ймовірності наявності в хемосорбованому стані необхідних вільних вузлів, де δ вимірюється в одиницях моношарів, які покривають поверхню.

Інший можливий сценарій конденсації через фазу-попередник може мати такий вигляд:



Ця модель подібна до наведеної на схемі (11.1), лише з тією відмінністю, що і у разі, коли вузол, в який надходить молекула фази-попередника, виявляється зайнятим хемосорбованою фазою, молекула якого може дифундувати по поверхні зі швидкістю $k_{\text{оиф}}$ до другого вузла.

Потенціали взаємодії з поверхнею, що діють нормально до неї на молекулу, яка наближається, наведені на рис. 11.8 для хемосорбованої фази та фази-попередника. Видно, що молекула, адсорбована у фазу-попередник, для подальшої хемосорбції на поверхні повинна подолати менший бар'єр, ніж для випаровування у вакуум, оскільки $E_o < E_d$. Тут наведений лише один характерний приклад, хоча насправді можуть існувати й інші конфігурації потенціалу.

Здатність атомів рухатись по поверхні, середній час їхнього перебування там і потік атомів і молекул на поверхню твердого тіла, що росте, є кінетичними параметрами, що впливають на процеси росту під час молекулярно-променевої епітаксії.

Спроби вирощування тонких напівпровідникових плівок з пари робилися вже в 60-х роках ХХ ст. Однак до 70-х років ці плівки не могли використовуватися для виготовлення приладів. Найцікавішим з практичного погляду був $GaAs$ та інші сполуки групи $A^{III}B^V$. Специфічною проблемою одержання таких матеріалів з пари є велика різниця тисків насиченої пари чистих елементів, які утворюють сполуку за необхідних температур росту. Для $GaAs$ різниця тисків пари галію

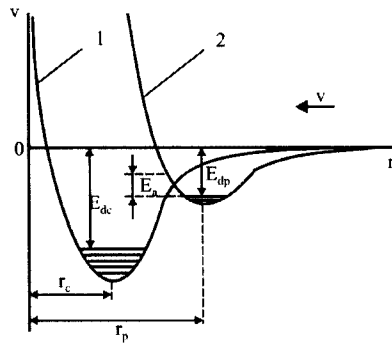


Рис. 11.8. Залежність потенціалу взаємодії U , що діє на тетрамеричну молекулу, яка напрямлена перпендикулярно до поверхні підкладки, від відстані до цієї поверхні r для хемосорбованої фази (крива 1) і фізсорбованої фази-попередника (крива 2)

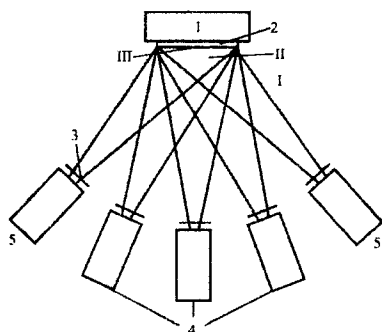


Рис. 11.9. Схематичне зображення основних вузлів установки МПЕ для отримання легованих потрійних сполук:

I – зона генерації пучка, II – зона змішування випарованих елементів, III – зона осадження на підкладці.

1 – нагрівання, 2 – підкладка,

3 – заслінка окремої комірки,

4 – ефузійні комірки основних

компонентів плівки, 5 – ефузійні комірки легуючих компонентів

та миш'яку становить приблизно два порядки. Отже, плівку $GaAs$ неможливо одержати випаровуванням $GaAs$ з одного джерела. Термічне випаровування галію та миш'яку з окремих джерел вимагає дуже точного встановлення температури кожного з них, щоб забезпечити рівність потоків атомів цих елементів поблизу поверхні підкладки. Отже,

найважливішою проблемою цього періоду була проблема отримання плівок стехіометричного складу. Ситуація помітно покращилася з виникненням вбудованих мас- і оже-спектрометрів, компактного обладнання для дифракції

електронів. 1968 р. методом мас-спектрометричних вимірювань відбивання імпульсного молекулярного пучка As від поверхні $GaAs$ було встановлено, що наявність на поверхні шару галію дуже збільшує енергію зв'язку As , адсорбованого на цьому шарі, порівняно з силою зв'язку As , адсорбованого на $GaAs$. З цього випливає, що плівки стехіометричного складу можна отримати за невеликого надлишкового тиску миш'яку. Зайвий миш'як просто десорбується з поверхні, якщо температура перевищує $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Промислове виробництво приладів з використанням молекулярно-променевої епітаксії стало можливим після одержання атомарно-гладких і структурно досконалих плівок $GaAs$ з використанням для контролю процесів росту дифракції швидких електронів.

На рис. 11.9 наведена спрощена схема пристрою проведення молекулярно-променевої епітаксії. У надвисокому вакуумі створюють молекулярні пучки за допомогою ефузійних комірок кнудсенівського типу, температуру яких ретельно

контролюють. Інтенсивності пучків визначаються температурами ефузійних комірок. Вибираючи необхідні температури підкладки і комірок, отримують епітаксійні плівки необхідного хімічного складу. За допомогою заслінок можна швидко змінювати потоки різних речовин, створюючи різні профілі складу і легування. Однорідність складу плівки та її кристалічна структура визначаються однорідністю молекулярних пучків по площі підкладки.

Теоретичний аналіз розподілу потоків у молекулярному пучку виконав Кнудсен, який вивчав ефузію з малого отвору в ефузійній комірці, що містить ідеальний газ. Він показав, що потік через поверхню, яка перетинає молекулярний пучок, пропорційний до трьох параметрів:

- косинуса кута між нормаллю до площини отвору комірки і лінією, що з'єднує отвір і поверхню;
- косинуса кута між нормаллю до поверхні та лінією, що з'єднує поверхню та отвір;
- оберненого квадрата відстані від отвору до поверхні.

Ці результати справедливі лише для істинних кнудсенівських комірок. Ідеальна кнудсенівська комірка містить пару, що перебуває у рівновазі з конденсованою фазою, і має ефузійну апертуру у вигляді незначного отвору на нескінченно тонкій кришці комірки (отвір не має стінок). На одному боці отвору міститься газ під тиском p_1 ; на іншому боці тиск дорівнює p_2 , причому $p_1 \gg p_2$. Лінійні розміри отвору не перевищують довжини вільного пробігу за обох вказаних тисків і можуть бути значно меншими від цієї довжини. Газові резервуари поза (p_2) і всередині (p_1) комірки настільки великі, що молекули зіштовхуються одна з одною значно частіше, ніж зі стінками.

Молекулярні пучки формуються блоком молекулярних джерел. Кожне молекулярне джерело для відведення надлишкового тепла розміщують в окремому каналі кріопанелі, яка охолоджується рідким азотом або водою і має окрему заслінку для переривання молекулярних потоків під час росту. Існує також спільна охолоджувана заслінка, розміщена безпосередньо перед підкладкою. У

тиглі молекулярних джерел завантажуються хімічні елементи, з яких утворюється необхідна сполука (наприклад, галій, алюміній, миш'як для вирощування *GaAlAs*) і легуючі елементи (у цьому прикладі – кремній і берилій для отримання матеріалу з електронним або дірковим типом провідності відповідно). Склад твердого розчину та рівень легування визначаються співвідношенням потоків частинок з молекулярних джерел. Потоки визначаються температурами тиглів молекулярних джерел, які контролюються терморегуляторами з точністю $\pm 0,1$ °C.

Геометрична вісь кожного з молекулярних джерел відхилена від нормалі до поверхні підкладки на деякий кут. Тому розподіл молекул, що надійшли на підкладку, неоднорідний на її поверхні. Це проявляється в неоднорідності товщини плівки та її складу. Для підвищення однорідності осі молекулярних джерел зміщують від центра до краю шпастини й обертають підкладку.

Сучасні пристрої молекулярно-променевої епітаксії здебільшого мають кілька вакуумних модулів, кожен зі своєю системою відкачування. Типова установка містить модель росту, аналітичний модуль і модуль завантаження підкладок. Модулі ізолюють один від одного за допомогою вакуумних затворів. Переміщення підкладок між модулями здійснюється системою транспортування, переважно за допомогою магнітних маніпуляторів або лінійних електродвигунів.

Важливою особливістю молекулярно-променевої епітаксії є те, що поверхня росту повинна підтримуватися в умовах надвисокого вакууму. З кінетичної теорії газів відомо, що кількість атомів або молекул газу N_s , що зіштовхуються з поверхнею елементарної площинки за одиницю часу, визначається виразом

$$N_s = \frac{P_s}{\sqrt{2\pi m_s T_s}},$$

де P_s – тиск залишкового газу; m_s – маса атома або молекули залишкового газу; k – стала Больцмана; T_s – температура залишкового газу.

На одному квадратному сантиметрі поверхні кремнію міститься приблизно $3,2 \cdot 10^{14}$ атомів. Якщо $T_s = 300$ К, а залишковий тиск $P_s = 10^{-5}$ Па, то кількість молекул або атомів, що відповідає одному моношару, надходить на поверхню за кілька

секунд. Напівпровідникові матеріали порівняно слабо взаємодіють з більшістю залишкових газів. Водночас деякі частинки просто відбиваються від поверхні внаслідок малого коефіцієнта налипання. Однак за кілька годин навіть у разі дуже малого тиску $1 \cdot 10^{-8}$ Па поверхня пластини може помітно забруднитися залишковими газами.

Процес росту в технології молекулярно-променевої епітаксії порівняно повільний. Якщо потрібно, щоб відносна кількість неконтрольовано впроваджених домішок у кожному моношарі не перевищувала 10^{-6} , то необхідно підтримувати залишковий тиск у модулі росту не вищим, ніж $4 \cdot 10^{-11}$ Па.

Густина потоку атомів або молекул вздовж осьової лінії молекулярного джерела на відстані h від апертури тигля визначається у першому наближенні виразом

$$J = \frac{nP_s S}{nh^2 \sqrt{2\pi m k T_s}},$$

де P_s – тиск насиченої пари матеріалу, що випаровується, за температури T_s ; S – площа апертури тигля; m – маса атома речовини, яка випаровується; n – кількість атомів у молекулі.

Густина потоку атомів з молекулярного джерела залежить не тільки від температури, яку можна задати з високою точністю, але й від таких складних для контролю факторів, як ступінь заповнення тигля, його форма, площа поверхні випаровування тощо. З цієї причини необхідне періодичне калібрування молекулярних джерел.

Стабільність пучка під час росту визначається переважно тепловим режимом молекулярного джерела. Нестабільність пучків найбільша під час вирощування багатокомпонентних сполук із жорсткими вимогами до складу та рівня легування.

Внутрішній об'єм пристрою молекулярно-променевої епітаксії можна розділити на три зони, в яких відбуваються різні фізичні явища. Перша – зона створення молекулярних пучків. Друга – зона перетину пучків від різних

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур джерел, де змішуються випарувані речовини, створюючи доволі специфічну газову фазу, що вступає в контакт з підкладкою, на якій відбувається кристалізація. Поверхня підкладки, де відбувається основна частина кінетичних реакцій між компонентами, може розглядатись як третя зона в системі молекулярно-променевої епітаксії.

Ефузійні комірки, що використовуються в системах молекулярно-променевої епітаксії – це зазвичай або циліндричні тиглі з внутрішнім діаметром 1...2 см і завдовжки 5...10 см, що мають на виході круглу циліндричну діафрагму діаметром $d_0=5...8$ мм і завтовшки $L_0 \cong 0,5$ мм, або одноканальні конічні тиглі аналогічних розмірів. Для виготовлення тиглів використовується піролітичний графіт високої чистоти або піролітичний нітрид бору *BN*. Перевагами графіту є низька вартість і простота обробки, що уможливує створення термостабільної конструкції з точним регулюванням температури. На жаль, графіт складніше зневажується, і він хімічно активніший, ніж *BN* (наприклад, графітові комірки не використовують для випаровування алюмінію). Комірки з *BN* не допускають кінцевої обробки і повинні використовуватись у початковому вигляді, що погіршує точність контролю температури.

• Тигель, заповнений речовиною, призначеною для випаровування, розташовується вздовж осі резистивного нагрівача з окису алюмінію. У стандартних конструкціях ефузійних комірок спіраль з дроту танталового нагрівача фіксується двома концентричними циліндрами з Al_2O_3 . Внутрішній циліндр особливої форми містить тигель, який у нижній частині являє собою теплоізольоване чорне тіло, що містить припаяну термопару. Проводи термопар пропускаються крізь легкі трубки з окису алюмінію так, щоб спай термопар міг торкатись дна тигля. Зовнішній циліндр з окису алюмінію оточений кількома шарами тонкої гофрованої танталової фольги для ефективної теплоізоляції окремих комірок. Кожна ефузійна комірка монтується

на молібденовому тримачі, що забезпечує можливість точного юстування і швидкого демонтажу. Для всіх кріплень та електричних з'єднань в комірках використовують тільки тантал або молібден.

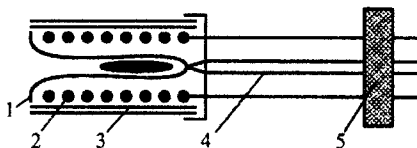


Рис. 11.10. Молекулярне джерело:

1 – тигель з піролітичного нітриду бору або склоуглецю; 2 – резистивний нагрівник із танталового дроту; 3 – тепловий екран із танталової фольги; 4 – термопара; 5 – несучий фланець

Зовнішній вигляд типового молекулярного джерела наведено на рис. 11.10. Треба відзначити кінчну форму тигля, яка необхідна для створення заданої діаграми напрямленості молекулярного джерела і зменшення її залежності від ступеня заповнення тигля. Такі джерела здебільшого використовують для випаровування галію, алюмінію, індію та для легуючих елементів – кремнію, берилію.

На рис. 11.11 наведена ефузійна комірка, в якій використовуються високоефективні самопідтримуючі танталові тепловипромінювальні елементи, що в сукупності утворюють набір тепловипромінювачів великої площі.

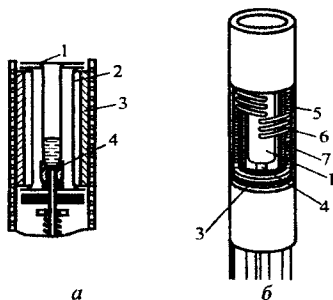


Рис. 11.11. Схематичне зображення ефузійної комірки, що використовується у сучасній системі молекулярно-променевої епітаксії. Наведений переріз центральної частини вузла комірки ліворуч (а) і весь вузол ефузійної комірки з частковим перерізом праворуч (б): 1 – конічний тигель з піролітичного BN, графіту або склоуглецю; 2 – нагрівний пристрій; 3 – радіаційні екрани; 4 – термопара; 5 – оболонка нагрівача; 6 – водяне охолодження; 7 – трубка з фольги

Термопара забезпечує контроль і керування температурою. Комірка має загальну водяне охолодження, яке ефективно ізолює її від навколишнього середовища.

11.4.Епітаксія плівок $GaAs$

Для вирощування плівок $GaAs$ за допомогою молекулярно-променевої епітаксії використовують два методи. У першому з них плівка росте під дією пучків тетрамерних молекул миш'яку (As_4) та атомів Ga . У другому методі необхідні компоненти плівки, що росте, подаються на нагріту підкладку у вигляді пучків димерних молекул (As_2) й атомів Ga . Молекулярний пучок As_4 створюється при завантаженні ефузійної комірки чистим миш'яком, а для створення пучка As_2 в комірку вносять $GaAs$.

У першому методі росту молекули As_4 адсорбуються на поверхні у рухливому фазу-попередник і за відсутності Ga їхній коефіцієнт прилипання дорівнює нулю. З температурної залежності часу життя визначається енергія десорбції молекул As_4 , яка складає $\sim 0,4$ еВ. При одночасному потоках галію I_{Ga} та миш'яку I_{As} , As_4 має температурно-незалежний коефіцієнт прилипання (у діапазоні температур 450...600 К), залежний від інтенсивності потоку галію I_{Ga} . Якщо $I_{Ga} \gg I_{As}$, десорбція As_4 щодо його адсорбції є процесом другого порядку, а якщо $I_{Ga} \ll I_{As}$, вона є домінуючим процесом. Однак, навіть якщо $I_{Ga} \gg I_{As}$ то коефіцієнт прилипання As_4 не перевищує 0,5. Однак при $I_{Ga} \ll I_{As}$, з кожним наступним атомом Ga зв'язується один атом As .

Ці результати пояснюються процесом дисоціативної хемосорбції під час парної взаємодії молекул As_4 , адсорбованих на сусідніх вузлах Ga (рис. 11.12,а). Якщо поверхнева концентрація As_4 незначна порівняно з кількістю вузлів Ga , швидкість процесу визначається ймовірністю зіткнення між молекулами As_4 , що зумовлюють реакцію другого порядку. А з підвищенням поверхневої концентрації As_4 зростає ймовірність того, що молекула, яка надійшла, знайде

найближчі вузли зайнятими. При цьому швидкість десорбції стає пропорційною до кількості підведених молекул (процес першого порядку).

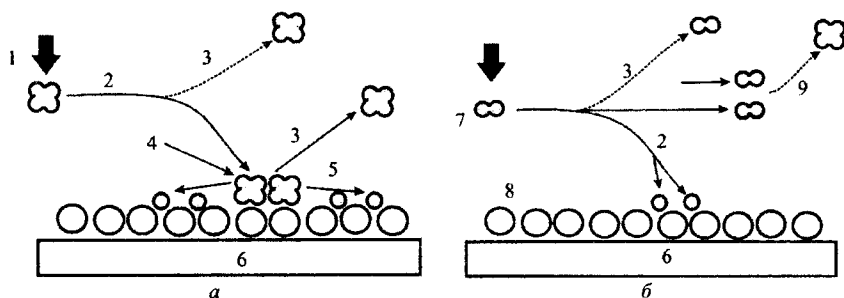


Рис. 11.12. Основні риси моделей росту шарів GaAs за допомогою молекулярно-променевої епітаксії на підкладках GaAs з Ga-стабілізованою поверхнею:

а – ріст потоків As_4 і Ga при температурах, нижчих від 600 K; б – ріст з потоків As_2 і Ga при температурах, нижчих від 600 K.

- 1 – фізсорбований стан As_4 ; 2 – міграція; 3 – десорбція; 4 – хемсорбований стан;
 5 – реакція 2-го порядку; 6 – підкладка GaAs; 7 – фізсорбований стан As_2 ;
 8 – дисоціативна хемсорбція; 9 – асоціація і десорбція

За другим методом росту спочатку відбувається адсорбція молекул As_2 в рухому, слабо зв'язану фазу-попередник (рис. 11.12, б). Дисоціація адсорбованих молекул As_2 здійснюється лише під час міграції, коли на поверхні вони нашттовхуються на пару вузлів Ga. За відсутності на поверхні вільних адсорбованих атомів Ga молекули As_2 характеризуються цілком вимірюваним часом життя на поверхні, однак неперервної конденсації не відбувається.

При цьому коефіцієнт прилипання молекул As_2 є функцією потоку атомів галію I_{Ga} , перетворюючись на одиницю лише при $2I_{Ga} > I_{As_2}$ або при багатшаровому галієвому покритті. Якщо відношення потоків (інтенсивностей пучків) As_2 і Ga дорівнює або більше від одиниці та проходить ріст стехіометричного GaAs.

Поверхнева структура під час росту задається відношенням потоків I_{As_2} і I_{Ga} та залежить від температури підкладки й абсолютної величини потоків. Швидкість росту кристалічних плівок GaAs при молекулярно-променевої епітаксії повністю визначається інтенсивністю пучка Ga, що падає на поверхню

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур підкладки. Це означає, що майже всі атоми Ga , які підходять до поверхні, вбудовуються в епітаксійний шар, що росте.

Описана модель росту для $GaAs$ за кінетикою є справедлива також для $AlAs$, InP , більшої кількості інших напівпровідників $A^{III}B^V$ і з незначними змінами для потрійних з'єднань $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$.

На практиці плівки $Al_xGa_{1-x}As$ з високим ступенем кристалічної досконалості можна вирощувати при одночасному спрямуванні на підкладку пучків Ga , Al і надлишкової кількості As_4 . Оскільки коефіцієнт прилипання Al на $GaAs$ дорівнює одиниці, нескладно змінюючи площини потоків елементів III групи, здійснювати керування складом вирощуваної плівки.

Введення домішки в молекулярно-променевої епітаксії здебільшого здійснюється за допомогою додаткових ефузійних комірок, що містять заданий легуючий елемент. Електричні та оптичні властивості вирощених плівок залежать від потоку домішкових атомів на поверхню росту, від коефіцієнта їх прилипання та часу життя на поверхні, особливо при великих потоках атомів основних речовин, а також від характеру реального впровадження домішок у ґратку та ступеня їхньої електричної активності.

При молекулярно-променевої епітаксії у діапазоні параметрів росту використовують лише ті легуючі матеріали, які мають значення коефіцієнта прилипання рівні одиниці. Розглянемо ріст $GaAs$. На сьогодні для $GaAs$ для використання в молекулярно-променевої епітаксії виявлено чотири акцепторні домішки: берилій, магній, германій та іонізований цинк. З них слід виділити берилій, що дає змогу отримувати p - $GaAs$ з концентрацією до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при досконалій поверхневій морфології легованого шару. У разі його введення не виникає сегрегації або аномальної дифузії домішки. Концентрація активних акцепторів прямо пропорційно залежить від температури ефузійної комірки, тобто тиску пари Be .

Донорні домішки легше, ніж акцепторні, вбудовуються в ґратку $GaAs$ при

молекулярно-променевої епітаксії. Кремній може бути донорною домішкою при молекулярно-променевої епітаксії $GaAs$ і $Al_xGa_{1-x}As$. При легуванні оловом концентрація донорів в $GaAs$ прямо пропорційна до потоку Sn в молекулярному пучку і може бути легко доведена до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

При використанні матеріалів п'ятої групи системи елементів Менделєєва – миш'як, сурма, фосфор для їхньої сублимації використовують тиглі великого об'єму. Встановлено, що миш'як сублимується переважно у вигляді молекул As_4 . Молекулярні джерела для формування пучка As_2 є двозонними. Контейнер з миш'яком розміщують у низькотемпературній зоні ззовні від частини високовакуумного модуля росту, яка прогривається. Температура цієї зони визначає величину молекулярного потоку. У високотемпературній зоні на гарячій металевій нитці здійснюється каталітичний розклад молекул $As_4 \rightarrow As_2$. Між зонами розміщують вакуумний вентиль, яким можна регулювати величину потоку молекул, а також від'єднувати контейнер з матеріалом від високовакуумної частини на час відпалу або перезавантаження.

11.5. Газофазна епітаксія з металоорганічних сполук

В основі газофазної епітаксії з металоорганічних сполук лежать реакції піролізу легколетких металоорганічних сполук (МОС), наприклад, триметилгалію і триметиларсину або триетилгалію і триетилфосфіну, з хімічною реакцією між компонентами, що виникають на нагрітій підкладці. Режим епітаксії контролюється парціальними тисками реагентів і температурою підкладки.

За допомогою МОС-епітаксії можна вирощувати більшість напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$. Для вирощування сполук $A^{III}B^V$ замість металоорганічних сполук елементів п'ятої групи можуть використовуватися гідриди відповідних елементів. Відповідно такий технологічний процес називають МОС-гідридною епітаксією. Для її реалізації використовують металоорганічні сполуки, наприклад: $Ga(CH_3)_3$ –

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур триметилгалій (ТМГ), $Ga(C_2H_5)_3$ – триетилгалій (ТЕГ), $In(CH_3)_3$ – триметиліндій (ТМІ), $In(C_2H_5)_3$ – триетиліндій (ТЕІ), $Al(CH_3)_3$ – триметилалюміній (ТМА) (в загальному вигляді – MR_3 , де M – метал, R_3 – (CH_3) або (C_2H_5) – алкіл). Гідриди: AsH_3 – арсин, PH_3 – фосфін.

У більшості досліджень за РГФ (ріст з газової фази) МОС складних напівпровідників використовується метилова й етилова металоорганіка. Такі сполуки порівняно прості у виготовленні і легко піролізуються в атмосфері водню, виділяючи атоми відповідного металу і, як побічні продукти, метан або етан. В табл. 11.1 наведено деякі металоорганічні сполуки, що використовуються для вирощування плівок складних напівпровідників.

Таблиця 11.1

Металоорганічні сполуки, що використовуються для вирощування тонких плівок напівпровідників

Група металу в періодичній системі елементів	Сполука	Символ
IIa IIb	Бисциклопентадиєнілмагній	Cp_2Mg
	Диметилцинк	$DMZn$
	Диетилцинк	$DEZn$
	Диметилкадмій	$DMCd$
	Диметилртуть	$DMHg$
	Диетилртуть	$DEHg$
IIIa	Триметилалюміній	$TMAI$
	Триметилгалій	$TMGa$
	Триетилгалій	$TEGa$
	Диетилхлорид галію	$DEGaCl$
	Триметиліндій	$TMIn$
	Триетиліндій	$TEIn$
IVa	Тетраметилолово	$TMSn$
	Тетраетилолово	$TESn$
	Тетраметилсвинець	$TMPb$
	Тетраетилсвинець	$TEPb$
Va	Триетилфосфін	TEP
	Триметилсурма	$TMSb$
	Триметиларсин	TMA_s
VIa	Диметилтелур	$DMTe$
	Диетилтелур	$DETe$

Зокрема, на їх основі були отримані бінарні сполуки $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{IV}$, а також важливі потрійні і четверні сполуки $A^{III}B^V$.

Розпад газової суміші металокерамічної сполуки зазвичай проводять у відкритому реакторі (рис. 11.13).

Кристалізація в ході РГФ МОС здійснюється під час пропускання однорідної газової суміші реагентів з газами-носіями над нагрітою підкладкою в реакторі з холодними стінками. Парціальними тисками різних газових компонентів можна керувати електронною системою, що контролює швидкість потоку від кожного джерела. Це дає змогу з найвищою точністю керувати параметрами росту, забезпечуючи відтворюваність результатів.

Металоорганічні сполуки, які використовують для вирощування напівпровідникових плівок, за кімнатної температури є переважно рідинами, хоча деякі з них при цій самій і вищій температурі залишаються твердими. Ці речовини

зазвичай мають порівняно високий тиск пари і легко можуть бути доставлені в зону реакції, пропускаючи газ-носіє, наприклад H_2 , через рідину або над твердим тілом, які відіграють роль джерела. Гідриди, що використовуються для росту напів-провідникових плівок, при кімнатній температурі є газами і, зазвичай, застосовуються як незначні добавки до H_2 . Ці металоорганічні і гідридні компоненти змішуються в газовій фазі і піролізується в потоці H_2 у відкритому реакторі при атмосферному

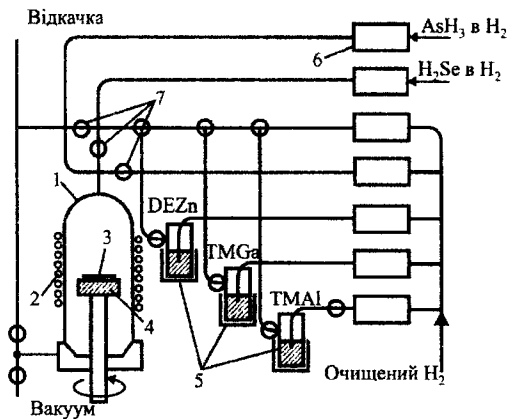


Рис. 11.13. Схематичне зображення вертикального реактора для РГФ МОС за атмосферного тиску, що використовується для росту легованих епітаксійних шарів $Al_xGa_{1-x}As$:

- 1 – кварцовий реактор; 2 – високочастотний нагрів;
- 3 – підкладка; 4 – підложка;
- 5 – термостабілізовані комірки; 6 – сенсори потоку;
- 7 – пневматичний клапан

або частково зниженому (~ 70 мм рт.ст) тиску. Як правило, температура піролізу становить 600...800° С. Нагрівання джерел газових сумішей та підкладки забезпечується потужним радіочастотним генератором з частотою близько 450 кГц. Монокристалічна підкладка розміщена на графітовому тримачі. При цьому газова суміш поблизу поверхні підкладки нагрівається до високих температур, тоді як стінки реакційної камери залишаються порівняно холодними, що призводить до осадження напівпровідникової плівки на кристалічній підкладці при малих втратах реагуючих речовин на поверхні реактора.

Багатшарові, багатокомпонентні епітаксійні структури можуть бути послідовно вирощені в єдиному ростовому циклі. Типові реактори, що використовуються для РГФ МОС, мають пристрій, що дає змогу під'єднувати кілька металоорганічних і гідридних джерел. Водночас, оскільки в процесі не беруть участі речовини, можливе створення різких меж між різними матеріалами.

Розглянемо процеси під час МОС-гідридної епітаксії (рис. 11.14). Реакція

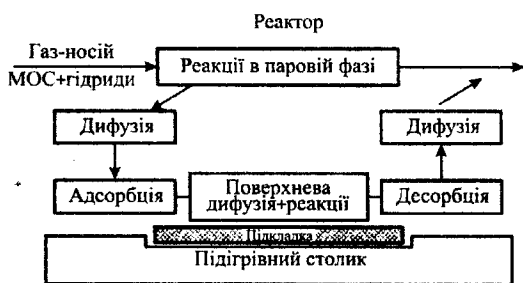
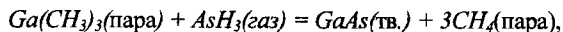


Рис. 11.14. Схема реактора МОС-гідридної епітаксії

відбувається в газопотоці за атмосферного чи пониженого тиску в реакторі з холодними стінками. Газом-носієм здебільшого є водень. Окремі стадії повної реакції протікають вже в газовій

фазі. Завершальні стадії та вбудовування в ґратку відбуваються на поверхні напівпровідника. Типові реактори дають змогу використовувати кілька металоорганічних і гідридних джерел, тому в єдиному циклі росту можна послідовно вирощувати почергові шари різних матеріалів. Це дає змогу одержувати багатшарові багатокомпонентні епітаксійні структури, серед них надґратки. При цьому створюються різкі межі між шарами та досягається їхня однорідність.

МОС-гідридна епітаксія – найпростіша з усіх технологій одержання епітаксійних шарів сполук $A^{III}B^V$ з газової фази. Сумарною реакцією утворення сполук $A^{III}B^V$ є реакція типу



яка відбувається з утворенням численних проміжних сполук. Для легування домішками акцепторного типу найчастіше використовують диетилицинк $Zn(C_2H_5)_2$, а донорного – H_2S , H_2Se або SiH_4 .

Піроліз металоорганічних сполук елементів третьої групи відбувається протягом кількох стадій, під час яких послідовно усуваються алкільні групи, але і в газовій фазі, і на поверхні підкладок проміжні продукти майже не виділяються. Остаточний продукт – металічний алюміній, галій або індій – висаджується тільки на поверхню підкладок, причому швидкість піролізу залежить від природи поверхні. Це свідчить про те, що реакція утворення сполук $A^{III}B^V$ з металоорганічних сполук елементів третьої групи та гідридів елементів п'ятої групи є суто гетерогенною реакцією.

Серед проміжних стадій реакції піролізу можуть спостерігатися реакції з утворенням вільного вуглецю, однак він не забруднює епітаксійних шарів. Непередбачуване легування вуглецем виникає за наявності органічних домішок у вихідних металоорганічних сполуках, які за температури росту легше розкладаються з утворенням вільного вуглецю, ніж з утворенням CH_4 або C_2H_6 .

Як правило, швидкість росту під час МОС-гідридної епітаксії менша від отриманої з термодинамічних розрахунків. Кінетика конкретних процесів росту виявляється недостатньо швидкою для встановлення рівноваги в системі. На температурній залежності швидкості росту R , поданий у координатах Арреніуса (рис. 11.15), можна виділити три режими перебігу процесу:

- кінетичний (450...550°C для $GaAs$) – швидкість росту контролюється кінетикою хімічної адсорбції або розкладання сполук миш'яку;

- дифузійний (550...800°C) – швидкість росту лімітується доставкою компонентів через суміжний шар;

- високотемпературний (>800°C) – швидкість росту лімітується десорбцією продуктів реакції. Навіть за таких високих температур швидкість росту практично не залежить від парціальних тисків гідридів.

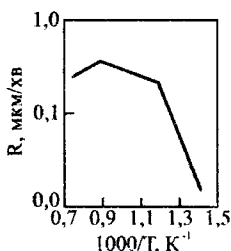


Рис. 11.15. Температурна залежність швидкості росту *GaAs*

Як правило, ріст шарів здійснюється в дифузійному режимі. Кінетичний режим реалізується не тільки за низьких температур, але й у разі великих відношень парціальних тисків $[B^V]/[A^{III}]$ у газовій фазі. Утворені шари мають низьку якість.

У дифузійному режимі швидкість росту сполук практично не залежить від потоків гідридів неметалів, однак морфологія поверхні та електрофізичні параметри вирощених шарів істотно залежать від відносної кількості атомів елементів п'ятої та третьої груп у газовій фазі. Під час росту *GaAs*, коли $[As]/[Ga] \leq 4/1 \dots 6/1$, нелеговані шари мають дірковий тип провідності та порівняно погану морфологію поверхню. Коли відношення $[As]/[Ga]$ перевищує 8/1, шари набувають електронного типу провідності з бездефектною поверхнею. Оптимуму можна досягти, коли $[As]/[Ga] = 12/1$. Під час росту твердих розчинів *GaInAsP* відношення $[B^V]/[A^{III}]$ підтримується в межах 26...73.

Умови росту твердих розчинів сполук $A^{III}B^V$ з заміщенням елементів третьої групи зручно вибирати так, щоб швидкість росту була прямо пропорційною до потоків алкілів металів. У такому разі склад твердих розчинів легко контролювати, задаючи парціальні тиски відповідних компонентів у газовій фазі реактора. Наприклад, відношення *GaAs/InAs* у твердому розчині дорівнює відношенню *Ga* і *In* у твердій фазі.

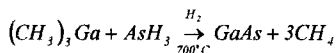
Під час вирощування шарів твердих розчинів із заміщенням елементів п'ятої групи співвідношення впроваджених у кристалічну структуру атомів елементів

п'ятої групи залежить від температури та істотно відрізняється від їхнього співвідношення в газовій фазі. Це явище контролюється процесами на поверхні і спостерігається також під час епітаксії з молекулярних пучків.

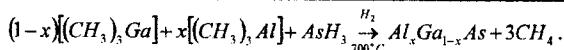
Металоорганічні сполуки, які можуть використовуватися для вирощування напівпровідникових шарів, за кімнатної температури переважно є рідинами (триметилгалій, триетилгалій, триметилалюміній, диметилцинк), хоча деякі з них навіть і за вищої температури залишаються твердими (триметиліндій). Ці речовини здебільшого мають доволі високий тиск пари і легко можуть дістатися в зону росту внаслідок пропускання газу-носія через рідину або над твердим тілом. Як газ-носії, як правило, використовується чистий водень або суміш водню з азотом. Металоорганічні сполуки містяться в металевих контейнерах-випарниках, які підтримуються за певних температур, наприклад, ТЕГ при 0°C, ТЕІ при 30°C. Через випарники пропускається водень, очищений дифузією через паладієвий фільтр. Витрати підтримуються регуляторами витрати газу. Гібриди переважно використовують у вигляді десятипроцентної суміші з воднем, іноді – нерозчинені.

Існують різноманітні конструкції реакторів. Для наукових досліджень і дослідного виробництва використовують горизонтальні реактори, розраховані на роботу з однією пластиною. Основна особливість реакторів такого типу та, що в них регулюється тільки температура тримача підкладок, який нагрівається інфрачервоними лампами чи індуктивно. Температура стінок реактора не регулюється.

Механізм росту під час РГФ МОС. Для конкретного випадку РГФ МОС $GaAs$ з використанням $TMGa$ і AsH_3 результуюча хімічна реакція може бути записана у вигляді



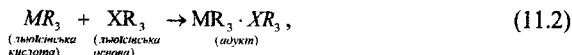
За допомогою аналогічних реакцій вирощують тонкі плівки та інші бінарні, потрійні і четверні сполуки. Наприклад, для росту $Al_xGa_{1-x}As$ зазвичай використовується такий процес:



У цьому разі склад епітаксійної плівки безпосередньо визначається відношенням вихідних парціальних тисків $TMGa$ і $TMAI$ у газовій фазі.

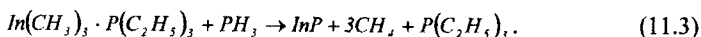
У процесі росту є можливість керування складом, швидкістю росту, які визначають електричні та оптичні властивості епітаксійної плівки. Для створення епітаксійних плівок зацікавлення викликають сполуки, що містять елементи III групи – *аддукти*.

Аддукт являє собою з'єднання між молекулою – акцептором електронів (льюїсівська кислота) і молекулою – донором (льюїсівське з'єднання). Такий донорний зв'язок слабший від вуглецевого зв'язку ковалентного металу, і сила його істотно залежить від характеру органічної групи, з'єднаної з елементом, що входить до складу речовини, яка кристалізується. У випадку сполук $A^{III}B^V$ аддукти утворюються в ході реакції



де R – алкіл, M – метал, X – елемент V групи. Для багатьох аддуктів ця реакція обернена і нагрівання призводить до їхньої дисоціації.

Використовуючи аддукти $In(CH_3)_3 \cdot P(C_2H_5)_3$, вироцують InP . У такому разі *In*-вмісний алкіл спочатку реагує з льюїсівською основою, тобто триетилфосфіном, утворюючи стійкий аддукт $In(CH_3)_3 \cdot P(C_2H_5)_3$, типу 1:1 відповідно з реакцією (11.2). Донорний зв'язок порівняно сильний завдяки відсутності зв'язаних з фосфором реактивних атомів водню, які могли б легко викликати відокремлення вуглеводню з утворенням полімеру $(InRPH)_n$. Тому добавка PH_3 до цього аддукту призводить не до утворення нестійкого аддукту $InR_3 \cdot PH_3$, а до кристалізації InP згідно з реакцією



Для створення стійкого аддукту типу 1:1 найприйнятнішою речовиною є TEP завдяки її високій термостабільності. У системі з короткочасним

перебуванням речовин над нагрітою підкладкою він, зазвичай, не розкладається. При заміні в (11.3) PH_3 на AsH_3 вирощують шар арсеніду індію, що не містить помітної кількості фосфору.

Кристалізація в ході РГФ МОС. РГФ МОС напівпровідникових сполук здійснюється, як правило, протягом кількох послідовних етапів, що відбуваються в різних зонах реактора.

Під час РГФ МОС спеціально створюється нерівноважна ситуація, коли газова фаза, що надходить, містить більшу концентрацію реагентів, ніж було б у разі рівноваги з підкладкою за температури росту.

У рівновазі хімічні потенціали кожного з компонентів μ_i у газовій і твердій фазах повинні бути однаковими. У разі відхилення від рівноваги вона прагне відновитись під впливом термодинамічної сили, пропорційної до $\Delta\mu$. Умова відновлення рівноваги визначає максимально можливу кількість вирощеної твердої фази. Отже, максимальна швидкість росту обмежена вимогами термодинаміки і швидкістю пропускання перенасиченого газу через реактор.

За винятком дуже високих температур швидкість росту виявляється істотно меншою від термодинамічно обчисленого значення. Кінетика конкретних процесів росту є недостатньо швидкою для встановлення рівноваги в системі. Найчастіше рівновага існує поблизу вирощуваної поверхні, але відсутня в газовій фазі далі від цієї поверхні. Швидкість росту пропорційна до різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ між газовою фазою на вході та тією частиною газу, яка перебуває в рівновазі з вирощуваною плівкою.

Термодинамічні міркування часто визначають також склад вирощуваного потрійного або четверного твердого розчину $A^{III}B^V$. Якщо на межі росту встановлюється термодинамічна рівновага, то склад речовини, що росте з газової фази певного складу за певної температури, диктується термодинамікою.

Якщо газову фазу вважати ідеальним газом, то хімічний потенціал i -ї компоненти газової суміші дорівнюватиме

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0},$$

де P_i – парціальний тиск i -ї компоненти. Індекс “нуль” стосується чистої речовини в газоподібному стані.

Точний термодинамічний опис твердої фази вимагає урахування її неідеальності, тобто для твердого тіла урахування того, що

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

де a_i – активність, яку часто визначають як добуток концентрації x_i на коефіцієнт активності γ_i , що виражається через параметр взаємодії. Цей параметр може залежати від різниці сталих ґратки бінарних сполук, що утворюють твердий розчин. Для системи *AlAs-GaAs* з майже однаковою міжатомною віддаллю в обох компонентів твердий розчин доволі близький до ідеального. Навпаки, у системі *InP-InSb*, де елементарні комірочки компонентів сильно відрізняються за розмірами, відзначаються істотні відхилення від ідеальності, що призводять до наявності області незмішування. Інакше кажучи, існує цілий інтервал складу, в якому вказані компоненти не утворюють твердого розчину. Зрозуміло, що для отримання певної інформації про залежності складу твердого розчину, що росте, від складу газової фази (яка є сумішшю реагентів з газом-носієм) необхідне відповідне термодинамічне оцінювання.

На рис. 11.16 наведена, наприклад, схема реалізації вирощування епітаксійного шару *GaAs* методом РГФ МОС. Динаміка газового потоку в реакторі за атмосферного або наближеного до атмосферного тиску призводить до утворення приграничного шару біля нерухої поверхні підкладки. Товщина цього шару збільшується в напрямку потоку. Знижена швидкість газу в цій області призводить до утворення квазінерухомого газового прошарку, що визначає перенесення реагентів до поверхні підкладки. Досягнувши поверхні,

реагенти зв'язуються на ній, встановлюючи в кожній точці поверхні стаціонарний градієнт, що викликає їхню дифузiю.

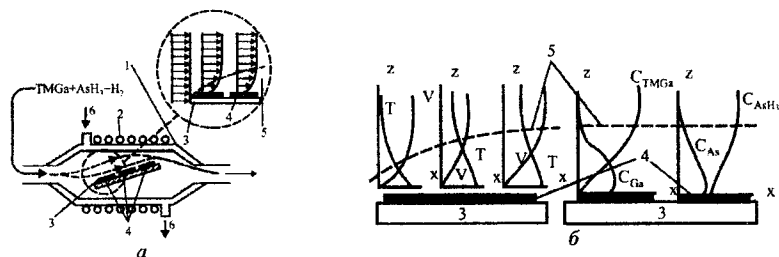


Рис. 11.16. Схематичне зображення кварцової трубки горизонтального реактора з холодними стінками для РГФ МОС (а) і розподіл температури (T), швидкості потоку (V) і концентрації(c) реагентів у дифузійному приграничному шарі (б):

1 – кварцова трубка; 2 – височастотний генератор; 3 – нагрівач; 4 – підкладка;
5 – дифузійний приграничний шар; б – водяне охолодження

Приграничний шар характеризується також значним градієнтом температури, дифундуючи крізь який, реагенти можуть розкладатись, вивільняючи атоми речовин, необхідних для росту шару. Якщо швидкість дифузії через приграничний шар перевищує швидкість розкладу реагентів, то на ріст плівки можуть впливати каталітичні ефекти на поверхні.

Епітаксія відбувається за рахунок термодинамічних сил. Однак реальна швидкість росту часто виявляється меншою від максимального значення, що допускається термодинамікою. Це означає, що процес обмежується кінетичними ефектами на поверхні підкладки. Можна очікувати, що кінетика під час РГФ МОС і молекулярно-променевої епітаксії матиме подібний характер. У разі РГФ МОС кінетичними процесами є адсорбція на поверхні, поверхневі реакції, прибудовування до поверхневих атомних сходинок тощо. Кожний з цих етапів може в принципі визначати швидкість росту. Однак процес РГФ МОС лімітується поверхневою кінетикою лише за дуже низьких температур. Зазвичай найповільнішим процесом у послідовності подій, зв'язаних з РГФ МОС, є дифузія реагентів через приграничний шар, і саме вона часто визначає швидкість росту в цьому процесі.

Легують вирощуваний епітаксійний шар в ході РГФ МОС введенням у газовий потік відповідного реагенту. Цей реагент дифундуватиме через приграничний шар точно так само, як основні реагенти, що його створюють. Впровадження домішок у кристалічну ґратку може визначатись або поверхневими реакціями (адсорбцією – десорбцією чи поверхневим каталізом), або термохімічною реакцією реагентів.

В загальному випадку звичайно розглядають три механізми РГФ МОС: ріст, що визначається термодинамікою, ріст, що визначається дифузією реагентів у приграничному шарі, і ріст, що визначається поверхневою кінетикою.

Швидкість газового потоку в реакторі за фіксованих парціальних тисків реагентів впливає на швидкість росту, що визначається термодинамічними процесами, змінюючи у той чи інший бік кількість матеріалу, який переноситься через реактор. Ця швидкість також впливає на товщину приграничного шару і тим самим – на швидкість росту, що визначається дифузією. В обох випадках збільшення швидкості газового потоку прискорює ріст епітаксійного шару. Підвищення епітаксійного тиску реагентів у газовому потоці також у всіх випадках збільшує швидкість росту.

Підвищення температури підкладки збільшує швидкість росту, якщо остання лімітується поверхневою кінетикою. Однак для екзотермічних процесів, які відбуваються в РГФ МОС, підвищення температури росту зменшує рівноважний вихід реакції, а якщо швидкість росту визначається термодинамікою, зменшує її. Якщо процес росту лімітується дифузією, температура мало впливає на швидкість росту.

11.6. Контроль процесу епітаксії

Для дослідження епітаксійного росту у реальному часі використовують метод дифракції швидких електронів. За цим методом електронний пучок з енергією 10...15 кеВ падає на кристалічну поверхню, яка досліджується, під ковзним кутом 1...2°. За цих умов електрони, незважаючи на високу енергію,

проникають на глибину тільки кількох атомних шарів. Тому він дає змогу одержати інформацію про кристалічну структуру поверхні. Відстань між дифракційними смугами, які спостерігаються на флуоресцентному екрані, зв'язана з періодом розміщення атомних рядів на поверхні кристала співвідношенням $ad = L\lambda$, де a – відстань між рядами атомів у напрямку, паралельному до пучка, що падає; d – відстань між рефlekсами на екрані; L – відстань між зразком і екраном; λ – довжина хвилі де Бройля для електрона. Добуток $L\lambda$ можна визначити на зразку з відомим параметром ґратки. Одержане значення використовується для визначення параметра a досліджуваного зразка, без зміни геометрії експерименту та енергії електронів.

За виглядом дифракційної картини можна швидко оцінити структуру, розміри та якість кристалічного шару. Дифузний фон на картині відповідає аморфному матеріалу. Наявність півкілець свідчить про те, що структура поверхні полікристалічна. Якщо досліджуваний зразок має монокристалічну структуру, дифракційна картина є системою впорядкованих один щодо одного рефlekсів у вигляді світлових плям (точок) або смуг (тяжів). Останні спостерігаються, якщо поверхня атомарно-гладка, причому смуги на зображенні тим вужчі, чим досконаліша поверхня. Довжина стрижнів обернено пропорційна до товщини області дифракції. Якщо спостерігаються лінії Кікучі (світлові смуги, що розходяться у вигляді віяла), то кристал характеризується дуже високою структурною досконалістю. Якщо рельєф грубшає, то проникнення електронів у кристал збільшується (збільшується товщина області дифракції), і смуги розпадаються на сітку точкових рефlekсів. Якщо під час розупорядкування рельєфу порушується структура поверхневого шару, зникають також і лінії Кікучі. Наявність рефlekсів V -подібної форми свідчить про утворення регулярно розміщених нахилених граней. Утворення двійників призводить до накладання дифракційних картин від областей кристала з нормальним і двійковим пакуванням атомів.

Розглянемо зміну електронोगрамі під час підготовки пластини перед епітаксією. У початковий момент здебільшого спостерігаються розмиті точкові рефлекси на доволі сильному дифузному фоні, що свідчить про наявність на поверхні захисного шару оксиду. З підвищенням температури підкладки інтенсивність рефлексів збільшується в міру десорбції захисного шару. Відпал призводить до згладжування поверхні. Іноді можуть навіть спостерігатися додаткові стрижні, що свідчать про зміну кристалічної структури на поверхні.

Відомо, що чиста поверхня кристала перетворюється на структуру з мінімальною поверхневою енергією, яку називають *надструктурою*. Розмір елементарної комірки реконструйованої кристалічної ґратки відрізняється від розміру елементарної комірки в об'ємі кристала. Тому на дифракційній картині між основними смугами виникають смуги дробового порядку.

Надструктура може характеризуватися добутком ($m \times n$), в якому числа m і n показують, у скільки разів збільшився розмір елементарної комірки вздовж азимутів, що збігаються зі сторонами неперебудованої елементарної комірки. Якщо під час перебудови виникає центр інверсії, ставлять літеру C : $C(m \times n)$. Утворенню надструктури ($m \times n$) відповідає виникнення на дифрактограмі між кожною парою сусідніх тяжів неперебудованої структури (їй відповідає позначення (1×1)) $m-1$ тяжів дробового порядку в одному азимуті та $n-1$ – в другому. Для правильної ідентифікації надструктури загалом недостатньо спостережень тільки в двох азимутах. Наприклад, поверхня, що має доменну структуру з ділянками типу (2×1) і (1×2) , може бути помилково ідентифікована як (2×2) .

За певних умов росту на картині дифракції швидких електронів спостерігаються періодичні зміни яскравості рефлексу, що відповідає дзеркально відбитому пучку електронів – осциляції (рис. 11.17).

Відзначимо найважливіше:

- період осциляцій відповідає часу росту одного моношару;
- середня інтенсивність пучка зменшується з часом;

– амплітуда осциляцій також зменшується з часом аж до нуля на стаціонарній стадії і залежить від умов росту;

– у разі переривання росту інтенсивність збільшується до початкового значення.

У вихідному стані поверхня характеризується рівноважним розподілом терас і сходинок, який визначає відбивальну здатність поверхні і, отже, початкову інтенсивність відбитого пучка. Якщо за час формування одного

моношару адсорбовані на терасах атоми не встигають мігрувати до сходинок, плівка росте переважно пошарово, з утворенням і розростанням двовимірних острівків.

Формування кожного наступного моношару плівки починається після закінчення формування попереднього, шорсткість поверхні, яка визначається густиною острівків, періодично змінюється.

Розглянемо цей процес для окремої

тераси (рис. 11.18). Максимум відбивальної здатності поверхні відповідає повністю заповненому моношару, тобто відсутності острівків. Мінімум відповідає випадку, коли 50 % площі зайнято острівками. Інакше кажучи, якщо товщина плівки кратна половині товщини моношару, то її поверхня дуже груба й інтенсивність відбитого пучка падає до мінімального значення.

У разі осадження цілої кількості моношарів поверхня може бути порівняно гладкою, однак розподіл сходинок, очевидно, принципово інший,

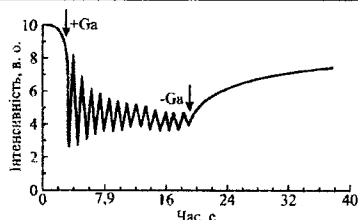


Рис. 11.17. Інтенсивність осциляцій дзеркально відбитого пучка електронів під час росту GaAs

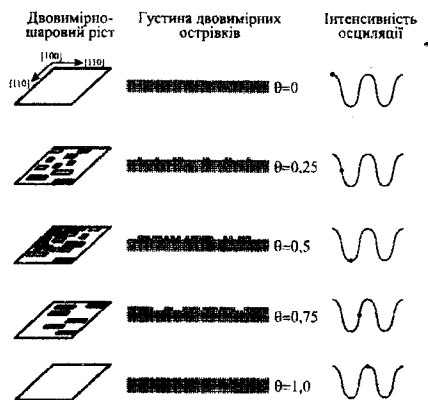


Рис. 11.18. Інтенсивність дзеркально відбитого пучка електронів залежно від міри заповнення поверхневого моношару

ніж у вихідному стані, оскільки початкова інтенсивність не відновлюється навіть після осадження одного моношару.

Багаторазове повторення процесів зародження та розростання острівків призводить до збільшення щільності сходинок. Відстань між ними відповідно зменшується і, якщо на початку росту ширина тераси перевищує відстань, на яку здатен мігрувати адсорбований атом або молекула, то до моменту досягнення стаціонарного стану це співвідношення змінюється на протилежне, тобто фактично змінюється механізм росту. У разі переривання росту рівноважний розподіл сходинок відновлюється.

Зі збільшенням температури до деякого порогового значення система переходить від двовимірно-шарового механізму росту до росту сходинок внаслідок руху. Щільність їх з часом не змінюється, і осциляції, природно, непомітні, хоча двовимірний характер росту зберігається. Здебільшого осциляції не спостерігаються і під час росту на гранях кристала, утворених з невеликим (кілька градусів) відхиленням від сингулярної грані. На поверхні пластини у такому разі формуються тераси, розділені сходинками моношарової висоти. Площини терас орієнтовані за сингулярною гранню.

Важливим практичним результатом досліджень осциляцій є розроблення методики згладжування поверхні перериваннями росту. Показовою в цьому плані є система $AlAs - GaAs$. Для неї існує проблема інвертованого гетероінтерфейсу ($GaAs$ на $AlAs$), якість якого значно гірша, ніж якість $AlAs$ на $GaAs$. Якість як прямих, так і інвертованих меж розділу погіршується зі збільшенням кількості шарів у надгратках $GaAs - AlAs$ і товщини шарів $AlAs$. Якість меж розділу можна покращити, перериваючи ріст на кілька секунд перед початком формування кожного наступного шару. Як правило, повного відновлення гладкості інвертованого гетероінтерфейсу не відбувається. Однак корисний ефект від переривання росту є і полягає в тому, що кожна наступна пара меж розділу не поступається за якістю попередній незалежно від кількості шарів у надгратці. Тривалість кожного переривання обмежена вбудовуванням

домішок із залишкової атмосфери модуля росту. Якщо потрібна для згладжування поверхні вирощеного шару тривалість переривання неприйнятно велика, хорошим рішенням буде відмова від використання техніки періодичних переривань росту. Можна, наприклад, здійснювати переривання щоразу після досягнення першого максимуму осциляції на час, достатній для відновлення прийняттого рівня інтенсивності. Недоліком методу є істотне збільшення часу росту.

Ще один можливий прийом підвищення гладкості поверхні полягає у збільшенні яким-небудь способом довжини поверхневої міграції адсорбованих атомів елемента третьої групи. Такий підхід лежить в основі міграційно-стимульованої епітаксії, яка характеризується тим, що потоки атомів або молекул елементів третьої і п'ятої груп скеровуються на поверхню почергово. Керують заслінками молекулярних джерел так, щоб для заданих величин потоків за один цикл росту кількість атомів елементів третьої та п'ятої груп, що надходять на поверхню, відповідала одному моношару вирощуваної сполуки. Розглянемо знову $GaAs(100)$ і всі можливі варіанти взаємодії атомів Ga і молекул As з поверхнею. Найважливіший процес у міграційно-стимульованій епітаксії – це міграція атомів галію на поверхні, утвореній шаром атомів миш'яку, якщо потік миш'яку перекритий. За таких умов імовірність утворення малорухливих молекул $GaAs$ істотно знижується, а два sp_2 -зв'язки між кожним атомом Ga та атомами As , що лежать нижче, – слабкі. В результаті за температури $\sim 580^\circ\text{C}$ довжина поверхневої міграції атомів Ga збільшується від 7 нм за традиційним методом епітаксії з пучків до 190 нм за міграційно-стимульованою епітаксією, незважаючи на те, що енергія активації цього процесу (1,3 еВ) залишається незмінною. Взаємодія з такою поверхнею молекул миш'яку As_2 або As_4 слабка, і їхня міграція, якщо енергія активації становить 0,25 еВ, залишається доволі інтенсивною навіть за низьких температур.

Поверхня, утворена шаром атомів галію, хімічно дуже активна, однак атоми *Ga* на такій поверхні мігрують дуже легко (навіть за температури плавлення *Ga*) доти, доки не досягнуть активних позицій, таких, як локально

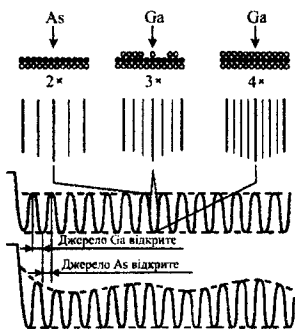


Рис. 11.19. Осциляції інтенсивності дзеркально відбитого пучка під час міграційно-стимульованої епітаксії *GaAs*

осаджені острівки *As* або інші сингулярні точки (злами та сходинки). Молекули миш'яку на шарі атомів галію навіть за низьких температур каталітично розкладаються на атоми, які вбудовуються в епітаксійний шар з утворенням стабільних *sp₃*-зв'язків з атомами галію, що лежать нижче, і з сусідніми атомами миш'яку. Тому міграція атомів миш'яку на стабілізованій галієм поверхні дуже повільна. Однак ізольовані атоми миш'яку

(якщо такі існують) не можуть утворювати *sp₃*-зв'язків і мігрують доволі швидко, доки не досягнуть позицій, сприятливих для вбудовування. Отже, під час епітаксії зі стимульованою міграцією відсутні повільні міграційні процеси, характерні для традиційного способу епітаксії з пучків, і її можна використовувати для вирощування плівок з гладкою поверхнею та високою структурною досконалістю, зокрема, за низьких температур (150 °C для *GaAs*, швидкість росту 0,1 мкм/год, 300 °C для *AlGaAs*).

Осциляції інтенсивності дзеркально відбитого електронного пучка під час міграційно-стимульованої епітаксії зв'язані зі змінами реконструкції поверхні впродовж кожного циклу росту, тоді як під час звичайної епітаксії з пучків осциляції зумовлені періодичними процесами двовимірного зародження (рис. 11.19). Верхня крива на рисунку відповідає випадку, коли концентрація галію N_{Ga} дорівнює поверхневій концентрації N_s , а нижня – $N_{Ga} < N_s$.

В одному квадратному сантиметрі моношару $GaAs(100)$ міститься $N_s = 6,4 \cdot 10^{14}$ атомів Ga і As і, в ідеалі, він повинен осаджуватися за один цикл росту. Для цього необхідно, щоб $J_{Ga}t_{Ga} = N_s$ і $4J_{As}t_{As} = N_s$, де t – час в ході одного циклу, впродовж якого відповідне джерело відкрите (як правило, для обох елементів t становить приблизно секунду). Остання з двох вимог не жорстка, допустиме деяке надлишкове надходження молекул As_2 або As_4 , оскільки зайвий миш'як не вбудовується. Вимога для Ga строгіша, однак і в цьому разі добуток Jt може бути заданий у діапазоні 0,2...2 моношари. При цьому на кривій осциляцій спостерігаються биття з максимумами в точках, для яких добуток Jt кратний цілій кількості N_s . Під час епітаксії зі стимульованою міграцією биття характеризують ті самі явища на поверхні, що й осциляції під час звичайної епітаксії з пучків, тобто процеси двовимірного зародження, що повторюються. Якщо користуватися цією аналогією далі, то загасання биттів з часом свідчить про встановлення рівноважної густини острівків.

Іноді, наприклад, під час вирощування структур з дуже вузькими квантовими ямами, вимоги до якості меж розділу бувають дуже жорсткими. У такому разі варіації ширини ям, зумовлені неповністю сформованим моношаром атомів, призводять до помітної деградації оптичних властивостей структури. Вирішенням проблеми є точне перемикання заслінок в моменти повного заповнення шарів, тобто в моменти, що відповідають максимумам інтенсивності дзеркально відбитого пучка. Такий різновид епітаксії зі стимульованою міграцією адсорбованих атомів називається *фазово-замкнутою епітаксією (phase-locked epitaxy)*.

11.7. Технологія надгратчастих структур

Надгратки – це багатошарові структури, отримані послідовним вирощуванням на відповідній підкладці тонких (<20 нм) почергових шарів не менше як з двох матеріалів одного матеріалу, легованого різними способами. Щоб одержати задані властивості, необхідно проводити контроль атомної

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур структури, дефектів, що спеціально вводяться, залишкових домішок тощо. Для отримання необхідної атомної структури (що визначає електронні властивості надграток) необхідно зосередити увагу на умовах і механізмах росту.

Для вирощування надточних структур використовують молекулярно-променеву епітаксію в поєднанні з різними методами росту, що зв'язані з кристалізацією у високому вакуумі в кінетичному режимі. Такий режим росту дає змогу створювати однорідні метастабільні неупорядковані тверді розчини в системах, які в однакових умовах мали б область незмішування. Подібні тверді розчини за необхідності можуть бути компонентами надграток.

Для створення тонких шарів і різких меж використовують технологію росту з газової фази з використанням металоорганічних сполук (РГФ МОС), яка дає змогу створювати складні багат шарові структури, зокрема, надгратки неепітаксійних (полікристалічних або аморфних) плівок. Для вирощування надгратчастих структур використовується також рідинна епітаксія і метод гарячої стінки.

Під час рідинної епітаксії вирощування монокристалічних шарів здійснюється з перенасичених розчинів. Ріст шару досягається охолодженням рідкої фази, що контактує з підкладкою, нижче від температури насичення. Весь процес поділяється на такі стадії:

- приведення підкладки в контакт з розчином, склад якого відповідає кривій ліквідусу вирощуваної напівпровідникової сполуки;
- вирощування потрібної плівки охолодженням насиченого розчину;
- видалення рідкої фази з вирощеної плівки для зупинки росту.

У разі вирощування надграткової структури епітаксійний процес складається з низки ростових операцій, що використовують різні розчини, склад яких підбирають з метою забезпечення росту необхідних шарів у надгратці. Операції росту чергуються з операціями перенесення підкладки між різними рідкими фазами, що використовуються для вирощування надгратки.

Метод *гарячої стінки* є різновидом технології вакуумного нанесення плівок, яка характеризується тим, що ріст відбувається в умовах, близьких до термічної рівноваги. Основною особливістю методу є наявність нагрітого екрана (гарячої стінки), призначеного для зосередження і спрямування на підкладку речовини, яка випаровується. При цьому виключаються втрати матеріалу, що випаровується, уможливаються підтримування високого тиску пари речовини чи різних її компонент і зводиться до мінімуму різниця температур джерела і підкладки.

Вирощування надграток різних типів. Для вирощування надграток у системі $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$ використовують молекулярно-променеву епітаксію і РГФ МОС. Електронні структури з надгратками на основі $InP-InGaAs$ і $InP-InGaAsP$ вирощують за допомогою РГФ МОС.

Для надграток також широко використовують $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$. Для інфрачервоних приймачів зображення важливим матеріалом є твердий розчин $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Ширина його забороненої зони залежить від молярної частки $CdTe$ і температури середовища. При 4,2 К вона змінюється від $-0,300$ еВ для напівметалічного $HgTe$ до $1,648$ еВ для напівпровідникового $CdTe$. Змінна ширина забороненої зони і висока рухливість електронів роблять цей матеріал майже ідеальним для приладних застосувань. Необхідність у зразках $Hg_{1-x}Cd_xTe$ зі значною площею і високою кристалічною досконалістю для дискретних приймачів і сучасних матриць, розташованих у фокальній площині, викликає цікавість до гетероструктур і надграток з цих матеріалів.

Надгратка $HgTe-CdTe$ є граничним випадком багаточислової гетероструктури $Hg_{1-x}Cd_xTe-CdTe$ з $x=0$. Для їхнього вирощування використовують молекулярно-променеву епітаксію. Кращі надгратки $HgTe-CdTe$, вирощені цим методом за низьких температур, близько 473 К, що виключає будь-яку помітну взаємодифузію під час росту і забезпечує різкість гетеромеж у надгратці. Область взаємодифузії у надгратці, вирощеній при 473 К, не перевищує 2,5 нм за шириною і становить приблизно 1 нм.

Надгратки $HgTe-CdTe$ вирощують на підкладках $CdTe$ (111) з використанням трьох різних ефузійних комірок. Оскільки коефіцієнт прилипання Hg різко падає з підвищенням температури, для отримання доволі великого потоку Hg бажано використовувати як джерело випаровувань металічну ртуть, а не сполуку $HgTe$. Отже, для росту $HgTe$ зазвичай використовують джерела елементарних Hg і Te , а для росту $CdTe$ – окреме джерело $CdTe$. Комірку Hg частіше виготовляють рухомою і для зниження тиску в камері росту вводять її в камеру лише безпосередньо в момент випаровування. За допомогою такої комірки можна підтримувати потік Hg близько 10^{18} атом/см²·с⁻¹ упродовж кількох годин за оптимальної температури росту. Під час росту надграток швидкість вирощування $CdTe$ і $HgTe$ підтримується на постійному рівні – приблизно два моношари щосекунди. У цих умовах можна вирощувати 150-періодичні надгратки, з почергових шарів – $HgTe$ завтовшки 4 нм і $CdTe$ завтовшки 6 нм.

Надгратчасті структури з шарами $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,06 - 0,50$) і $CdTe$ успішно вирощуються за допомогою МПЕ на підкладках різних типів ($GaAs$, Al_2O_3 , $CdTe$). Однак, на відміну від $CdTe$, на них попередньо вирощується буферний шар $CdTe$ завтовшки 2...5 мкм. Ці буферні шари зазвичай мають орієнтацію (111), навіть якщо підкладкою слугує $GaAs$ з орієнтацією (100) або Al_2O_3 з орієнтацією (0001). Тобто надгратки також мають орієнтацію (111).

Вирощування методом молекулярно-променевої епітаксії проводиться зазвичай за температури підкладки близько 580 К зі швидкістю від 0,1 до 0,2 нм/с. Найпростіший молекулярний пучок створюється двома ефузійними комірками: одна з них містить перегнаний у вакуумі Mn (нагрітий до ~1120 К), а друга – $CdTe$ з чистотою 6 дев'яток (нагрітий до ~ 600 К). Наведені вище умови росту дають змогу вирощувати високоякісні 240-періодні надгратки $CdTe-Cd_{1-x}Mn_xTe$, в яких квантові ями, утворені шарами $CdTe$ завтовшки всього 1,6 нм, оточені бар'єрними шарами $Cd_{0,75}Mn_{0,25}Te$ завтовшки 2,1 нм.

Люмінесцентне випромінювання надгратки на два порядки переважає випромінювання, що зазвичай спостерігається в масивному $CdTe$ з хімічно-механічно полірованою поверхнею, або в епітаксійних плівках $CdTe$ на сапфірі, що широко використовується в оптоелектроніці та інтегральній оптиці. Надгратки $ZnS-ZnSe$, епітаксійно вирощені на підкладці $GaAs$ (100) методом гарячої стінки в системі, що містить два незалежні тиглі-випаровувачі – один для ZnS , а інший для $ZnSe$. Найкращі з таких надграток містили більше, ніж 150 напружених шарів $ZnSe$ завтовшки 1 нм і ZnS завтовшки 4,9 нм.

Доволі специфічними системами для надграток є напівпровідникові сполуки $A^{IV}B^{VI}$, наприклад, $PbTe$, $SnTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ тощо. Ці матеріали мають такі властивості, як вузька заборонена зона, висока рухливість носіїв і велика статична діелектрична проникність, яка пов'язана з сегнетоелектричною нестійкою ґраткою. Вивчені надгратки $PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe$ з товщиною шарів від 10 до 50 нм, що вирощуються зазвичай модифікованим методом гарячої стінки на сколі BaF_2 з орієнтацією (111).

Умови росту визначаються температурами двох джерел-випарників, стінок і підкладки. У всій системі підтримується вакуум близько 10^{-6} мм рт.ст. Резервуари, що містять Te , використовуються для вирощування $p-PbTe$ і $p-PbSnTe$ (рис.11.20). Надлишок Te у шарах створює відхилення від стехіометрії. (Під час росту інших надграток, наприклад, $ZnS-ZnSe$ тиглі джерел в обох пічках заповнюються Zn , а резервуари заповнюються Se в першій пічці і S – у другій). Для типових температур джерел 800 К, підкладки

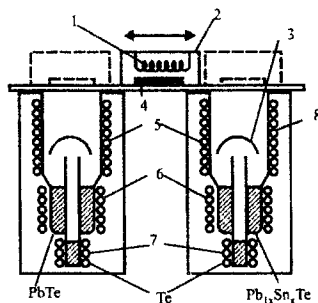


Рис. 11.20. Схематичне зображення пристрою епітаксійного росту надграток $PbTe-PbSnTe$ методом гарячої стінки. 1 – головка з підкладкою; що періодично пересувається двигуном; 2 – нагрівач підкладки; 3 – відбивач пари Te ; 4 – підкладка; 5 – нагрівачі стінок; 6 – нагрівачі джерел; 7 – нагрівачі резервуарів Te ; 8 – стінка з кварцового скла

770...820 К і стінки 820 К у вакуумі приблизно 10^{-6} мм рт. ст. шари $PbTe$, що ростуть, мають n -тип провідності, а шари $Pb_{1-x}Sn_xTe$ – p -тип. Типові концентрації вільних носіїв становлять: $n = (0,5 - 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в $PbTe$ і $p = (2 - 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Перед вирощуванням надгратки на підкладку BaF_2 зазвичай наноситься буферний шар $PbTe$, з товщиною ~ 500 нм. Товщини шарів надгратки визначаються двома обмежувачими факторами:

– нижня межа визначається градієнтом складу за рахунок взаємодифузії компонентів;

– верхня межа, у разі перевищення якої властивості надгратки вже не відрізняються від властивостей масивного матеріалу, визначається довжиною вільного пробігу носіїв.

Надгратки $PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe$ були вирощені також на підкладках KCl з орієнтацією (100). Вибір такої підкладки, а не BaF_2 (111) пов'язаний з тим, що в шарах $PbSnTe$ з орієнтацією (111) існують два типи енергетичних підзон з легкими і важкими ефективними масами, що ускладнює картину електронних станів. Вирощувані надгратки $PbTe-PbSnTe$ на підкладках KCl (100) можуть бути використані для створення лазерів на квантових ямах $PbSnTe$.

Кремній і матеріали на його основі також використовують для створення надграток трьох типів:

– композиційні надгратки з напруженими шарами в системі Ge_xSi_{1-x}/Si ;

– леговані надгратки Si ;

– аморфні надгратки в одній з таких систем: $a-Si:H/a-Ge:H$, $a-Si:H/a-SiN_x:H$ або $a-Si:H/Si_xC_x:H$.

Надгратки Ge_xSi_{1-x}/Si вирощуються зазвичай методом МПЕ на підкладках Si (100) при 823 К. Така температура росту доволі низька, щоб ефективно затримати утворення дислокацій в епітаксійних шарах з неузгодженими параметрами ґратки аж до товщини 250 нм, що перевищує критичну товщину утворення дислокацій. Твердий розчин Ge_xSi_{1-x} можна вирощувати на кремнії

методом молекулярно-променевої епітаксії у вигляді метастабільних когерентно-напружених шарів. Але після відпалу до 1020 К впродовж 30 хв ці напружені шари можуть термічно релаксувати з утворенням сітки дислокацій поблизу межі. У плівках завтовшки вище 50 нм початкова релаксація відбувається за рахунок логарифмічного в часі росту дислокацій поблизу межі, що являє собою процес ковзання, який частково знімає локальні напруження і порівняно слабо впливає на напруження біля поверхні. Релаксація макроскопічних напружень пов'язана з наступною стадією дифузії Ge , особливо в плівках товщих ніж 10 нм. Релаксаційні ефекти в надгратках Ge_xSi_{1-x} можуть помітно позначитись на результатах вимірювань параметрів ґратки такої системи з напруженими шарами.

Леговані надгратки Si можна вирощувати методом молекулярно-променевої епітаксії, строго контролюючи рівень легування, що змінюється в ході процесу. Легувати шар Si , що росте, за допомогою молекулярно-променевої епітаксії можливо трьома способами:

- випаровуванням легуючого матеріалу з додаткового джерела;
- перенесенням домішки з легованого кремнієвого джерела;
- одночасною імплантацією повільних іонів у ході росту.

В якості домішки n -типу використовується сурма, оскільки вона має менший тиск пари, хімічно менш активна і тому зручніша для роботи, ніж миш'як або фосфор. Як домішку p -типу можна використовувати галій, алюміній або індій, але з них лише Ga здатен створювати в півці Si домішковий профіль, яким при температурах підкладки від 873 до 1073 К і концентраціях домішки від 10^{14} до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ легко керувати, змінюючи температуру ефузійної комірки, що містить домішку.

Під час створення надграткових структур багатопарові структури за методом РФФ МОС вирощують, змінюючи газову атмосферу в реакторі. Швидкість такої зміни залежить від величини потоку та геометрії реактора. У разі значних потоків можна замінювати газ доволі швидко, отримуючи різкі

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
гетеропереходи. Час заміни визначається величиною потоку. Тому різкість меж пов'язана зі швидкістю росту і, наприклад, для сполук $A^{III}B^V$ залежить від концентрації в газовому потоці через реактор реагенту, що містить елемент III групи.

Сучасні системи росту дають змогу створювати $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$ надгратки з товщиною окремих шарів до 1,5 нм і високою структурною досконалістю. Надграткові шари та перехідні області на гетеромежах у цих структурах зазвичай можна спостерігати за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії.

Можливе також створення структур $GaAs-AlAs$ з атомно-різкими гетеропереходами методом РГФ МОС, зі зміною складу від $GaAs$ до $AlAs$ практично на товщині одного атомного шару.

Для отримання мінімальної товщини перехідних шарів в епітаксійних структурах під час РГФ МОС склад газової фази поблизу підкладки повинен змінюватись максимально швидко. Разом з тим, навіть ідеально різка зміна газового складу, що досягається відкриттям або закриттям клапана перед зоною росту реактора, під час підходу до поверхні підкладки може розмиватись. Це призводить до плавної, а не різкої зміни складу шарової епітаксійної структури.

Для різкої зміни газового складу під час епітаксії використовують реактори (рис. 11.21.) для РГФ МОС.

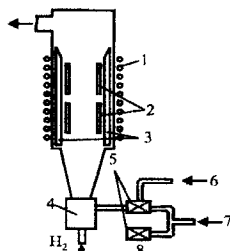


Рис. 11.21 Схематичне зображення оптимізованого реактора для РГФ МОС: 1 – високочастотний нагрів; 2 – підкладки; 3 – графітовий тримач; 4 – камера змішування; 5 – пневматичні клапани; 6 – лінія продування; 7 – компоненти вироцшуваної плівки; 8 – обхідна лінія

В цьому вертикальному реакторі з висхідним потоком газ випускається знизу. Підкладки закріплені на внутрішній стороні порожнистого графітового тримача з прямокутним поперечним перерізом. Кожний компонент газової фази спрямований або в змішувальну камеру реактора, або за обхідною лінією за допомогою пари пневматичних сильфонних клапанів. Обидва канали повинні мати однаковий опір до потоку. Єдина пневматика керує клапанами на вході реактора і в обхідній лінії, відкриваючи один одночасно з закриттям другого, що забезпечує мінімізацію розмиття профілю концентрації.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 11

1. Суть епітаксії: яка різниця між автоепітаксією, гетероепітаксією, хомоепітаксією?
2. Методи отримання епітаксійних шарів.
3. Основні фізико-хімічні процеси при епітаксії.
4. Механізм росту плівок при епітаксії.
5. Що визначає механізм утворення монокристалічних зародків нової фази і кінетику їх наступного росту?
6. Чим визначається структура епітаксійних плівок?
7. Який вплив має температура підкладки при епітаксії?
8. Основні типи дислокацій при епітаксії.
9. Критичний зародок, механізм його утворення.
10. Молекулярно-променева епітаксія, умови її проведення.
11. Фізичні процеси росту при молекулярно-променевої епітаксії.
12. Опишіть поверхневі процеси при вирощуванні тонкої плівки методом молекулярно-променевої епітаксії.
13. Фізична адсорбція: означення та чим вона визначається?
14. Хемосорбція, означення та чим вона визначається?

- 15.Схемотехнічне зображення установки молекулярно-променевої епітаксії.
- 16.Який розподіл потоків у молекулярному пучку згідно Кнудсена?
- 17.Основні технологічні параметри проведення молекулярно-променевої епітаксії.
- 18.Конструкція типової ефузійної комірки як джерела молекулярного потоку.
- 19.Основні методи епітаксії плівок.
- 20.Модель росту при молекулярно-променевої епітаксії.
- 21.Газофазна епітаксія з металоорганічних сполук.
- 22.Схематичне зображення типового реактора для газофазної епітаксії.
- 23.Режим перебігу кінетичних процесів росту в залежності від температури згідно Арреніуса.
- 24.Механізми росту під час епітаксії металоорганічних сполук.
- 25.Основні параметри контролю процесу епітаксії.
- 26.Метод дифракції швидких електронів для контролю процесу епітаксії.
- 27.Визначення надгратки та її параметри.
- 28.Базові технології створення надграткових структур.
- 29.Базовий реактор для створення надграток.

Розділ 12. ІОННА ІМПЛАНТАЦІЯ ТА ЕПІТАКСІЯ В СУБМІКРОННІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

12.1. Фізичні основи іонної імплантації

У виробництві елементів, пристроїв електронної техніки субмікронних розмірів використовують іонну імплантацію чи легування. Технологічний процес – введення легуючих домішок у тверде тіло бомбардуванням його високоенергетичними іонами речовини. За допомогою іонного легування, наприклад, змінюють величину і тип електропровідності напівпровідникового кристалу чи його окремих ділянок (включаючи утворення *p-n*-переходів); формують гетерні області деяких небажаних домішок, які швидко дифундують, синтезують матеріали та ін.

В ході легування іони домішки, прискорені до енергій $10^4 \dots 10^6$ еВ, проникають у тверде тіло та гальмуються в ньому за рахунок численних зіткнень з атомами речовини, що легується. Змінюючи енергії прискорення іонів, можна створювати *p-n*-переходи в зразку, який легується, на різній глибині. При цьому у ньому виникають структурні дефекти, накопичення яких може призвести до аморфізації приповерхневих шарів. Застосовуючи термообробку (зокрема, імпульсну термічну обробку), частково відновлюють структуру речовини, одночасно електрично активуючи впроваджену домішку. Форма розподілу домішки залежить від енергії іонів, що проникають, хімічних і фізичних властивостей домішки та зразка (в іонному легуванні кристалів – також від їхньої температури та напрямку іонного променя). При певній орієнтації кристалічної ґратки легованого зразка щодо напрямку іонного пучка іони домішки можуть проникати порівняно глибоко, проходячи вздовж атомних рядів (площин) і зазнаючи зіткнень лише внаслідок ковзання (явище каналювання).

Упровадження іонів принципово відрізняється від дифузії за механізмом процесу. Рух іонів у напівпровіднику визначається їхньою початковою

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур кінетичною енергією, а не градієнтом концентрації, як під час дифузії. Іонне впровадження – нерівноважний процес, тому концентрації домішок легко досягають граничних значень, а іноді можуть їх перевищувати. Іонне впровадження – швидкий процес; його можна вести за кімнатної температури, застосовувати для легування домішками з низькими коефіцієнтами дифузії або малорозчинними у твердій фазі, а також для легування напівпровідників з низькою температурою плавлення або матеріалів, дифузійне легування яких вимагає високих температур.

Іонне легування порівняно з методом дифузії має низку переваг: дає змогу в ширших межах і з більшою точністю міняти величину поверхневої концентрації домішок при нижчих температурах; допускає істотно більший вибір легуючих домішок; дозволяє отримувати домішкові розподіли різної форми з чіткими межами областей легування; забезпечує більшу чистоту проникаючих домішок і можливість локального легування (вузьким іонним пучком за допомогою захисних масок).

Технологія іонної імплантації дозволяє з високою точністю керувати кількістю легуючої домішки під час легування. Іонна імплантація характеризується універсальністю та гнучкістю процесу, що дозволяє одержувати необхідні концентрації домішки навіть у випадках, коли інші методи непридатні. Необхідна

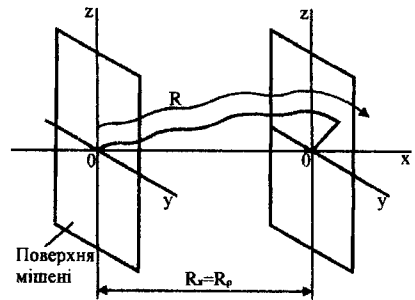


Рис. 12.1. Довжина пробігу впроваджених іонів (R - повна довжина пробігу; R_p - проекція повної довжини пробігу)

площа та конфігурація легування на поверхні об'ємного матеріалу задається шляхом нанесення на поверхню об'ємного матеріалу необхідної, заданої конфігурації захисного шару, тобто фактично створенням заданої маски, внаслідок чого відкривається доступ потоку імплантованих частинок лише до

Розділ 12. Іонна імплантація та епітаксія в субмікронній технології електронної техніки
заданої поверхні. Матеріалом для масок можуть бути фоторезисти, нітриди, полікристалічний кремній тощо.

Після впровадження в зразок (мішень) швидкі іони в результаті зіткнень з атомними ядрами та електронами втрачають свою енергію і зупиняються. Довжина шляху іонів від поверхні мішені (точка 0 на рис. 12.1) до точки впровадження називається довжиною пробігу R , а її проекція на напрямок початкового руху – проекцією пробігу R_p , яка є експериментально одержуваною величиною.

Розподіл пробігу іонів залежить переважно від їхньої енергії й атомної маси, а також матеріалу мішені. Для монокристалічних мішеней на розподіл пробігу впливає орієнтація їхніх граней щодо пучка іонів і наявність ефекту каналювання – рух іонів по каналах, утворених атомними площинами.

Впроваджені в підкладку твердого тіла іони під час руху змінюють напрямок руху внаслідок зіткнень з атомами мішені, які можуть покидати свої початкові положення у вузлах кристалічної ґратки. У результаті, вздовж траєкторії впроваджених атомів утворюються численні вакансії та міжвузлові атоми. Виникають цілі області з порушеною кристалічною ґраткою, аж до переходу монокристалу в аморфний стан. При цьому оцінюють звичайно два види втрат енергії іонами – в результаті взаємодії їх з електронами (як зв'язаними, так і вільними) та з ядрами. В першому наближенні вважається, що обидва види втрат незалежні та діють одночасно. Характерні теоретичні криві ядерного та електронного гальмувань зображені на рис. 12.2. Ядерне

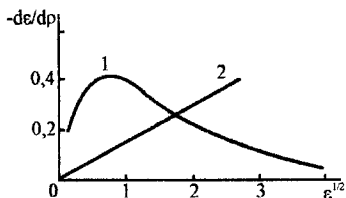


Рис. 12.2. Теоретичні криві для ядерного(1)та електронного (2) гальмування (ρ і ϵ - безрозмірний пробіг і енергія відповідно)

гальмування істотноше за малих енергій, тоді як електронне гальмування переважає, якщо енергії іонів високі. Зі збільшенням маси впроваджуваних іонів зростають потоки енергії за рахунок зіткнень з ядрами мішені.

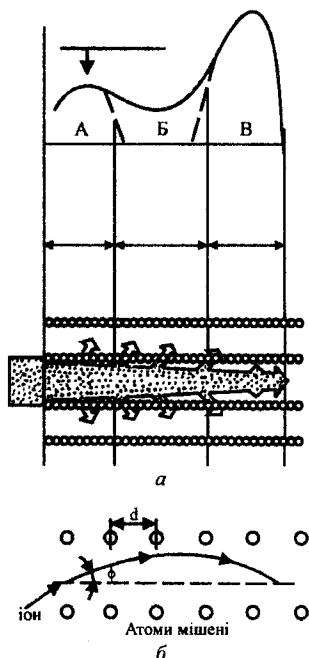


Рис. 12.3. *Схема, що пояснює процеси каналювання та розподілу падаючих іонів за глибиною (а), і траєкторія руху каналюваного іона (б). А - область, в якій розподіл має такий самий вигляд, як і в аморфній мішені; В - розподіл іонів, що створюється каналюванням; Б - область деканалювання*

Електронна гальмівна здатність пропорційна до швидкості рухомих іонів:

$$S_e = kE^{1/2}.$$

Для аморфної мішені коефіцієнт k визначається природою іонів та матеріалу мішені. Оскільки S_e змінюється зі збільшенням енергії E , а S_n залишається

Середнє значення питомих втрат енергії для одного іона, що бомбардує, можна подати у вигляді суми ядерної S_n та електронної S_e складових процесу гальмування

$$-dE / dx = N(S_n + S_e), \quad (12.1)$$

де E – енергія іона в точці x , N – середня кількість атомів в одиниці об'єму.

Згідно з (12.1)

$$dx = -\frac{1}{N} \frac{dE}{(S_n + S_e)}$$

Отже, повна проекція пробігу R для іонів з енергією E визначається як

$$R_p = -\frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n + S_e}, \quad (12.2)$$

Ядерна гальмівна здатність не залежить від енергії рухомих іонів:

$$S_n = 4,3 \cdot 10^{-30} \frac{z_1 z_2}{z^{1/3}} \frac{M_1}{M_1 + M_2},$$

де z_1, z_2 - атомні номери рухомого іона й атома мішені; $z^{1/3} = (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{1/2}$; M_1, M_2 - молярні маси іона та матеріалу мішені.

постійною, повинна існувати деяка енергія $E_{кр}$, за якої $S_e = S_{п}$.

Розподіл пробігів іонів у монокристалічних мішенях відрізняється від їхнього розподілу в аморфних тілах, що в монокристалах напрямок пучка, який падає, може збігатися з одним із основних кристалографічних напрямків мішені (рис. 12.3, а), що зв'язано з ефектом каналювання.

Рух іонів строго по центру каналу малоімовірний. Однак може існувати траєкторія, що осцилює навколо осі каналу, якщо імпантовані іони пересуваються (постійно зберігаючи імпульс, направлений до центра каналу) за допомогою послідовних легких співударів з атомами, що утворюють "стілки" каналу. Така траєкторія руху іонів показана на рис. 12.3, б, де напрямок шляху іона утворює кут φ з віссю каналу.

12.2. Основи технології іонної імплантації

Іонна імплантація здійснюється у два етапи: впровадження іонів і відпал.

Орієнтація пластини щодо іонного пучка істотно впливає на характер розподілу іонів в монокристалічних матеріалах у зв'язку з ефектом каналювання. Цей ефект полягає в тому, що частина іонів рухається вздовж кристалографічних напрямків з малими індексами паралельно до основних атомних площин у кристалі і тому гальмує повільніше, ніж під час руху за іншими напрямками. Такі каналювані іони не розсіюються на значні кути і їхні траєкторії майже прямоканальні. Однак, якщо іони відхиляються від фіксованих напрямків всього на кілька градусів, їхній рух наближається за своїм характером до руху іонів в аморфному тілі. Кут до осі каналу, за якого рух іона стає адекватним руху в аморфному тілі, називається *критичним кутом каналювання*.

Якщо $E \leq 2Z_1 Z_2 e^2 a / r$, то

$$\Psi_{кр} = 0,674 \sqrt{\frac{z_1 z_2 e}{a^3 E}}$$

де z_1, z_2 – атомні номери іонів і атомів мішені; a – віддаль між атомами в ланцюгу, що обмежує канал; r – радіус екранування Томаса–Фермі.

Значення критичних кутів каналювання під час імплантації в кремній іонів різних легуючих елементів наведено в табл. 12.1.

Таблиця 12.1

Критичні кути каналювання у кремнії для іонів, бору, азоту, фосфору і миш'яку

Іон	Енергія, кеВ	Ф _{кр} , град		
		Орієнтація кристала		
		[110]	[111]	[100]
<i>B</i>	30	4,2	3,5	3,3
	50	3,7	3,2	2,9
<i>N</i>	30	4,5	3,8	3,5
	50	4,0	3,4	3,0
<i>P</i>	30	5,2	4,3	4,0
	50	4,5	3,8	3,5
<i>As</i>	30	5,9	5,0	4,5
	50	5,2	4,4	4,0

Якщо вважати, що всі іони ідеально каналювані, то розподіл концентрації іонів у мішені буде мати два максимуми: один для неканалюваних іонів, другий для ідеально каналюваних іонів (рис. 12.4). У напівпровідниковій технології ефект каналювання дає змогу створювати леговані шари на більшій глибині та зменшувати кількість радіаційних порушень.

Для отримання шарів із заданими електрофізичними властивостями під час проведення іонної імплантації контролюють: енергію іонів; дозу імпантованих іонів; густину струму в пучку; час опромінення; орієнтацію кристалічної площини мішені щодо осі пучка; температуру мішені; рівень чистоти середовища, що визначається тиском і спектром залишкових газів в іонному тракті і приймальній камері тощо.

У реальних технологічних умовах тільки незначна частка іонів рухається майже до повної зупинки в режимі каналювання. Розсіюючись на фонах, дефектах структури й електронах, іони, що відхиляються на кути, більші, ніж $\Psi_{кр}$, виходять з режиму каналювання – деканалюють. На деканалювання впроваджених іонів активно впливає температура підкладки.

Залежно від напрямку іонів впровадження може проходити за двома механізмами, що призводять до різної глибини проникнення та розподілу домішки - орієнтоване та неорієнтоване.

Орієнтоване впровадження здійснюється, якщо кут між напрямками падіння іонів і головним кристалографічним напрямком напівпровідникового матеріалу менший від критичного. Рух іонів відбувається каналами.

Глибина проникнення іонів залежить від кристалографічної орієнтації. Якщо напрямок падіння початкового пучка іонів на поверхню пластини відхиляється від основного кристалографічного напрямку і, отже,

від осі каналу, то іони виходять за область каналу і рухаються за хаотичними траєкторіями. У реальних умовах навіть кут падіння відхиляється від осі каналу не більше, ніж на критичний, чисте каналювання не відбувається. Це пояснюється тим, що, поступово впроваджуючись, зі збільшенням дози опромінення частина падаючих на підкладку іонів буде зіштовхуватись з поверхневими атомами. Іони не потрапляють у канали, а відхиляються від початкового напрямку, і в результаті їхнього неупорядкованого руху будуть утворюватись дефектні області, які, своєю чергою, впливатимуть на характер впровадження. У випадку великих доз опромінення концентрація іонів у каналі висока і не всі з них знаходяться в однакових умовах. Енергія іонів, що рухаються в центральній частині каналу, втрачається переважно внаслідок взаємодії з електронами. Втрати енергії іонами, відхиленими від центра каналу, зумовлені також взаємодією з ядрами атомів. Відхилення іонів можливі також і в результаті взаємодії з тепловими коливаннями атомів напівпровідника, дефектами ґратки тощо. Вплив додаткових причин

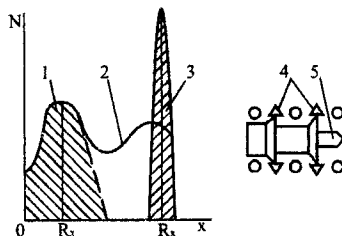


Рис. 12.4. Схема утворення реального профілю концентрації домішок у твердому тілі:

1 – для неканалюваних іонів; 2 – реальний розподіл; 3 – для ідеально каналюваних іонів; 4 – деканальовані іони; 5 – залишок каналюваного пучка

відхилень іонів тим більший, чим далі іон від центра каналу. Зі збільшенням дози опромінення деканалювання стає помітнішим і для доз 10^{15} см⁻² ефект каналювання практично зникає.

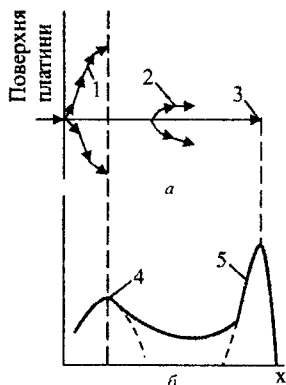


Рис. 12.5. Умовна схема руху (а) і характер розподілу іонів (б) під час орієнтованого впровадження:

- 1 – відхилення іонів під час зіткнення з поверхневими атомами пластин;
- 2 – деканалювання іонів;
- 3 – ідеально каналювані іони;
- 4 – гауссівський розподіл;
- 5 – не гауссівський розподіл

Розподіл іонів під час орієнтованого впровадження, а також умовна схема руху іонів наведені на рис. 12.5.

Перший максимум розподілу зумовлений відхиленням іонів від напрямку каналювання в результаті взаємодії частини з них із поверхневими атомами напівпровідника. Розподіл концентрації на цій ділянці відповідає функції Гауса. Другий максимум розподілу зумовлений ідеально каналюваними іонами. Розподіл цих іонів негауссівський. Середню область кривої розподілу визначали іони, які потрапили в канали, але не в ідеальні умови. Пройшовши деякий шлях, вони деканалювали і впровадились у проміжок між двома максимумами.

Зі збільшенням дози опромінення ймовірність розсіяння іонів на поверхні та подальшого деканалювання зростає і тому каналювання зменшується, другий максимум у кривій розподілу впроваджених іонів знижується, а перший зростає. За вищої дози опромінення і не надто високої початкової енергії іонів другий максимум розподілу взагалі може зникнути на фоні деканалювання іонів.

Розорієнтоване впровадження іонів,

характерне для кута падіння, більшого від критичного, супроводжується неупорядкованим рухом іонів з передаванням значної енергії. Під час кожного зіткнення відбувається передача енергії атомам пластини і гальмування рухомого іона доки він не зупиниться остаточно. Якщо

енергія, що передається іоном, перевищує енергію зв'язку атомів у ґратці, атоми зміщуються та залишають вузли ґратки, в результаті чого утворюються дефекти Френкеля – вакансії й атоми у міжвузловинах. Оскільки первинна енергія іона велика, на шляху його переміщення всередині напівпровідника утворюються численні дефекти зміщень, що зливаються в зони розміром $50 \dots 100 \text{ \AA}$ (рис. 12.6.). З упровадженням іонів кількість і розмір зон із розупорядкованою кристалічною ґраткою збільшуються, і якщо щільність зон велика, то в певний момент напівпровідник переходить в аморфний стан.

Критична доза іонного опромінення, за якої напівпровідник переходить із кристалічного стану в аморфний, називається дозою аморфізації. Аморфізація поверхні кремнієвої пластини під дією іонів фосфору відбувається інтенсивніше, ніж під дією іонів бору. Доза опромінення, необхідна для аморфізації поверхні кремнію, становить $6,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Траєкторія руху іонів має вигляд ламаної лінії (рис. 12.6.), кожна прямолінійна ділянка якої відповідає пробігу іона до зіткнення з атомом ґратки. Повна довжина пробігу іона до зупинки складається з окремих ділянок ламаної траєкторії.

Практичне значення для визначення глибини впровадження іонів має середня довжина проекційного повного пробігу на напрямок початкової швидкості іонів \bar{R}_n – середній нормальний пробіг.

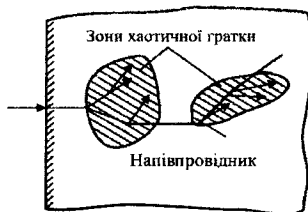


Рис. 12.6. Траєкторія руху впроваджених іонів

Розподіл іонів у разі розорієнтованого впровадження визначається законом Гауса, оскільки зіткнення іонів з атомами ґратки мають ймовірнісний характер

$$N(x) = \left[Q / (\Delta \bar{R}_n \sqrt{2\pi}) \right] \cdot \exp \left[- (x - \Delta \bar{R}_n)^2 / 2 \Delta \bar{R}_n^2 \right],$$

де Q – доза опромінення, см^{-2} ; $\Delta \bar{R}_n$ – середньоквадратичне відхилення нормальних пробігів, см ; x – глибина впровадження іонів, см .

Максимум розподілів відповідає не поверхні підкладки, як у разі термічної дифузії, а віддалі, яка дорівнює середньому нормальному пробігу іонів. Зі збільшенням енергії максимум розподілу зсувається вглиб підкладки, що дає змогу отримувати приховані заглиблені шари з провідністю протилежного типу.

Головною особливістю іонного легування є можливість відтвореного отримання заданої концентрації домішки на даній глибині практично на будь-якій площі підкладки. Це зумовлено тим, що можна з більшою точністю задавати струм іонного променя. У зв'язку з цим стає можливим одержання неглибоких однорідно легованих шарів, а також різких p - n -переходів. Розподілами домішок можна легко керувати в широких межах, змінюючи дозу опромінення, енергію та кут падіння іонів.

Можливості іонного легування більше визначаються параметрами процесу, ніж властивостями пластини кремнію та домішки. Цей метод дає змогу вводити в напівпровідникові пластини іони різних домішок та отримувати необхідні розподіли концентрацій, серед них такі, які неможливо одержати іншими способами.

На відміну від методу дифузії, коли теплова кінетична енергія атомів домішки становить десятки частки електрон-вольт, під час іонного впровадження прискорені іони мають кінетичну енергію в десятки кілоелектронвольт. Іони, що бомбардують підкладку, легко долають поверхневі потенціальні бар'єри, зумовлені наявністю оксидів і забруднень. У зв'язку з чим впровадження відбувається рівномірно на всій оброблюваній площі поверхні. Характеристики

іонно-легованих шарів є більш відтворюваними, ніж під час дифузії. Водночас можливе легування через шар плівки, наприклад, двоокису кремнію. Іонне легування має ще деякі переваги перед дифузією, завдяки чому метод став основним для створення напівпровідникових елементів із субмікронними розмірами як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямку. Оскільки іонним легуванням складно отримати товсті шари понад 1 мкм з відтворюваними параметрами, їх отримують комбінованими методами: спочатку впроваджують з високою точністю задану концентрацію домішки на незначну глибину, потім проводять дифузію цієї домішки на задану глибину. Такі процеси називають *дифузією з іонно – легованих шарів*. Іонне впровадження використовують також для гетерування та для легування шарів в напівпровідникових структурах.

12.3. Утворення радіаційних дефектів та їхній вплив на поверхневу структуру пластин

Під час впровадження в кристалічну підкладку іони зазнають електронних і ядерних зіткнень, однак тільки ядерні взаємодії призводять до зміщення атомів підкладки. Тому іонна імплантація супроводжується виникненням у матеріалі мішені великої кількості різноманітних радіаційних дефектів. Поряд з найпростішими точковими дефектами (міжвузлові атоми та вакансії) можуть утворюватися складніші дефекти у вигляді комплексів точкових дефектів, а також лінійні та площинні дефекти (дислокації, дефекти пакування). Кількість і вид радіаційних дефектів, їхній розподіл по глибині, заряд і рухливість залежать від маси та енергії іонів, дози опромінювання, матеріалу мішені, її температури та кристалічної орієнтації, наявності на її поверхні забруднень тощо. Який створюється методом іонної імплантації легований шар, як правило, має велику кількість дефектів, що не дає змоги використовувати структури на його основі без додаткової обробки (наприклад,

відшалу дефектів, при якому за певних температур може відбуватись релаксація точкових дефектів та об'єднання їх у кластери).

Кількість радіаційних дефектів зростає за лінійним законом зі збільшенням дози імплантації до насичення, коли раніше зміщені атоми знову поглинають енергію від інших імплантованих іонів.

Якщо детально розглядати механізм утворення дефектів, то він є досить складний. Іон, що бомбардує, зіштовхується з атомами мішені, передає їм частину своєї кінетичної енергії. Якщо ця енергія перевищує деяку порогову енергію, близьку за значенням до енергії зв'язку в кристалі, то атом мішені вибивається з вузла ґратки і рухається в кристалі. При цьому він може вибивати сусідні атоми з вузлів, а ті – інші і т.д. Отже, первинний атом викликає каскад атомних зіткнень. Легкі і важкі іони по-різному поведуть себе під час впровадження в тверде тіло, тому навколо їхньої траєкторії дефекти утворюються по-різному (рис. 12.7). Простір, зайнятий складним деревоподібним рисунком цих дефектів, називають *кластером дефектів*.

Зі збільшенням дози імплантації окремі неузгоджені області (кластери) перекриваються аж до утворення аморфного шару певної товщини. Дозу імплантації, за якої утворюється суцільний аморфний шар, називають *дозою аморфізації* (іон/см²). Кількість радіаційних дефектів та їхній розподіл залежать від атомного номера, маси, енергії, дози, ступеня каналювання імплантованих іонів і температури мішені (підкладки). Кількість атомів мішені, зміщених із вузла кристалічної ґратки на одному квадратному сантиметрі, за не надто високих доз імплантації.

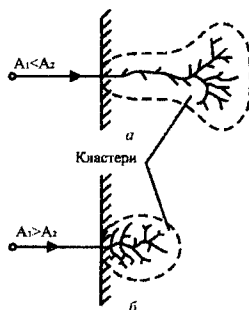


Рис. 12.7. Схема утворення радіаційних дефектів під час впровадження в пластину легких (а) і важких (б) іонів: A_1, A_2 – атомні маси імплантованого іона й атома мішені

$$N_{c,a} = D_i \bar{N}_{6,a},$$

де $\bar{N}_{6,a}$ – середня кількість атомів, що бомбардують, яка визначається за формулою

$$\bar{N}_{6,a} = E / 2E_n \text{ при } E \gg E_n,$$

де E – енергія іона; E_n – порогова енергія зміщення атома мішені з вузла кристалічної ґратки.

На рис. 12.8, як приклад, наведено криві розподілу домішкових атомів і дефектів під час бомбардування кремнію іонами бору з різною енергією. Характерною особливістю кривих розподілу дефектів є їхній зсув щодо кривих розподілу домішкових атомів у бік менших глибин проникнення впроваджуваних іонів (ближче до

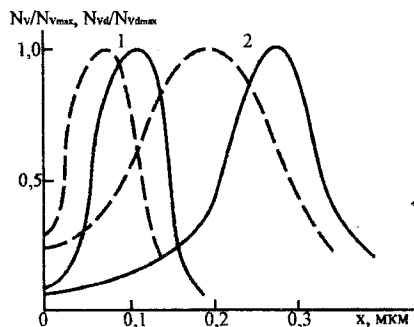


Рис. 12.8. Розподіл упродовженої домішки бору (суцільна лінія) внаслідок імплантації в кремній і дефектів (штрихова лінія):
1 – $E_B = 20$ кеВ; 2 – $E_B = 20$ кеВ

поверхні). Це пояснюється тим, що енергія впроваджуваного атома в кінці його треку ще достатня для деякого просування вперед, але може бути недостатня для генерування дефектів.

Ефект “запізнювання” розподілу дефектів має важливе значення для мікроелектронної технології, оскільки аморфізація структури відбувається тільки в приповерхневих шарах і може не торкатися глибинної її частини. Завдяки цьому опір глибинно-легованих шарів значно менший від опору верхніх аморфних шарів.

За наявності ефекту каналювання (переважаючої імплантації домішки вздовж якої-небудь однієї кристалографічної осі) профіль розподілу дефектів зсувається вглиб мішені. Концентрація дефектів зростає зі збільшенням маси імпантованого іона.

Температура мішені впливає на характер розподілу дефектів двояко. З одного боку, підвищення температури збільшує деканалювання, а отже, кількість генерованих дефектів, оскільки в режимі каналювання іони не зміщують атомів. З іншого боку, підвищення температури призводить до відпалювання дефектів, тобто до зменшення їхньої концентрації.

Відпал дефектів імплантованих шарів. Виникнення дефектів у результаті іонної імплантації призводить до певних змін властивостей матеріалу. Ця зміна може бути шкідливою, непомітною або навіть корисною. Для напівпровідникових шарів вона майже завжди небажана, оскільки радіаційні дефекти зменшують рухливість і час життя носіїв заряду. На діелектричні та металеві шари дефекти інколи можуть впливати позитивно: змінювати коефіцієнти заломлення у приповерхневих шарах світловодів, виготовлених із кварцу, скла або $GaAs$; захоплювати (дефектними центрами) у плівках SiO_2 рухливі іони натрію, найшкідливішу домішку підзатворного оксиду в МОН ІМС; підвищувати швидкість травлення плівок SiO_2 ; зміцнювати поверхневий шар металів.

Однією з основних технологічних операцій зменшення дефектів у технології імплантації є термічний відпал. Основною проблемою при термічному відпалі є визначення мінімальних температури і часу відпалу, необхідних для повної активації донорів та акцепторів за умови повного усунення залишкових дефектів. Крім цього, під час термічного відпалу необхідно досягти повної електричної активності легуючих домішок без значної дифузії атомів домішки.

Відпал майже завжди зменшує концентрацію дефектів у монокристалічних шарах або понижує негативну дію дефектів на електричні властивості напівпровідникових структур. Імплантована домішка може дифундувати у найбільш дефектну область структури – до поверхні, тобто профіль розподілу домішки зсувається до поверхні. Найбільш чутливі до радіаційних дефектів у напівпровідникових шарах такі характеристики: час

життя неосновних носіїв заряду, поверхневий опір, поверхнева та об'ємна концентрація носіїв, рухливість неосновних носіїв заряду в легованому шарі, розподіл в глибині шару, ефективність легування, що визначається як відношення концентрації носіїв до поверхневої концентрації домішки .

На результати відпалу радіаційних дефектів у легованих шарах напівпровідникових пластин впливають температура, час відпалу і, незначною мірою, тиск і склад газів, за яких здійснюється відпал.

Ізотермічний відпал (кінетичний) іонно-імплантованих структур може здійснюватись за постійної температури протягом різного часу. Під час його проведення усуваються радіаційні дефекти та здійснюється перехід впроваджених домішок в електрично активний стан.

У технології швидкого термічного відпалу нагрівання здійснюють за допомогою променя імпульсного лазера (з часом обробки в кілька пікосекунд),

імпульсними електронними та іонними пучками, що скануються електронним променем, сканованим променем лазера неперервної дії, високоінтенсивною імплантатцією та широкосмуговими спектральними джерелами (лампами високої інтенсивності з швидким, близько 50 с, програмованим відпалом). Діапазон густини енергії різних джерел

залежно від часу відпалу показано на рис. 12.9. У разі використання широкосмугових спектральних джерел і нагрівання електронними та іонними пучками зберігаються переваги швидкого термічного відпалу та відсутні ефекти оптичної інтерференції.

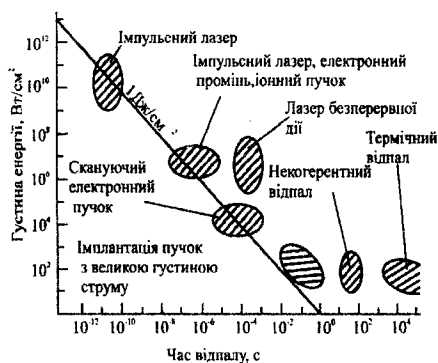


Рис. 12.9. Залежність густини енергії від часу відпалу (тривалість імпульсу) для різних методик швидкого термічного відпалу

Для імпульсного лазерного відпалу використовують лазери з довжиною хвилі випромінювання 0,26...10,6 мкм, що працюють у режимі синхронізації мод (пікосекундний діапазон тривалості імпульсу), модуляції добротності (наносекундний діапазон) та вільної генерації (мікро- і мілісекундний діапазони).

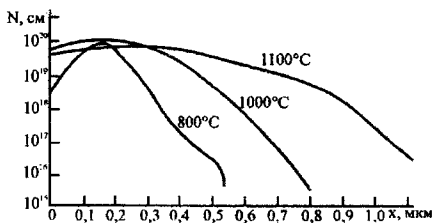


Рис. 12.10. Вплив термообробки на розподіл фосфору, впровадженого в кремній

забезпечує ефективний відпал саме на такій глибині впродовж тривалості одного імпульсу лазерного випромінювання.

Відпал за температур, що перевищують 700°C, призводить до зміни профілю розподілу, і тим сильніше, чим вища температура. Наприклад, на рис. 12.10 наведено вплив термообробки на розподіл фосфору при впровадженні в кремній.

12.4. Технологія іонного легування

Іонне впровадження здійснюють у вакуумних установках з диференційним відкачуванням, в яких ступінь вакууму підвищується в міру руху іонів від джерела до пластин. Для отримання іонів основних легуючих домішок використовують P , As , Sb , BF_3 , BBr_3 , BCl_3 , PCl_3 , CCl_4 , $SiCl_4$ та інші речовини.

В іонному пучку, окрім основної, присутні іони інших домішок. Щоб відокремити їх використовують електромагнітний мас-сепаратор. В області сепаратора всі іони рухаються під дією сили Лоренца за коловими орбітами, радіус яких залежить від маси m і заряду q :

$$r = \sqrt{2mU/(qB^2)},$$

де U – прискорююча напруга; B – магнітна індукція поля, в якому рухається іон.

Завдяки руху за коловими орбітами в сепараторі відбувається розділення іонів за масами і виділяється пучок легуючої домішки.

Для впровадження застосовують *широкий* або *гостросфокусований* пучок іонів. Широкі пучки формуються дефокусувальними лінзами. Впровадження сфокусованим променем здійснюють шляхом його сканування по поверхні пластини.

Пучок іонів спрямований у камеру приймального пристрою, де розміщені пластини. В камері передбачені засоби для орієнтації пластин щодо напрямку іонного променя та для нагрівання.

Основні технологічні параметри іонної імплантації:

- енергія іонів $E = qnU$, де q – елементарний заряд; n – кратність іонізації іона; U – прискорююча напруга. Здебільшого $E = 10 \dots 200$ кеВ;
- густина струму іонного пучка, яка становить $0,1 \dots 100$ мкА/см²;
- доза опромінення Q , що визначається добутком густини струму іонного пучка на час опромінення $Q = jt$. Часто для розрахунків доза опромінення виражається в одиницях поверхневої щільності впроваджених іонів. Для створення електронних структур використовують дози опромінення в діапазоні від $6 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{17}$ см⁻².

Кут нахилу іонного пучка до напрямку головної кристалографічної осі пластини становить зазвичай $7 \dots 8^\circ$.

Властивості отриманих під час іонного легування шарів визначаються зовнішніми електричними параметрами процесу, прискорюючою напругою, щільністю іонного пучка, кутом нахилу пучка, час опромінення пластин, а у разі обробки сфокусованим пучком і швидкістю його сканування.

Під час локального іонного легування можливий незалежний вибір домішкових профілів у вертикальному та горизонтальному напрямках. Для широкофокусного пучка профіль розподілу впроваджених іонів у горизонтальному напрямку формується за допомогою маски, при цьому розміри легованої області більш точно, ніж під час дифузії, відтворюють розміри.

На практиці іонне впровадження здійснюється, якщо кут падіння іонів більший, ніж критичний. Практичні криві розподілу впроваджених іонів мають характерні особливості розрахункових кривих і відрізняються від них наявністю “шлейфа”. Зі зростанням енергії опромінення максимум кривої згладжується і практичні криві сильно відрізняються від теоретичних. Причинами цих відмінностей є: дифузія, яка у випадку розупорядкування кристалічної ґратки висока навіть і за низьких температур; потрапляння в канали неканальованих на початку пробігу іонів; вплив дефектів, що виникають під час іонного впровадження, характер яких може сильно відрізнятись від звичайних дефектів кристала тощо.

Глибина проникнення легуючої домішки залежить від енергії та типу бомбардуючих іонів, атомної та кристалічної структури мішені – підкладки. Концентрація ж легуючої домішки в підкладці залежить від кількості іонів заданої енергії, що бомбардують одиничну поверхню, – дози імплантації.

Маскування використовується під час формування локальних легованих областей і здійснюється нанесенням на поверхню маскувального матеріалу захисного шару заданої конфігурації. Як матеріал масок застосовують діелектричні плівки (SiO_2 , Si_3N_4), фоторезисти і метали (W , Mo , Au). Маскувальні плівки повинні бути досить товстими, щоб повністю гальмувати іони; мати низькі коефіцієнти розпилювання; досить добре розчинятись після опромінення. До термостійкості плівок не ставляться такі жорсткі вимоги, як під час дифузії, оскільки високотемпературний відпал можна проводити вже після видалення плівок.

Матеріал масок власне визначає метод їхнього виготовлення. Так, якщо для кремнію придатні всі відомі методи маскування, то для арсеніду галію – тільки низькотемпературні (анодування, термовакуумне випаровування, низькотемпературне хімічне осадження).

За високих доз імплантації може помітно змінюватись розчинність маскувальних плівок. Наприклад, під час імплантації іонів алюмінію в SiO_2 утворюються змішані шари $SiO_2-Al_2O_3$, які значно гірше розчиняються, ніж чистий SiO_2 . Часто навпаки – швидкість розчинення різко зростає зі збільшенням дози імплантації. Причиною підвищення швидкості розчинення є радіаційні дефекти, що зменшують міцність зв'язків атомів у кристалі. Відпал, як правило, призводить до відновлення початкової швидкості розчинення.

Маскування фоторезистами застосовують у тих випадках, якщо імплантацію ведуть за низьких температур (до 100 °C). Маску необхідно усунути до відпалу. Але за доз імплантації, більших від 10^{14} іон/см², відбувається часткова полімеризація фоторезисту, він стає важкорозчинним у звичайних розчинниках. У такому разі фоторезист видаляють або іонно-плазмовим травленням, або обробкою в гарячій сірчаній кислоті. Пробіг іонів у фоторезистах зазвичай більший, ніж у плівках SiO_2 . Тому необхідно використовувати грубіші шари фоторезисту (>0,5 мкм).

Маскування плівками металу часто застосовують у технології мікроелектроніки, особливо для отримання структур, що самосуміщаються. Вибір металу визначається не умовами імплантації, а конструктивно-технологічним варіантом електронної структури. Тому імплантацію доводиться пристосовувати під той метал, який вибирають із конструктивних міркувань. В технології мікроелектроніки найчастіше використовують плівки алюмінію, золота, молібдену та полікристалічного кремнію завтовшки 0,5...1 мкм. Напівпровідникові пластини досить чутливі до забруднень металами, тому під час проведення імплантації необхідна обережність, щоб не внести шкідливих домішок у напівпровідникові шари. Крім цього будь-які маскувальні плівки

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
повинні забезпечувати надійне маскування пластини від бомбардуєчи іонів, тобто пробіг іонів у них повинен бути меншим за їхню товщину.

Щоб запобігти забрудненням і пошкодженням напівпровідникових шарів під час імплантації чи подальшого відпалу, поверхню підкладки пасивують плівками SiO_2 . Водночас пасивуючі плівки перешкоджають зворотній дифузії та випаровуванню імпантованих іонів, які мають високу леткість (наприклад, фосфору, миш'яку в кремнії або цинку та олова в арсеніді галію). Тому, наприклад, відпал кремнієвих пластин після імплантації часто проводять в окисному середовищі.

Технологічне обладнання для іонної імплантації. Пристрої іонної імплантації, містять, як правило, іонне джерело, екстрагувальну та фокусуєчу оптику, прискорювач, сепаратор мас, пристрій сканування іонного пучка, систему джерел живлення, приймальну камеру, вакуумну систему, а також пристрої контролю та керування технологічним процесом.

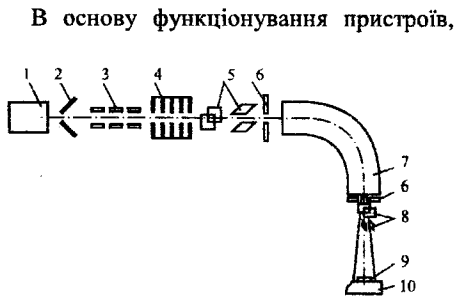


Рис. 12.11. Схема пристрою іонного легування:
1 - джерело іонів; 2 - витягувальний електрод;
3 - фокусуєча лінза; 4 - секційна прискорювальна трубка; 5 - пластина для корекції іонного пучка;
6 - діафрагма; 7 - електромагнітний сепаратор;
8 - пластина електромагнітного сканування;
9 - підкладки; 10 - тримач підкладок

В основу функціонування пристроїв, які стимулюють джерела іонів, покладено різні принципи іоноутворення, за яких створюють певну концентрацію заряджених частинок - іонів. Іони можна утворювати з нейтральних молекул або атомів внаслідок іонізації електронним ударом, фотоіонізації, хімічної чи термічної іонізації, іонізації в результаті співударів з іншими

прискореними іонами тощо.

Реалізація іонної імплантації здійснюється в пристроях, типова схема яких наведена на рис. 12.11. Іони, що імпантуються, отримують шляхом іонізації відповідної пари чи газу й екстрагують із джерела, іонізуючим

потенціалом 10 кВ. Пучок іонів формується за допомогою системи електростатичних лінз. Витягнутий із джерела і сфокусований багатоелектродною електростатичною лінзою 3 іонний пучок прискорюється полем секційного прискорювача 4 і розділяється за масами в електромагнітному сепараторі 7. Для рівномірного опромінення пластин іонний пучок або знову розфокусовують, або сканують ним по поверхні пластин у взаємно-перпендикулярних напрямках. Для його суміщення з щілиною магніту використовуються відхиляючі пластини 5. Збільшення енергії вище 10^{15} Дж забезпечується прискоренням іонів після подавання високої напруги на прискорювальні електроди та мішень (пластини). Геометрія системи дає змогу одержувати пучок перерізом $4 \dots 5 \text{ см}^2$. Розходження пучка становить ± 2 , густина струму $0,3 \dots 10 \text{ мА/см}^2$. Тиск у системі підтримується на рівні 10^{-3} Па в камері джерела іонів і 10^{-5} Па в камері мішені, яку імплантують.

Основні фізичні харак-теристики іонного впровадження – довжина пробігу іонів у твердому тілі та ступінь зміни кристалічної ґратки пластини в результаті її бомбардування іонами. Розподіл пробігів формує певний профіль розподілу впроваджених іонів, а радіаційні дефекти – зміну структури внаслідок іонного впровадження. Глибина проникнення іонів зазвичай не перевищує $0,5 \dots 0,9 \text{ мкм}$.

Розподіл концентрації впроваджених домішок – результат складних процесів, зв'язаних із впливом структури кристалічної ґратки та її змін на характер руху та гальмування іонів. Під дією іонного бомбардування в приповерхневому шарі пластини накопичуються дефекти, і кожна наступна порція іонів рухається в інших умовах порівняно з попередньою. Тому кінцевий профіль розподілу домішок – це суперпозиція багатьох елементарних профілів.

Пристрої іонної імплантації, призначені для легування більших і менших доз іонами високих і низьких енергій, груповим або індивідуальним методом, відрізняються взаємним розміщенням функціональних елементів (рис. 12.12). Так, найпоширенішим типом є пристрої з системою прискорення 5,

розміщеною після мас-сепаратора 3 (рис. 12.12, а), тобто такі, що прискорюють уже відсепарований, ізотопно чистий іонний пучок. Сепарація порівняно низькоенергетичного іонного пучка дає змогу значно знизити габарити і потужність магнітної системи. Таке компонування забезпечує отримання пучків з енергією іонів 100...200 кеВ.

В пристроях іонної імплантації другої групи (рис. 12.12, б) система прискорення розташована між джерелом і мас-сепаратором. Оскільки в цьому випадку здійснюється сепарація іонного пучка, вже прискореного до енергії впровадження, такий тип установок використовують, як правило, для роботи з енергіями іонів до 100 кеВ.

До третьої групи (рис. 12.12, в) належать пристрої з комбінованим прискоренням як несепарованого, так і сепарованого іонного пучка. У цьому разі використовуються два прискорювачі, розташовані після джерела іонів і перед приймальною камерою 4. Це дає змогу отримувати пучок з високою енергією іонів за рахунок його попереднього прискорення до енергії 100 кеВ перед сепарацією і надалі до заданої максимальної енергії, яка може досягати 1 меВ і більше.

Джерело іонів 1, як правило, розміщують у високовольтному модулі 2. Більшість установок іонної імплантації мають фокусуєчі системи 6, які дають змогу істотно знизити втрати потужності, підвищити густину іонного струму та використати тонко сфокусовані іонні пучки.

Існують пристрої іонної імплантації, що відрізняються за способами сканування пучка по підкладці. Застосовується механічне переміщення підкладок щодо нерухомого іонного пучка. У такому разі немає необхідності у системах магнітного чи електростатичного сканування іонного пучка. За таким принципом побудовані, як правило, високоенергетичні пристрої.

Як бачимо з рис. 12.12, системи сканування 7 і 8 можуть розташовуватись як безпосередньо перед приймальною камерою 4 (рис. 12.12, а, в), так і перед мас-сепаратором 3 (рис. 12.12, б). Перший варіант є більш прийнятним,

оскільки сканується робочий, ізотопно чистий пучок безпосередньо біля підкладки. Атоми вихідної імплантованої домішки можуть вводитись в іонне джерело або напуском (якщо домішка подається у вигляді газу), або випаровуванням (для рідкої чи твердої домішки). В іонному джерелі атоми іонізуються. Іони витягуються відповідним потенціалом у прискорювач, де прискорюються до заданих значень швидкостей (енергій). Після попереднього фокусування у першій щільній лінзі пучок іонів прямує в електромагнітний сепаратор, в якому іони розділяють за масами так, що всі сторонні іони відокремлюються від іонного пучка легуючої домішки. Тут також здійснюється мас-спектрометрія іонного пучка. Сепарований пучок фокусується системою щільних і квадрупольних лінз у промінь, який потрапляє в систему сканування. Прискорений сканований промінь прямує в приймальну камеру, де розміщуються оброблювані пластини.

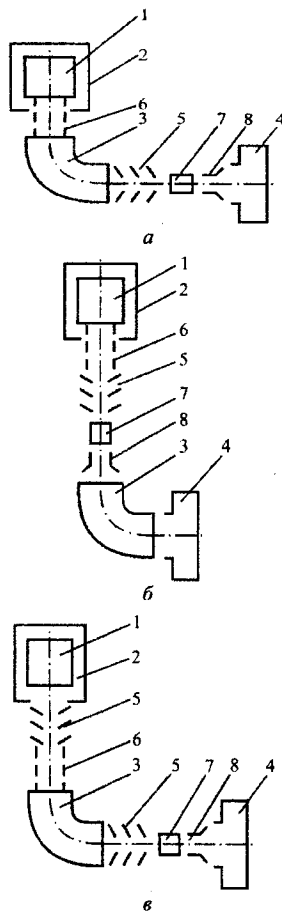


Рис. 12.12. Структурні варіанти пристроїв іонної імплантації:
 1-джерело іонів; 2-високовольтний модуль; 3-мас-сепаратор;
 4-приймальна камера; 5-система прискорення; 6-фокусувальні системи;
 7-8-системи сканування

Для іонної імплантації використовують установки діапазоном енергій від десятків кеВ до декількох МеВ та іонними струмами від мікроампер до

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур міліампер. Найчастіше застосовуються установки з енергією від 500 до 800 кеВ і струмами, що забезпечують опромінення дозами від 10^{10} до 10^{17} іон/см².

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 12

1. Фізична суть іонної імплантації.
2. Переваги та недоліки іонної імплантації в технології електронної техніки.
3. Від чого залежить розподіл пробігу іонів при іонній імплантації?
4. Чим визначається пробіг іонів?
5. Поясніть процес каналювання та представте розподіл падаючих іонів за глибиною.
6. Що таке критичний кут каналювання та від чого він залежить?
7. Схема утворення реального профілю концентрації домішок у твердому тілі.
8. Орієнтоване та розорієнтоване впровадження іонів. Механізм його здійснення.
9. Критична доза іонів. Чим вона визначається?
10. Механізми утворення радіаційних дефектів при іонній імплантації.
11. Що таке доза аморфізації та чим вона визначається?
12. Як здійснюється термічний відпал у технології іонної імплантації?
13. Який вплив термічного відпалу дефектів на основні параметри напівпровідникових структур?
14. Імпульсний лазерний відпал. Основні режими лазерної обробки.
15. Основні матеріали для створення іонного пучка.
16. Як здійснюється сепарація іонного пучка при іонній імплантації?
17. Основні технологічні параметри іонної імплантації.
18. Роль маскуваня в іонній імплантації. Критерії вибору матеріалів для маскуваня.

19. Послідовність проведення технологічного процесу іонної імплантації.
20. Базова спрощена схема пристрою іонного легування.
21. Опишіть перебіг іонного легування від створення іонного пучка до його впровадження в підкладку.
22. Від чого залежить глибина проникнення іонного пучка в напівпровідникову підкладку?

Розділ 13. СУБМІКРОННА ЛІТОГРАФІЯ

13.1. Електронно-променева літографія

Для отримання субмікронних розмірів електронних структур використовують електронно-, і рентгено-променеві та іонну літографії. Схематично процес електронно-променевої літографії показано на рис. 13.1. Формування топологічних рисунків при електронолітографії здійснюється дією

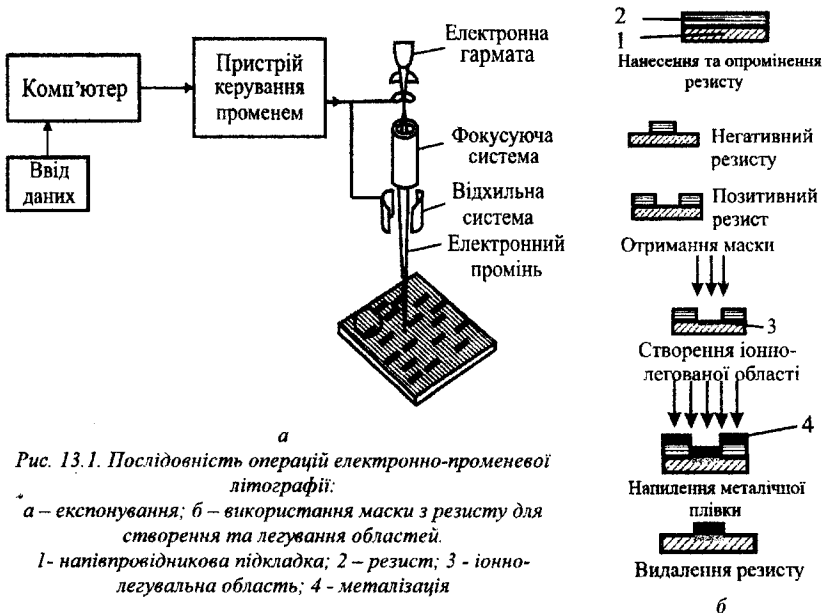


Рис. 13.1. Послідовність операцій електронно-променевої літографії:

а – експонування; б – використання маски з резисту для створення та легування областей.

1 – напівпровідникова підкладка; 2 – резист; 3 – іонно-легувальна область; 4 – металізація

гостросфокусованого електронного променя на чутливий до електронів резист-електронорезист. Експонування електронорезисту здійснюють пучком електронів, який відхиляється електричними і магнітними полями за заданою програмою електронно-променевої установки. Електронний пучок дає змогу також переносити зображення з шаблона або маски на електронорезист.

Електрони діючи локально на електронорезист змінюють його властивості, проходить або руйнація, або зшивання його молекул. У процесі

проявлення селективно усуваються або залишаються в залежності від типу редиства експоновані частини (позитивний або негативний електронорезисти).

Сформований в плівці з електронорезисту згідно з топологічним рисунком рельєф слугує маскою для проведення різних технологічних операцій (епітаксії, дифузії) локального травлення поверхні підкладки (чи нанесених шарів матеріалу на поверхні) іонним пучком або в плазмі, а також для локального іонного впровадження домішки на поверхню чи в об'єм підкладки.

Основи методу електронно-променевої літографії. Довжина хвилі прискорених електронів при електронно-променевій літографії:

$$\lambda = h / \sqrt{2meU} \approx 1,24 / \sqrt{U} ,$$

де m , e – маса і заряд електрона, U – прискорююча напруга, В.

Метод електронолітографії завдяки відсутності ефектів дифракції забезпечує високу роздільну здатність, які обмежують роздільну здатність в оптичному та субоптичному діапазонах і зв'язані з більшою довжиною хвилі експонувального випромінювання ($\lambda = 350...400$ нм). При прискорюючих напругах $10^2 \dots 10^4$ В довжина хвилі електрона міняється від 0,1 до 0,01 нм. Практично електронна літографія дає змогу отримувати мінімальні розміри елементів 0,2...1 мкм, а граничний розмір елемента 0,05 мкм. Іншою перевагою електронно-променевої літографії є велика глибина різкості створюваного зображення. Тому практично не спотворюється рисунок електронної структури під час збільшення глибини рельєфу багат шарових структур та неплоскостності поверхні пластини.

При формуванні зображень з мікрометровими розмірами елементів діаметр електронної плями на резисті повинен бути 2...5 мкм, а у випадку нанометрових розмірів – 0,01...0,05 мкм з густиною струму в плямі 10...100 А/см². Більшість термоємисійних джерел електронів забезпечує струм не вищий від 10 А/см² при діаметрі катода 10...100 мкм.

Електронорезисти та методи їх сканування. Для проведення електронолітографії використовують електронорезисти – композиції електронно-чутливих полімерів в органічних розчинниках. Це переважно органічні матеріали зі значною молекулярною масою, та високою прозорістю у видимому та УФ-світлі. Позитивні резисти виготовляють на основі поліметилметакрилату (ПММА) і полібутенсульфона (ПБС), негативні – на основі полігліцидилметакрилату (ГМА). У назві марки: ЕРП – електронорезист позитивний, ЕРН – електронорезист негативний.

Електронорезисти повинні володіти високою чутливістю до експонуючих електронів: $(1...5) \cdot 10^{-6}$ Кл/см²; високою роздільною здатністю (можливість відтворення елементів електронних структур розміром до 0,2...0,3 мкм); низькою мікрodefектністю плівки резисту (до 0,1 см⁻²); доброю адгезією до поверхні підкладки; високою термічною, плазмохімічною та хімічною стійкістю у технологічних процесах хіміко-технологічної обробки.

До основних параметрів електронорезистів належать: чутливість електронорезисту та мінімальна доза радіації, необхідна для отримання певної товщини резисту, що залишається після проявлення. Вона у свою чергу, залежить від співвідношення швидкостей розчинення S_R експонованих S^* та неекспонованих S ділянок; $(S_R = S / S^* = \overline{M}_w / \overline{M}_{w^*})^{\alpha_S}$, де $\overline{M}_w, \overline{M}_{w^*}$ – середньомасові молекулярної маси неопроміненої та опроміненої ділянок полімеру; α_S – параметр проявника. Для позитивних резистів S_R не перевищує 1:10, для негативних – 2:1. Чутливість залежить від енергії електронів, типу проявника, умов проявлення, товщини резисту тощо. Як правило, менш чутливі резисти, для яких необхідно більше часу експонування, забезпечують більшу роздільну здатність. Розсіювання електронів у шарі резисту, відбивання від поверхні підкладки, а також розсіювання електронів від близько експонованих

ділянок (ефект близькості), збільшують і спотворюють експоновану область. Її розмір в глибині шару більший. Після проведення проявлення стінки вікна мають небажаний нахил. Зі зростанням енергії електронів чутливість зростає, а роздільня падає внаслідок збільшення розсіювання. Інший фактор, що обмежує роздільну здатність, – набряк резистів під час проявлення.

Важливою характеристикою електронорезисту є його контраст Γ , що визначається як тангенс кута нахилу характеристичної кривої до осі абсцис $\Gamma = [\lg(D_0 / D_i)]^{-1}$, де D_i – точка, що відповідає початку прояву позитивного резисту або початку формування нерозчинної зшитой плівки для негативного резисту.

Роздільна здатність резисту може вимірюватися двома способами: за кількістю пар ліній проявленого зображення на одиницю довжини (ліній/мкм) та за найменшою шириною окремої ізольованої лінії (мкм). Визначення роздільної здатності за першим методом дещо спотворює істинну роздільну здатність резисту внаслідок близького розміщення сусідніх ліній, що пов'язано з енергією електронів, матеріалом підкладки тощо. Другий метод більшою мірою відображає властивості резисту, хоч і в цьому випадку між діаметром пучка експонуючих електронів і шириною відтворюваної в резисті лінії існує певний взаємозв'язок, що спотворює цей параметр. Залежність чутливості та роздільної здатності від енергії електронів для деяких резистів наведена на рис. 13.2 і 13.3.

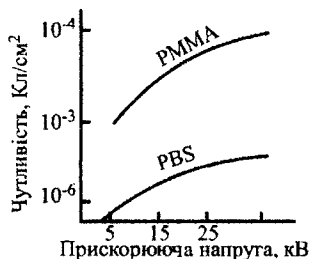


Рис. 13.2. Залежність чутливості позитивних електронорезистів від прискорюючої напруги в пристрої * експонування

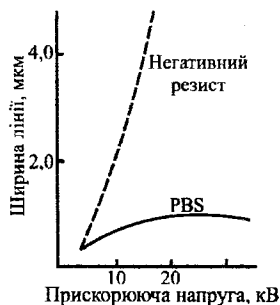
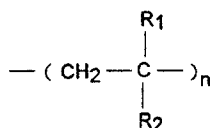


Рис. 13.3. Залежність роздільної здатності електронорезистів від прискорюючої напруги

Важливою фізико-хімічною характеристикою полімеру є *температура склування* T_g . У резистів з низьким значенням T_g може спостерігатися явище холодоплинності, тобто спотворення контурів проявленого зображення. Вони нестійкі під час високотемпературних процесів і мають підвищену мікрodefектність, через розчинення під час проявлення низькомолекулярних фракцій на ділянках, що не підлягають розчиненню.

Позитивні електронорезисти. Основним класом позитивних електронорезистів є полімери – похідні поліметилметакрилату (PMMA) з загальною формулою

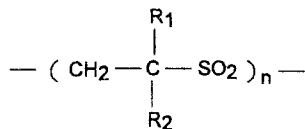


де R_1 і R_2 – аліфатичні або ароматичні замісники (для PMMA $R_1=CH_3$, $R_2=COOCH_3$). Електронний PMMA характеризується високою роздільною здатністю і прекрасними плівкотвірними і маскувальними властивостями. Однак чутливість його недостатньо висока через невеликий радіаційно-хімічний вихід деструкції $G_S=1,3...1,7$.

Заміщенням α -метильної групи R_1 або ефірної групи R_2 можна модифікувати PMMA та підвищити значення G_S . При цьому інколи чутливість електронорезистів зростає майже на порядок, але погіршуються інші його параметри: роздільна здатність та термостійкість. Підвищити чутливість PMMA вдалось збільшенням поглинутої енергії опромінювання, яке спостерігається під час введення до складу полімеру атомів важких металів.

Особливу групу похідних PMMA складають позитивні резисти, до складу яких входять здатні до зшивання структурні одиниці, які при термообробці півки утворюють більш або менш міцні міжмолекулярні зв'язки, що протистоять дії проявника. При експонуванні таких резистів відбувається деструкція як основного ланцюга полімерів, так і утворених під час термообробки зв'язків, а резист на

опромінених ділянках знову стає розчинним. Перевагою цих резистів є вища стійкість до високотемпературних процесів. До позитивних електронорезистів належить поліолефісульфони – співполімери двооксиду сірки з олефінами загальної формули



де $R_1 = -H$ або $-CH_3$; R_2 – аліфатичний або ароматичний замісник. Полімери цього класу характеризуються екстремально високим для позитивних матеріалів радіаційно-хімічним виходом деструкції (10...12), який у декілька разів вищий, ніж для похідних РММА. За чутливістю аліфатичні полісульфони більш ніж на порядок переважають РММА.

Негативні електронорезисти чутливіші, ніж позитивні, хоча характеризуються меншою роздільною здатністю. Негативними електроночутливими матеріалами можуть бути співполімери гліцидилметакрилату (ГМА) із сполуками вінілового і акрилового рядів, радіаційно-хімічний вихід яких G_x в 30...100 разів вищий, ніж значення G_S для полімерів позитивного типу.

Введення в полімери радіаційностійких співмономерів, таких як стирол, фенілакрилат та інші, підвищує термічну та плазмохімічну стійкість негативних резистів, але при цьому чутливість дещо знижується.

До класу негативних електронорезистів належать також співполімери та різні похідні бутадієну та ізопрену. За чутливістю вони не поступаються співполімерам ГМА, але за контрастом та роздільною здатністю значно гірші.

Добре відомими є негативні електронорезисти на основі кремнійорганічних сполук, а також співполімерів складної будови з розгалуженими бічними ланцюгами, що містять вінільні та епоксидні групи.

Важливим аспектом технології є стійкість резистивних матеріалів у режимах травлення. Плазмо- та іонно-хімічні способи травлення мають істотні переваги перед рідинними, особливо під час відтворення елементів субмікронних розмірів.

У методах електронно-променевої літографії з використанням плазмо-хімічного травлення (ПХТ) необхідно враховувати такі фактори:

- негативні електронорезисти мають вищу плазмохімічну стійкість, ніж позитивні;
- найбільш плазмостійкими матеріалами є полімери, макромолекули яких містять в основному або бічному ланцюгу радіаційно- та термостійкі угруповання (ароматичні, ціануратні та ін.). Відносний вміст таких груп визначає плазмо- та термостійкість електроночутливих матеріалів;
- плазмостійкість органічних резистів переважно визначається наявністю або відсутністю залишків кисню при ПХТ, оскільки швидкості усунення полімерних матеріалів у кисневій плазмі в 5...10 разів вищі, ніж у чистій галогеномісткій;
- стійкість резистів також залежить від температури плазми, яка здійснює травлення.

Криюча здатність електронорезистів. Однією з важливих властивостей електронорезистів є *криюча здатність* властивість резистів утворювати на мікрорельєфній поверхні пластин плівку рівномірної товщини. Висока криюча здатність електронорезистів забезпечує необхідну однорідність розмірів елементів на виступах і впадинах пластини.

За коефіцієнт криючої здатності прийнято відношення товщини півки резисту на виступі H_1 до товщини півки резисту у впадині H_2 мікрорельєфу.

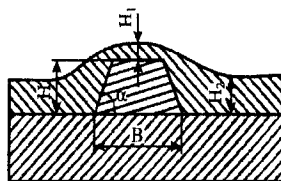


Рис. 13.4. Фрагмент профілю сходинок мікрорельєфу для визначення коефіцієнта криючої здатності

Товщина плівки електронорезисту на гладкій частині пластини H , метод нанесення та сушіння резисту, глибина мікрорельєфу можуть бути при цьому змінними. Товщини електронорезистивної плівки на виступі та у впадині мікрорельєфу вимірюються методом оптичної інтерферометрії в середині виступу або впадини (рис. 13.4).

Шаблони для електронно-променевої літографії. Для субмікронної проєкційної ЕПЛ створюють шаблони на тонких мембранах прозорих для електронів, що є основою для нанесення на неї маски. Для створення на поверхні мембрани якісних маскових покриттів матеріал мембрани повинен забезпечувати проходження електронів з мінімальним розсіюванням, мати необхідну механічну міцність, технологічні та фізичні характеристики. Матеріалами для масок є переважно кремній та його сполуки, а маскувальними покриттями – золото, платина та деякі інші матеріали.

Під час проходження електронних пучків через тонкі плівки електрони залежать від їхньої енергії здійснюють багаторазові пружні та непружні зіткнення з атомами речовин. Для електронів з енергіями 20...100 кеВ, що є оптимальними для здійснення процесів експонування в ЕПЛ, характерними є такі явища: сильне гальмування та розсіювання в середовищі; незначне проникнення; втрата енергії на іонізацію атомів середовища, яка набагато перевищує втрати на гальмівне випромінювання; неможливість ядерних реакцій та виникнення пар.

При енергії електронів на вході та виході з плівок відповідно 50 і 20 кеВ глибина проникнення електронів у плівки з Si , Al , SiO_2 , Al_2O_3 , BN , SiC в 4...5 разів перевищує глибину проникнення в плівки з Au , Pt , Fe , Cu , Mo , W . При цьому бічне розсіювання електронів на одиницю глибини проникнення d/t для тонких плівок з матеріалів першої групи значно менше, ніж для тонких плівок з матеріалів другої групи. Матеріали Si , SiO_2 , Al_2O_3 , Al , BN можуть бути рекомендовані для використання як мембрани шаблонів, а Au , Pt , Fe , Cu , Mo , W можуть бути використані як маски.

Для одержання заданої топології рисунку методом електронно-променевої літографії застосовують сканувальну та проєкційну електронолітографію.

Сканувальна електронолітографія. Сформований у вакуумній камері установки електронний промінь фокусується в площину з шаром електронорезисту. Теоретично можна отримати промінь діаметром 1 нм, але на практиці внаслідок недосконалості електронно-оптичних систем він значно більший. Сканування променя по поверхні шару резисту здійснюється спеціальною системою керування, що впливає на відхильні обмотки електромагніта, а також на відхильні пластини гасіння променя. Експонування шару резисту проводиться окремими ділянками – кадрами, оскільки переміщення променя для обробки всієї площі недостатнє. Сканувати можна двома способами: 1) електронний пучок може бути сформований у дуже тонкий промінь, який модулюється і переміщується по поверхні нанесеного на підкладку резисту для одержання необхідного рисунка; 2) електронний промінь може бути сфокусований у точку субмікронного розміру при таких великих струмах, при яких час експозиції не перевищує 10^{-7} с. Оскільки для одержання рисунків на підкладці з кристалом $0,5 \times 0,5$ см² та розмірами елементів $0,25$ мкм² потрібно 10^{10} позицій променя, то підвищення швидкості експозиції є дуже важливим завданням.

При растровому скануванні промінь переміщується по всій поверхні кадру, вмикаючись і вимикаючись в потрібних місцях відповідно до заданої топології. Продуктивніше *векторне сканування*: промінь переміщується тільки в місцях, що відповідають елементу топології, вмикаючись в момент переходу до наступного елемента. До експонування наступних кадрів переходять прецизійним переміщенням столика з підкладкою за двома лінійними і кутовою координатами.

Суміщення виконують за допомогою міток, отриманих на поверхні підкладки у вигляді виступів з SiO_2 , заглиблень в Si , виступів з матеріалу з високим коефіцієнтом вторинної емісії, наприклад $TaSi_2$. При потрапленні електронного променя на край мітки на виході сенсора з'являється сигнал розузгодження, який обробляється ЕВМ і переміщує столик з підкладкою.

Метод послідовної обробки сфокусованим одиничним пучком електронів забезпечує високу роздільну здатність і точність суміщення. Реально лінії завширшки 0,2...0,5 мкм, точність суміщення близько 0,1 мкм. Перевагою також є відсутність шаблону і автоматизація процесу.

Головний недолік методу – низька продуктивність внаслідок тривалого часу експонування, оскільки із зменшенням діаметра променя необхідно знизити його струм і збільшити кількість рядків сканування.

Алгоритми формування топології. Топологічний рисунок у шарі резисту формують: *растровим скануванням*, при якому спочатку променем малюють потрібну фігуру, потім стрибком переміщують його на інше поле сканування і формують наступну фігуру; *растровим скануванням*, при якому сканування відбувається по всій площі подібно до телевізійного растра, однак дія спостерігається лише на тих ділянках, які повинні бути експоновані; експонуванням всього топологічного елемента зразу променем зі змінним перерізом.

При формуванні топологічних фігур використовують декілька варіантів методу *векторного сканування* (рис. 13.5). Промінь може спочатку обійти контур фігури, а потім рухатися по спіралі до центра (рис. 13.5, в) або, почавши з контуру, описувати петлі, заповнюючи внутрішню частину фігури (рис. 13.5, б); може і не обходити контур (рис. 13.5, а). Перевагою варіантів з обходом контуру є можливість експонування внутрішньої частини променем більшого перерізу, якщо, звичайно, установка дає змогу швидко змінювати розмір перерізу, не створюючи топологічний рисунок (рис. 13.5, д, е).

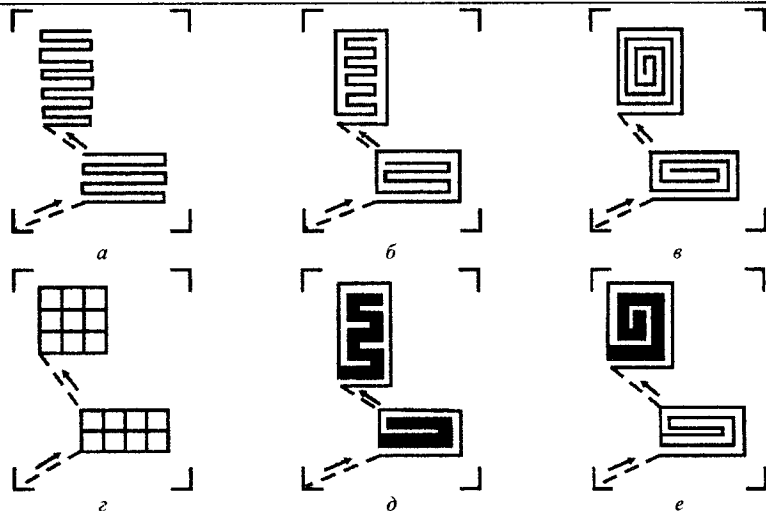


Рис. 13.5. Варіанти експонування скануванням:
 а – растрове сканування; б – растрове сканування по контуру;
 в – спіральне сканування; г – ВЧ-сканування променем із заданим перерізом;
 д – сканування по контуру променем із змінним перерізом;
 е – спіральне сканування променем змінного перерізу

Максимальна роздільна здатність послідовної електронно-променевої літографії визначається мінімальною шириною лінії експонування. Вона залежить від діаметра електронного пучка d і розміру області зворотного розсіювання, тобто області резисту, до якої проникають електрони, що відбилися від робочого матеріалу. При обробці шарів резисту завтовшки 0,3...0,5 мкм електронним пучком діаметром $d = 0,05$ мкм одержано лінії експонування завширшки 200...260 нм, що у 5 разів перевищує розмір діаметра пучка. Отже, якщо в установці для послідовної електронно-променевої літографії діаметр пучка дорівнює d_s , то мінімальний розмір створюваної мікроелектронної структури не може бути меншим від $5d_s$.

Ширина ліній експонування залежить від товщини резисту. Чим тоншим буде шар резисту, тим меншу ширину лінії можна одержати. Треба враховувати, що шари резисту завтовшки 0,2 мкм не мають достатніх захисних властивостей при травленні.

Як зауважено вище, теоретично електронний пучок може бути сфокусований до розмірів порядку одиниць нанометрів. Діаметр електронного пучка за дифракційними умовами визначається виразом $d_s = 15f / D\sqrt{U}$, де f – фокусна віддаль електронної лінзи; D – діафрагма електронної лінзи; U – прискорювальна напруга у вольтах.

У випадку послідовної ЕПЛ на резисті отримані лінії завширшки 0,1 мкм.

Сьогодні електронне експонування застосовується при виготовленні фотооригіналів, фото- і рентгеношаблонів для проекційної електронолітографії, а також надвеликих електронних структур з розмірами елементів меншими від 1 мкм. Під час розроблення обладнання існує тенденція до спеціалізації залежно від застосування електронно-променевих установок.

На рис. 13.6, а–е показано способи обробки резисту на нерухомій та рухомій пластинах.

У першому способі електронний пучок сканується в межах поля відхилення по нерухомій пластині (рис. 13.6, а). Потім напівпровідникова пластина механічно зміщується на величину поля, проводиться зшивання зображень та електронне експонування нової області. Неперервність складеного рисунка забезпечується точністю суміщення.

Існує кілька методів сканування електронного пучка в межах поля відхилення: растровий, векторний і векторно-растровий (рис. 13.6, в–е). Під час *растрового* сканування використовують, переважно електронний пучок круглої форми з гауссовим розподілом густини струму.

Векторний спосіб сканування точкового пучка здійснюється на нерухомій пластині. Він полягає в тому, що рисунок, який знаходиться в межах поля відхилення, розбивається на елементи з фігур правильної форми (прямокутники, трапеції, сегменти, лінії, точки) і пучок найкоротшим, тобто векторним шляхом, пересувається від одного елемента до іншого. Сканування відбувається тільки всередині елемента (рис. 13.6, з).

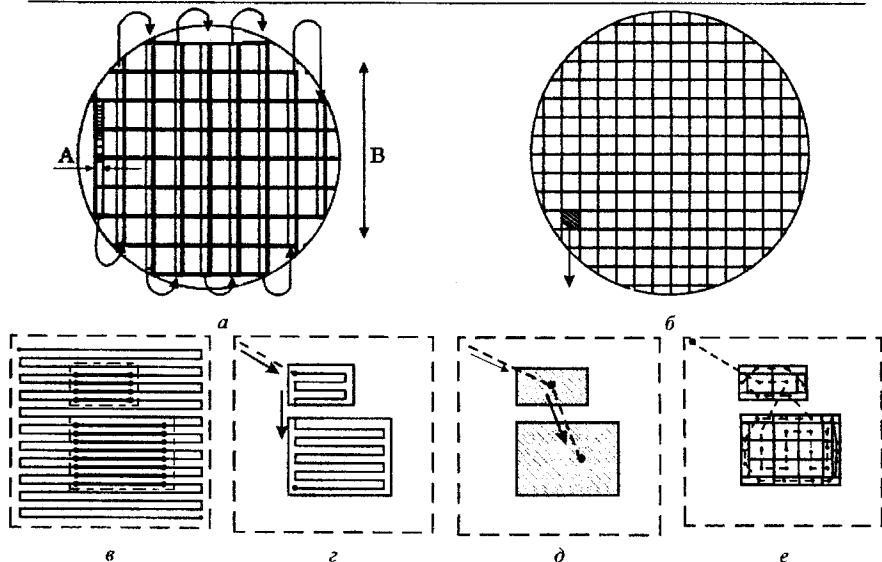


Рис. 13.6. Методи сканування, в електронних генераторах зображення:

а – розміщення полів під час сканування по нерухомій пластині;

б – порядок обробки смуг в ході одночасного сканування зонда і переміщення стола;

в – растрове сканування; *г* – векторно-растрове сканування; *д* – векторне сканування з варіюваним форматом зонда; *е* – векторне сканування з додатковим оконтурюванням

Векторне сканування особливо ефективне у випадку, коли різні ділянки рисунка, залежно від їхнього положення, вимагають різної дози експонування. Така ситуація виникає під час експонування елементів, з розмірами приблизно мікромметр і менше, коли внаслідок розсіювання відбувається часткове засвічування сусідніх ділянок.

Для збільшення продуктивності експонування великих (порівняно з розміром пучка) ділянок використовують метод варіювання формату, реалізований в електронно-набірних установках зі змінною геометрією пучка. Замість того, щоб штрихувати великий елемент растровим переміщенням пучка, можна провести його одночасне засвічування, сформувавши пучок, з розмірами площі елемента. Перевага такої обробки полягає в значному

збільшенні швидкості обробки, а також у покращанні різкості засвічення країв елементів.

Електронний пучок у цьому випадку формується так, щоб густина струму в ньому не залежала від його розмірів на пластині. У результаті зниження густини струму зменшується швидкість засвічування малих елементів, однак продуктивність обробки збільшується за рахунок експонування великих елементів.

Можлива обробка резисту (рис. 13.6, б), під час якої сканування пучка і механічне переміщення стола здійснюються одночасно. Координатний стіл з пластиною неперервно пересувається в напрямку \vec{B} , а електронний пучок сканує (в растровому режимі) в напрямку $\vec{A} \perp \vec{B}$, утворюючи прямокутну область – смугу експонування. Повний рисунок усіх кристалів на пластині складається з ряду прилеглих одна до однієї смуг. Частини рисунка, що входять до складу смуги, можуть бути різними. Якщо топологія ІС така, що смуги різні, то обробка виконується послідовно: спочатку вся пластина покривається в заданих місцях смугами одного типу (стіл переміщується у вигляді серпантину), а потім повторними ходами серпантину покривається смугами інших типів.

Під час *векторно-проекційного* способу обробки топологія розбивається на великі типові фрагменти: прямокутники, смуги, кути, коми тощо. Типові фрагменти формуються на тонкоплівковій масці у вигляді ряду фігурних наскрізних отворів. Розміри кожного отвору збільшені порівняно з реальними розмірами на напівпровідниковій пластині.

Електронний пучок великого діаметра (більший, ніж розмір отвору)

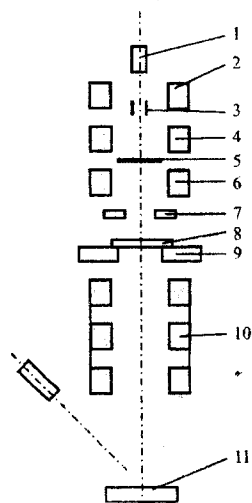


Рис. 13.7. Принципова схема векторно-проекційної установки:
 1 – джерело електронів;
 2 – магнітна лінза;
 3 – дефлектор;
 4 – відхиляюча система;
 5 – маска;
 6 – відхиляюча система позиціонування;
 7 – детектор електронів;
 8 – робоча пластина;
 9 – координатний стіл;
 10 – система збільшення;
 11 – люмінесцентний екран

приблизно зі сталою густиною струму відхиляється від осі електромагнітною відхиляючою системою і опромінює необхідний отвір на масці.

Частина пучка, що пройшла крізь отвір, фокусується і автоматично векторним методом скеровується на пластину в потрібне місце, друкуючи одночасно весь фрагмент (рис. 13.7).

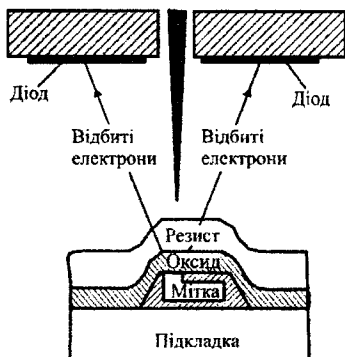


Рис. 13.8. Розміщення мітки суміщення і детекторів відбитих електронів у пристрої суміщення електронно-променевої літографії

Методи суміщення в електронно-променевої літографії. До складу багатьох електронних структур входить кілька топологічних шарів, кожний з яких повинен точно суміщатися з попереднім. У звичайній фотолітографії оператор суміщає фотосаблон з оптичним рисунком на підкладці, спостерігаючи мітки суміщення в оптичний мікроскоп. Точність суміщення таким методом становить 0,25...0,5 мкм. У випадку зменшення

ширини лінії до субмікронного розміру необхідно забезпечувати точність суміщення 0,05...0,2 мкм. Техніка електронно-променевої літографії повинна забезпечити суміщення шарів з такою точністю. Тому це суміщення здійснюється автоматично з високими точністю та швидкістю з використанням відбитих електронів та міток суміщення.

Використання відбитих електронів. Під час опромінення мішені електронами виникає кілька видів сигналів, які можна використати для оцінки розсуміщення – потік вторинних, відбитих або Оже-електронів, рентгенівське випромінювання. Найчастіше для формування зображення поверхні, що опромінюється, реєструють вторинні та відбиті електрони. Різниця між вторинними і відбитими електронами умовно і залежить від їхньої енергії. Вторинними вважаються носії заряду з енергією, меншою від 50 еВ, при цьому максимум розподілу енергії знаходиться між 0 і 10 еВ. Відбиті електрони

мають дуже високі значення енергій, а пік їхнього розподілу близький до піку розподілу енергій первинних електронів.

Процес суміщення починається з приймання сигналу, відбитого від багат шарової структури. Наприклад, мітки суміщення можуть мати вигляд виступів або витравлених заглиблень у матеріалі мішені, вони можуть бути покриті оксидом і в усіх випадках сховані під шаром резисту. На рис. 13.8 показано таку структуру. Шар резисту перешкоджає виходу вторинних електронів з мішені; інформація про положення мітки, яку вони несуть, залишається марною. Однак відбиті електрони мають достатню енергію, щоб пройти крізь кілька шарів. Потік цих частинок може бути зареєстрований та використаний під час суміщення. Цікавим є також походження потоку відбитих електронів, а також те, як впливають структура міток і товщина шару резисту на сигнал розсуміщення та відношення сигнал-шум.

Для детектування відбитих електронів можна використовувати обернено зміщені діоди, заземлені сцинтилятори та каналні електронні помножувачі. Ці детектори реагують на енергію електронів, тобто коефіцієнт підсилення струму в них залежить від енергії частинок, що реєструються. В діодних детекторах залежність коефіцієнта підсилення лінійна для енергій частинок, більших від порогового значення (2...5 кеВ). Утворюється своєрідний фільтр, який усуває всі вторинні електрони і низькоенергетичні відбиті електрони. Залежність коефіцієнта підсилення сцинтиляційних детекторів від енергії має ступеневий характер, причому показник степеня знаходиться між 2 і 3. Найчастіше використовуються кремнієві діодні детектори. На рис. 13.8 показано типове розташування детекторів і підкладки, позначені падаючий промінь та відбиті електрони. Для підсилення сигналу необхідно, щоб детектори поглинали відбиті електрони в якомога більшому тілесному куті. Для цього переважно користуються одним кільцевим детектором або чотирма детекторами, кожний з яких має вигляд сегмента. Наявність кількох детекторів дає змогу ще до

перетворення в цифровий код обробляти сигнал відбитих електронів в аналоговій формі.

Розглянемо, користуючись рис. 13.9, взаємодію електронного променя з міткою суміщення і процес утворення потоку відбитих електронів. Для того, щоб мітки суміщення взагалі можна було виявити, склад їхнього матеріалу або структура повинні відрізнятися від відповідних характеристик сусідніх областей підкладки. Просторовий розподіл відбитих електронів має складний

статистичний характер. Для кількісного опису процесу формування сигналу відбитих електронів можна використати обчислення за методом Монте-Карло, а для розуміння принципових закономірностей цього явища достатньо обмежитися найпростішим геометричним аналізом. Розподіл відбитих електронів, породжених нормально падаючим електронним променем,

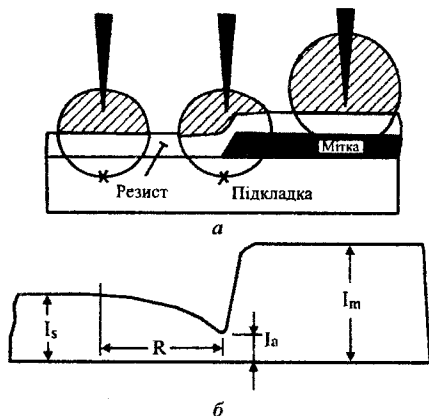


Рис. 13.9. Відбивання електронів від мітки суміщення (а) і форма сигналу детектора (б)

описується косинусоїдальним законом. Для простоти введемо поняття ефективного джерела відбитих електронів. Такі джерела на рис. 13.9, а позначені хрестиком причому кількість відбитих електронів відповідає діаметру круга. Через те, що матеріал мітки суміщення відрізняється від матеріалу підкладки, ефективність джерела та кількість відбитих електронів виявляються іншими, ніж для підкладки (круг більшого діаметра на рис. 13.9, а). Внаслідок такого відбивання електрон рухатиметься спочатку майже по прямій траєкторії. Чим грубший шар матеріалу, крізь який проходить відбитий електрон, тим більша ймовірність його відхилення від прямолінійної траєкторії. Деяка частина відбитих електронів взагалі не зможе залишити

мішень. Отже, кількість електронів, після їхнього відбивання з мішені у вакуум залежить від товщини шару матеріалу, який їм потрібно пройти. Енергія відбитих електронів також зменшується під час проходження ними матеріалу мішені. Заштриховані частини кругів на рис. 13.9, *а* схематично ілюструють цей ефект; чим більша заштрихована площа, тим більше електронів залишають мішень і тим більша їхня енергія. На основі викладеного можна приблизно оцінити кількість та енергію відбитих електронів, які потрапляють у детектор. На великій відстані від мітки реєструватиметься потік електронів, що вийшли з підкладки. З наближенням електронного променя до мітки кількість та енергія відбитих електронів зменшуватимуться внаслідок збільшення відстані, яку електрони проходять перед виходом у вакуум. Як тільки промінь починає рухатися по мітці суміщення, кількість і енергія відбитих електронів істотно ростуть. Через залежність коефіцієнта підсилення детектора від енергії та кількості електронів струм на його виході також росте. Типова форма вихідного сигналу детектора показана на рис. 13.9, *б* для ортогонального щодо мітки напрямку сканування променя. Якщо мітка суміщення є витравленим у підкладці заглибленням, то на виході детектора виникає комплементарний щодо показаного на рис. 13.9, *б* сигнал. Користуючись позначеннями рис. 13.9, *б*, можна визначити контрастність двома способами:

$$C = (I_m - I_s) / I_s \quad \text{або} \quad C_m = (I_m - I_a) / I_a,$$

де I_m – максимальний струм; I_s – сигнал, відбитий від підкладки; I_a – мінімальний струм. Існування мінімуму у вихідному сигналі детектора свідчить про відповідне збільшення шляху відбитих електронів до виходу з підкладки. Відстань R від мінімуму вихідного сигналу до місця, де він починає зменшуватися, дає уявлення про довжину пробігу електронів у підкладці. Мітки суміщення можуть виконуватися з того самого матеріалу, що й підкладка, або з іншого матеріалу. Оскільки кількість відбитих електронів істотно залежить від атомного номера матеріалу, то його вибором можна значно впливати на

контрастність міток. Найбільша контрастність забезпечується мітками з матеріалу з більшою атомною вагою, сформованими на підкладці з матеріалу з меншою атомною вагою.

Мітки суміщення. В технології електронно-променевої літографії використовують різні види міток суміщення, наприклад, заглиблення в кремнії, виступи з SiO_2 , *V*-подібні канавки, виступи з матеріалу з великою атомною вагою. На процес відбивання електронів і контрастність сигналу впливають матеріал підкладки, енергія падаючого променя, матеріал міток суміщення та їх висота. Наявність на мітках шару резисту зменшує енергію відбитих електронів і погіршує контрастність. Мітками можуть слугувати заглиблення в кремнієвій підкладці або виступи, сформовані в шарі оксиду. Ці мітки створюються одночасно з топологічним рисунком на першій операції літографії.

При суміщеннях координати трьох опорних точок задаються мітками суміщення, що являють собою ділянки поверхні пластини, з відмінними характеристиками розсіювання електронів щодо решти поверхні, що і проявляється при проходженні по ним електронного променя. Зміну потоку відбитих електронів при потраплянні променя на мітку суміщення можна використовувати для формування сигналу розсуміщення, який пропорційний кількості відбитих електронів. Отже, сигналом може бути струм, що знімається з підкладки. Обробкою цих сигналів можна визначити координати.

До міток суміщення ставиться низка вимог. При заданих чутливості і роздільній здатності детектора відбитих електронів сигнал від міток повинен достатньою мірою перевищувати сигнал від решти поверхні пластини для забезпечення прийняттого відношення сигнал-шум. Потім, з проходженням пластиною технологічного циклу, сигнал від міток не повинен сильно зменшуватись, навіть якщо мітки покриваються шарами різного складу. Для забезпечення цієї вимоги мітки повинні бути стійкими до термічних впливів і хімічного травлення.

Зазвичай мітки суміщення або мають вигляд рельєфних неоднорідностей, отриманих у підкладці травленням, або виготовлені з матеріалу з високою порівняно з підкладкою атомною вагою. Як видно з рис. 13.10, у випадку виступаючих над поверхнею міток потік відбитих електронів росте при проходженні променя по краю мітки. Цей ефект, що називається *топологічним контрастом*, зумовлений залежністю коефіцієнта відбиття від кута падіння електронів на підкладку. У випадку мітки з атомною вагою матеріалу набагато більшою від атомної ваги

матеріалу підкладки амплітуда відбитого від краю мітки сигналу буде більшою на всій довжині мітки. Мітка суміщення може бути виконана у вигляді канавки. Під час проходження мітки поглинання електронів росте, викликаючи відповідно спад сигналу розсуміщення.

Для створення міток суміщення використовують анізотропне травлення пластин кремнію з кристалографічною орієнтацією поверхні (100) для формування V-подібних канавок. Цей метод цікавий з технологічного погляду, оскільки травлення проходить за кристалографічними площинами і не вимагає детального контролю.

Тип міток зумовлюється вимогою до їх сумісності з технологічним процесом. Наприклад, золото за атомною вагою набагато переважає кремній, але небезпека забруднення підкладок золотом при високотемпературних обробках повністю виключає його застосування при виготовленні кремнієвих електронних структур. Більш того, використання міток з матеріалу з високою атомною вагою може виявитись неможливим у випадку, якщо операція

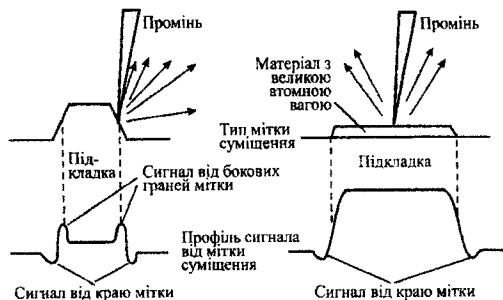


Рис. 13.10. Два типи міток суміщення, що використовують в електронно-променевої літографії

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур літографії проводиться на шарі матеріалу, близького за атомною вагою до матеріалу міток. В цьому випадку необхідна додаткова літографічна обробка для видалення ділянок шару, що закривають мітки суміщення.

Більшість електронних пристроїв складається з кількох топологічних шарів. Після нанесення резисту наступною базовою технологічною операцією є суміщення рисунків. Основна задача суміщення – корекція зміщення і кутового розвороту підкладки.

У сучасних установках відеосигнал від міток обробляється процесором, який здійснює також необхідну корекцію руху променя. Окрім того, зазвичай застосовується усереднений сигнал від міток, що дає змогу збільшити відношення сигнал-шум на значення, що дорівнює кореню квадратному від числа проходів променя по мітці. Сигнал від мітки, перетворений на цифрову форму, багатократно і синхронно співставляється зі змістом заданої програми. Цей процес триває доки промінь не виконає заданого числа проходів. При кожному проході променя через мітку визначається положення її країв, а потім ці дані усереднюються. Зазвичай між проходами промінь переміщують вздовж мітки. Після чергового проходу отримані дані порівнюють з даними попереднього визначення положення мітки. Такий крок дає змогу усунути похибки, пов'язані зі спотворенням форми мітки.

Детекторами можуть бути напівпровідникові діоди, електронні помножувачі або сцинтилятори. Чи застосовувати їх для реєстрації відбитих або вторинних електронів – насамперед залежить від енергії променя.

Можливі три методи формування міток суміщення: а) один набір міток суміщення використовується на всіх операціях літографії; б) спочатку створюється набір міток, потім для кожного топологічного шару формується одна нова мітка суміщення; в) нові мітки суміщення формуються в проміжних топологічних шарах.

Якщо передбачається багатократне використання одних і тих самих міток, то краще експонувати і безпосередньо прилягаючі до них області. У

протилежному випадку, якщо експонування резисту відбувається тільки при проходженні променя через мітку, крайні точки засвічених ліній будуть взаємодіяти з променем, викликаючи хибні сигнали. Це може призвести до помилки у визначенні місцезнаходження мітки під час наступної операції суміщення.

У випадку негативного резисту на мітках суміщення може утворюватись багат шарова структура з матеріалів послідовно нанесених шарів. При побудові технологічного циклу виготовлення електронного пристрою необхідно впевнитись, що такі структури не погіршать ефективності міток. У випадку позитивних резистів експонування прилеглих до мітки ділянок спричинить їх видалення під час подальшого травлення. Тому необхідно слідкувати, щоб при травленні не були пошкоджені самі мітки. Якщо застосовуються адитивні процеси (електроосадження або вибухова літографія), ефекти, описані вище, "мінняють знак".

Під час обробки резисту РММА електронним променем можуть виникнути складнощі з видаленням його з міток суміщення, оскільки у разі сильного переекспонування ($\sim 10^{-3}$ Кл/см²) між молекулами резисту утворюються поперечні зв'язки. У результаті на мітках суміщення може з'явитись негативний рисунок, який залишиться в черговому топологічному шарі й після травлення.

13.2. Рентгенівська літографія

У рентгенолітографії експонування резисту здійснюють *рентгенівським випромінюванням* – електромагнітним випромінюванням з довжинами хвиль у діапазоні від 10^2 до 10^{-5} нм, яке знаходяться у спектральній області між гамма-та ультрафіолетовим випромінюванням. Рентгенівське випромінювання, з довжиною хвилі $\lambda < 0,2$ нм називається жорстким, а з $\lambda > 0,2$ нм – м'яким. Джерелами рентгенівського випромінювання є рентгенівські трубки, природні та штучні радіоактивні ізотопи. Його спектр може бути лінійчатим

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур (характеристичним) та неперервним (суцільним). Лінійчатий спектр є наслідком іонізації атома з випромінюванням електрона з однієї з його внутрішніх оболонок, а неперервний спектр є результатом гальмівного випромінювання швидких заряджених частинок.

В рентгенолітографії використовується м'яке рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі 0,5...5 нм.

Стандартні джерела *рентгенівського випромінювання* являють собою металеву мішень, що бомбардується прискореними до 10...20 кеВ електронами. Менше фонове випромінювання, що погіршує контрастність експонування, мають мішені з матеріалу з низьким атомним номером. Матеріалів з довжиною хвилі випромінювання 0,4...5 нм небагато (табл. 13.1).

Для реєстрації рентгенівського випромінювання використовують спеціальні рентгенівські фотоплівки, сцинтиляційні лічильники, іонізаційні камери та інші пристрої. В технології субмікронних структур за допомогою рентгенівської літографії створюють електронні структури, що містять $10^4 \dots 10^5$ елементів (це на 2...3 порядки більше, ніж у разі використання оптичного випромінювання).

Таблиця 13.1

Матеріали мішеней рентгенівського випромінювання

Матеріал	Атомний номер	Довжина хвилі, нм	Енергія, кеВ
Паладій	46	0,437	2,83
Родій	45	0,46	2,69
Молібден	42	0,54	2,29
Кремній	14	0,71	1,74
Алюміній	13	0,83	1,49
Мідь	29	1,33	0,93
Вуглеводень	6	4,47	0,28

Рентгенорезистом називають резист, чутливий до м'якого рентгенівського випромінювання. Як правило, він являє собою розчин полімерної рентгеночутливої сполуки в органічному розчиннику. Шар резисту під час рентгенолітографії, зазвичай має товщину 0,3...1,5 мкм.

Як рентгенорезисти можна використовувати всі електронорезисти, оскільки механізми радіаційно-хімічних реакцій, які збуджуються електронами та рентгенівським випромінювання принципово не відрізняються. Власне рентгенорезисти чутливі у вузькому спектральному діапазоні довжин хвиль завдяки введенню до їхнього складу елементів, які сильно поглинають рентгенівське випромінювання (атоми важких металів, галогени, халькогени тощо) і можуть або вводитися в структуру полімерної молекули, або перебувати у вигляді хімічно незв'язаної добавки.

Чутливість більшості негативних рентгенорезистів лежить у межах $5 \dots 50$ мДж/см², позитивних – $50 \dots 100$ мДж/см².

Поглинання рентгенівського випромінювання в шарі рентгенорезисту перебудовує його структуру. Чутливість рентгенорезистів – енергія рентгенівського випромінювання, поглинута одиницею площі, достатня для появи шару рентгенорезисту на всю глибину. На практиці застосовують в основному резисти на основі ПММА і ПБС з роздільною здатністю 0,1 і 0,5 мкм і чутливістю 1000 і 100 мДж/см² відповідно. Чутливість цих резистів недостатня для отримання високих розділення і продуктивності процесу експонування. Більшою роздільною здатністю володіють негативні резисти, в молекули яких введені сильно поглинаючі атоми хлору.

Основою рентгенівської літографії є принципи контактного або безконтактного експонування рентгенорезисту низькоенергетичним (1...10 кеВ) рентгенівським випромінюванням через рентгеношаблон. У цьому випадку можна знехтувати явищем дифракції, властивим фотолітографії, а також явищем зворотного розсіювання, виникаючим під час електронно-променевої літографії. Принцип рентгенолітографії наведений на рис. 13.11.

Рентгенівське випромінювання зазвичай отримують при бомбардуванні мішені, розташованої у вакуумній камері, сфокусованим електронним променем. Мішень знаходиться у вакуумі до $1,333 \cdot 10^{-4}$ Па. Вікно для виходу рентгенівських променів як правило герметизоване берилієвою фольгою, що

слабо поглинає рентгенівське випромінювання. Рентгеношаблон і підкладка розташовуються в камері, заповненій гелієм, який слабо поглинає рентгенівські промені. Внаслідок відсутності лінз для фокусування випромінювання з незначною довжиною хвилі експонування проводиться пучком, що розходить від точкового джерела.

В пристрій для рентгенівського експонування входять системи суміщення шаблону з підкладкою. Промені проходять крізь рентгеношаблон, затримуються на одних ділянках і проходять крізь інші, проектуючи зображення шаблону на резисті.

Маски для рентгенолітографії. Рентгеношаблон складається з тонкої проникної для м'якого рентгенівського випромінювання мембрани з нанесеним на її поверхню маскувальним шаром (покриттям заданої конфігурації, непрозорим для рентгенівських променів) та міцнішої основи, яка підтримує мембрану. Він

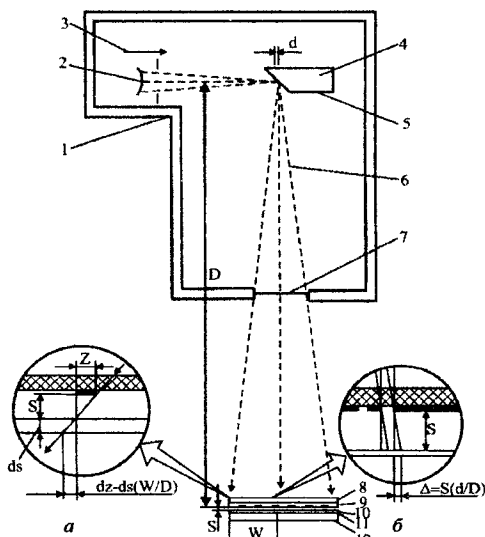


Рис. 13.11. Принцип рентгенівської літографії і спотворення при експонуванні резисту в системі проєкційного друку: а – геометричні, б – напівтінюві спотворення; 1 – вакуумна камера; 2 – катод; 3 – електронний пучок; 4 – мішень; 5 – джерело рентгенівських променів; 7 – вакуумне вікно; 8 – підкладка шаблону; 9 – поглинач рентгенівських променів; 10 – щільна; 11 – резист; 12 – пластина

призначений для передавання зображення елементів електронної структури на шар рентгенорезисту шляхом його експонування рентгенівським випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda=0,2\dots5,0$ нм під час літографії. Мембрану рентгеношаблону виготовляють як з неорганічних матеріалів (Si , SO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC), так і полімерних (поліімід, поліетилентерефталат) товщиною, як правило, $1\dots12$ мкм. Для забезпечення механічної міцності рентгеношаблону мембрана або кріпиться на кремнієвій основі, яка являє собою т.зв. ребра жорсткості, або натягується на основу у вигляді рамки (якщо мембрана органічна). Матеріалом маскувального покриття зазвичай є золото. Товщина цього шару залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання і дорівнює $0,2\dots0,7$ мкм. Для підвищення адгезії (зчеплення) маскувального шару з поверхнею мембрани іноді створюють тонкий додатковий проміжний шар (наприклад, шар хрому завтовшки $3\dots5$ нм).

Рентгеношаблон повинен мати високий контраст пропускання випромінювання між пробільними та маскувальними ділянками, малий коефіцієнт термічного розширення, високу механічну міцність та зносостійкість під час експлуатації. Вони виготовляються на достатньо прозорій для рентгенівського випромінювання основі, що забезпечує невеликий час експонування. Матеріал плівкового рисунка, навпаки, повинен бути непрозорим. Основа також повинна зберігати стабільні розміри, бути міцною при багаторазовому використанні і прозорою для видимого світла, якщо воно застосовується для суміщення.

Вибір матеріалу для виготовлення шаблону складний, оскільки при $\lambda < 0,4$ нм поглинання рентгенівського випромінювання надто мале і немає оптимального матеріалу для маскувального шару шаблону, а при $\lambda > 0,5$ нм всі матеріали настільки сильно поглинають рентгенівське випромінювання, що складно знайти потрібний для основи шаблону. Сильне поглинання матеріалами рентгенівського випромінювання зумовлює, з одного боку,

максимальну довжину хвилі для експонування 5 нм, а з іншого – незначну товщину основи шаблонів 1...10 мкм. Як маскувальний шар шаблону зазвичай застосовують золото. Для основи шаблону застосовують матеріали, наведені в табл. 13.2.

При виборі матеріалів для рентгеношаблонів необхідно узгодити спектри мішені, основи і маскувального шару. Наприклад, при використанні характеристичного рентгенівського випромінювання алюмінієвої мішені ($\lambda=0,83$ нм) для основи шаблону застосовують кремній, а для непрозорого рисунка – золото.

Основний конструктивний елемент рентгеношаблонів – тонка опорна мембрана, яка містить на собі рисунок поглинач (рис. 13.12). Товщина мембран залежить від необхідної міцності, стабільності механічних властивостей і прозорості щодо видимого світла та м'якого рентгенівського випромінювання.

Таблиця 13.2

Матеріали для основи рентгеношаблонів

Матеріал основи	Товщина, мкм	Підтримуюча структура	Довжина хвилі, нм
Кремній	2...4	Пластина кремнію	0,83
Берилій	12	Металеve кільце	0,4...0,83
Нітрид кремнію	0,2...0,5	Пластина кремнію	0,83...1,33
Оксид кремнію	0,2	Пластина алюмінію	0,83...1,33
Майлар	3...6	Скляне або металеve кільце	0,83...4,5
Полімід	0,5		1,33

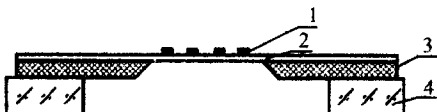


Рис. 13.12. Конструкція рентгеношаблону:

1 – поглинач рентгенівського випромінювання з заданою конфігурацією; 2 – мембрана; 3 – підкладка; 4 – опорна рамка

Для матеріалу підкладки найчастіше використовують кремній, для мембран – нітрид кремнію, нітрид бору, монокристалічний кремній. З погляду стабільності під час

тривалої роботи практичний інтерес викликає карбід кремнію внаслідок його високої міцності і високого значення модуля Юнга ($4 \cdot 10^7$ Н/см²). Він має доволі високу оптичну прозорість і, порівняно з кремнієвими мембранами, дає змогу

використовувати шар поглинач м'якого рентгенівського випромінювання з більшими внутрішніми напруженнями. Мембрани з карбїду кремнію можна виготовляти тоншими (порівняно з іншими матеріалами), що збільшує контраст рентгеношаблонів.

Основна проблема полягає в низькій прозорості кремнієвих фотошаблонів для видимого випромінювання. Прозорість необхідна для роботи оптичних систем суміщення рентгенолітографічних установок. Для покращення прозорості кремнієвої мембрани можна використовувати антивідбивне покриття. Наприклад, нанесення на обидва боки кремнієвої плівки покриття з SiN_xO_y завтовшки 100 нм покращує прозорість до 50 %, що достатньо для процесу суміщення. Як поглинач рентгенівського випромінювання найчастіше використовують золото, а також тантал, вольфрам, гафній.

Кремнієві мембрани завтовшки 1,3 і 5 мкм для масок на основі кремнію орієнтації (100) і (110) одержують легуванням матеріалу *n*-типу бором на відповідну глибину. Глибина дифузії бору визначає остаточну ширину мембрани. Дифузія бору на глибину 1...3 мкм була проведена при 1320 К протягом 3 год з бромистого бору, для одержання глибини 5 мкм – з нітриду бору при 1410 К. Після усунення боросилікатного скла на робочу поверхню пластини напилюють шар хрому 30 нм та шар золота 400 нм, потім наносять резист і формують в ньому необхідний рисунок маски, а на завершальному етапі іонно-хімічним травленням одержують рисунок в шарі золота. Після усунення резисту рисунок маски захищали шаром SiO_2 товщиною 100 нм. Для зміцнення конструкції маски на периферії кристалів формують систему зміцнювальних ребер. Для цього на зворотний бік пластини наносять шар резисту. Після експонування її закріплюють на сапфіровій підкладці і захищають на торцях парафіном. Травлення здійснюють у два етапи. Пластину обробляють у травнику неселективної дії (суміші азотної, оцтової та плавикової кислот у співвідношенні 5:3:3), нечутливого до присутності бору. Пластину відмивають від парафіну в гарячому трихлоретані, знімають з сапфірової

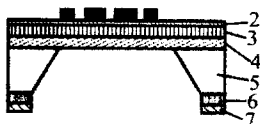


Рис. 13.13. Етапи

виготовлення маски на основі мембрани $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$:

- 1 – кремній (100); 2 – шар нітриду кремнію; 3, 4 – шар оксиду кремнію; 5 – плівка хрому; 6 – плівка золота; 7 – окремі ділянки

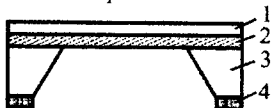


Рис. 13.14. Схематичне

зображення ділянки маски на основі мембрани:

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$:

- 1 – плівка золота; 2 – плівка нітриду кремнію; 3 – плівка оксиду кремнію 1 мкм; 4 – плівка нітриду кремнію 0,2 мкм; 5 – пластинка кремнію (100); 6 – плівка оксиду кремнію 0,2 мкм; 7 – плівка нітриду кремнію 0,2 мкм

підкладки і проводять селективне травлення в травнику, в якому розчинення кремнію припиняється після досягнення легованого бором шару кремнію.

Кремнієві маски можна виготовити епітаксійним нарощуванням на основі нітриду кремнію або оксинітриду кремнію завтовшки 0,1...0,4 мкм, в яких несучою основою є кремній.

Послідовність нанесення шарів таких масок показані на рис. 13.13. Пластину кремнію орієнтації (100) *n*- або *p*-типу провідності полірують хіміко-механічним методом з боку робочої сторони та хімічним методом – зі зворотного боку до товщини 200 мкм. Плазмохімічними методами на робочий бік при 1070 К в атмосфері азоту наносять шар Si_3N_4 завтовшки 0,2 мкм. Пластину термічно окислюють зі зворотного боку для вирощування

плівки SiO_2 завтовшки 0,5 мкм. Обидва боки пластини покривають фоторезистом і на зворотному боці пластини в плівці SiO_2 формують вікно. Після усунення фоторезисту на робочу поверхню методом вакуумного випаровування наносять плівки хрому завтовшки 0,02 мкм (хром є адгезійним підшаром для золота, а золото – основою для створення рентгенівської маски), а потім покривають її позитивним електронорезистом і піддають електронно-променевому експонуванню для формування рисунка. На наступному етапі на сформований рисунок маски електролітичним методом осаджують шар золота 1 мкм. Після усунення електронорезисту зворотний бік пластини травлять в селективному травнику до плівки Si_3N_4 . Двошарова мембрана $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$,

одержана хімічним осадженням шарів з парової фази або розпиленням, є прозорою не лише для рентгенівського випромінювання, але й для видимого, що дає змогу оптично суміщати маску з підкладкою.

Для масок використовують також тришарову систему плівок $Si_3N_4-SiO_2-Si_3N_4$ (рис. 13.14), яка за величиною більше відповідає кремнію, що істотно підвищує точність виготовлення та суміщення такої маски. Плівку Si_3N_4 наносять на робочу поверхню пластини плазмохімічним методом при 1050 К з суміші силану та аміаку. Товщина пластини кремнію (100) становить 300 мкм. Після утворення плівки Si_3N_4 завтовшки 0,2 мкм на неї методом ВЧ-розпилення осаджують плівку SiO_2 завтовшки 1 мкм, а згори – плівку Si_3N_4 завтовшки 0,2 мкм. Загальна товщина системи становить близько 1,5 мкм. На зворотному боці пластини формують плівки SiO_2 завтовшки 0,2 мкм і Si_3N_4 завтовшки 0,2 мкм. Поглинальний шар для рентгенівського випромінювання складається з плівки титану завтовшки 0,1 мкм, нанесеної розпиленням, і 0,5 мкм плівки гальванічного золота.

Для отримання мембрани кремній травлять зі зворотного боку пластини в 30% розчині KOH у воді протягом години. Видиме світло проходить крізь мембрану на 80 %, що набагато вище від показників мембрани кремнію, легovanого фосфором. Товщина шарів ліній, одержаних на такій масці, 1 мкм.

Товщину шарів в тришаровій системі $Si_3N_4-SiO_2-Si_3N_4$ та їх співвідношення підбирають так, щоб механічне напруження в мембрані дорівнювало $8 \cdot 10^7$ Н/м². Маску можна також

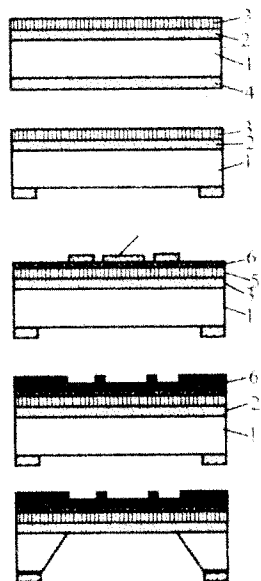


Рис. 13.15. Ділянка мембрани з карбіду кремнію на кремнії:

- 1 – плівка SiC ;
2, 4 – дифузійні р'-шари;
3 – кремнієва пластинка

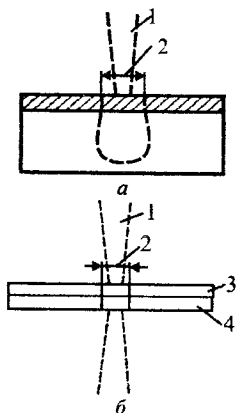


Рис. 13.16. Ефект взаємодії електронного променя з товстою (а) і тонкою (б) підкладками:

- 1 – електронний промінь;
- 2 – експонована ділянка;
- 3 – резист; 4 – підкладка

виготовити на тонкому шарі карбїду кремнію створеного на пластині кремнію (100) p -типу провідності. На обох її боках дифузією з нітриду бору формують p^+ -шари 1,5 мкм. Після напилення півки SiC на робочому боці пластини формують рисунок маски, а зворотний бік протравлюють до p^+ -шару у водному розчині KOH (рис. 13.15).

Рисунок маски може формуватись за допомогою електронно-променевої літографії. Цей метод виключає дефекти, пов'язані з явищем зворотного розсіювання, яке погіршує чіткість рисунка (рис. 13.16, а). Для цього резист наносять на тонку підкладку (рис. 13.16, б). Під час експонування випромінювання проходить крізь підкладку, і зворотне розсіювання електронів є дуже малим. Після експонування і усунення резисту на підкладку наносять металеву півку.

В розчиннику усувають резист, який залишився, і одержують готовий рисунок маски: ширина металевих ліній 0,3 мкм. Підкладкою можуть слугувати тонкі півки Si_3N_4 , Al_2O_3 або будь-яких органічних матеріалів.

Товщина абсорбуючого шару металу визначає міру контрастності маски, яка, своєю чергою, залежить від відношення висоти маскувального матеріалу до його ширини. Зазвичай це відношення менше або дорівнює одиниці. Це означає, що для одержання більшої контрастності маски необхідно збільшувати товщину півки металу, який формує рисунок маски, а отже, і резисту, однак розсіювання електронного променя в грубому резисті може змінити конфігурацію рисунка маски. Можна застосовувати багатоетапний процес нарощування резисту, тонкого шару металу, суміщення та експонування.

Недолік такого процесу – багатократне суміщення шаблону з рисунком, що різко зменшує точність відтворення рисунка.

Маски для рентгенолітографії з контрастністю більшою від одиниці виконують за технологічним процесом, наведеним на рис. 13.17. На підкладку, яка пропускає рентгенівське випромінювання, наносять тонкий гальванічний шар металу (наприклад, мідь 0,2 нм), а зверху – шар позитивного резисту. Товщина шару резисту повинна відповідати найменшій ширині лінії рисунка маски. Пластину експонують, проявляють, а потім усувають проявлений резист. Витравлені отвори гальванічним способом заповнюють шаром поглинального металу, зазвичай золота або платини, не усуваючи резист, який залишився. Тому товщина металізації відповідає товщині резисту. На наступному етапі на пластину наносять шар негативного резисту і проводять експонування рентгенівським випромінюванням з боку підкладки. При цьому засвічуються ділянки резисту, не захищені шаром металу. В цьому випадку рисунок маски, нанесений гальванічним осадженням золота, є шаблоном в наступних операціях експонування. Отже, вони проводяться вже без суміщення.

Після опромінення негативний резист усувають з неекспонованих ділянок, які гальванічним способом покривають шаром золота до висоти негативного резисту, а оскільки рельєф сформовано за допомогою опромінювання крізь зворотний бік підкладки, то профіль незахищених ділянок резисту являє собою точну копію початкового рисунка і має вертикальні стінки,

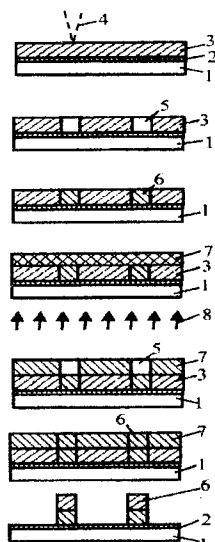


Рис. 13.17. Послідовність виготовлення рентгенівської маски: 1 – підкладка; 2 – гальванічний шар міді; 3 – шар позитивного резисту; 4 – електронний промінь; 5 – експоновані ділянки; 6 – гальванічний шар золота; 7 – шар негативного резисту; 8 – рентгенівське випромінювання

які заповнюються осаждением золотом. Після цього стравлюють позитивний і негативний резисти, а також усувають шар міді з ділянок, які не є рисунком маски. За необхідності висоту рисунка маски можна збільшити, повторивши операції нанесення негативного резисту, експонування, травлення і гальванічного травлення металу. Такий метод формування рисунка може застосовуватися і для виготовлення інших типів масок.

Для отримання тонких оптичних плоских мембран їх створюють безпосередньо в процесі виготовлення рентгенівської маски. Для цього на підкладку з оптично плоского кварцу завтовшки до 1,5 мм центрифугуванням поліімідної кислоти наносять тонкий шар полііміду 0,5...5 мкм. Частота обертання центрифуги і концентрація кислоти визначають товщину плівки. Поліімідна кислота перетворюється в поліімід після термообробки при 420...520 К протягом 1 год. Після термообробки на плівку наносять поглинальний шар металу, в якому методом ЕПЛ створюють необхідний рисунок; при цьому плівка залишається прикріпленою до підкладки і в процесі формування рисунка. Кварц у цьому випадку слугує для тепловідведення, і проблеми нагрівання плівки при іонно-променевому травленні або інших операціях не виникає. Опорне кільце з нержавіючої сталі, кремнію або іншого матеріалу прикріплюється до полііміду перед травленням підкладки в розчині плавикової кислоти. В процесі травлення з боку поліімідної плівки наносять шар ізопропилового спирту, який забезпечує позитивний тиск від поверхні полііміду і нейтралізує травник, який проходить крізь проколи в плівці.

Маски, виготовлені для рентгенолітографії, можуть використовуватися також для іонолітографії, що ґрунтується на опроміненні плівки електронорезисту колімованим іонним променем. Цим методом в принципі можна одержувати елементи розміром 0,5 мкм.

Суміщення. Суміщення можна виконувати кількома способами. Якщо розміри елементів 2...5 мкм, можна застосовувати візуальне суміщення з застосуванням оптичних мікроскопів, наприклад, за допомогою ефекту

дифракції світла на мітках у вигляді дифракційних ґраток. Навіть за незначного несуміщення рисунків шаблону і підкладки з'являється крупний муаровий рисунок. У цьому випадку необхідний шаблон з основою, прозорою для видимого світла, наприклад, з поліаміду. При субмікронних розмірах елементів необхідні висока точність суміщення і відповідні методи. В процесі рентгенівського експонування можна здійснювати контроль точності суміщення, що ґрунтується на реєстрації рентгенівського випромінювання, що проходить крізь підкладку.

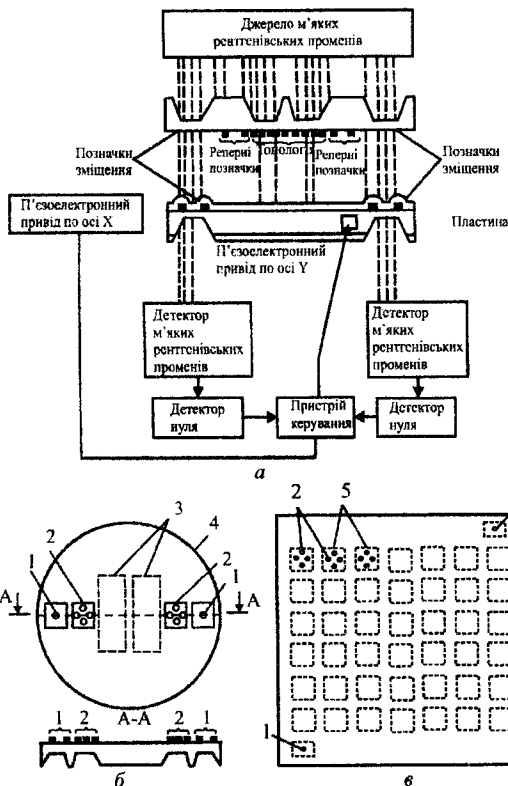


Рис. 13.18. Схема пристрою суміщення (а), заготовка-шаблон (б) і робочий шаблон (в):
 1 – мітка суміщення для рентгенівських променів; 2 – реперні знаки;
 3 – кристал; 4 – шаблон; 5 – топологія

На місцях розташування міток необхідно зменшувати товщину підкладки (рис. 13.18).

Під час опромінення частина рентгенівського випромінювання, проходячи крізь частково прозорі для них мітки суміщення, потрапляє в детектор. Сигнал з нього надходить на п'єзоелектричні приводи, які приводять в рух столик з підкладками по осях X і Y . Переміщення столика продовжується поки середини реперних міток на шаблоні і підкладці не співпадуть. У цьому випадку непрозорі для рентгенівських променів області повністю поглинуть промені, і детектори нуля дадуть сигнал про закінчення суміщення. Для суміщення використовують джерела ГЧ-випромінювання, які мають вищу, ніж у рентгенівських променів, глибину проникнення в кремній. Внаслідок малої довжини хвилі рентгенівського випромінювання ($\lambda=0,4\dots 5$ нм) джерело рентгенівських променів остаточного розміру знаходиться від шаблону і резисту доволі далеко, що забезпечує малу розбіжність. Для зменшення тінювого розмиття треба зменшити діаметр випромінювальної плями на мішені і збільшити відстань між джерелом і рентгеношаблоном. Остаточні розміри джерела і розбіжність рентгенівських променів викликають напівтіні і геометричні спотворення. Напівтінюве зображення знижує чіткість ліній на рентгенорезисті і визначає мінімально допустиму величину літографічної роздільної здатності системи Δ , мкм: $\Delta = S(d/D)$, де S – проміжок між шаблоном і пластиною; d – діаметр джерела випромінювання; D – відстань від джерела до шаблону.

Значення мікрощільності S також впливає на тінювий розмив розмірів елементів. Тому відстань між пластиною і рентгеношаблоном, зазвичай, не перевищує 10...15 мкм; можливе також експонування контактним способом.

З виразу для Δ видно, що зміна мікрощільності при двох послідовних експонуваннях від S_1 до S_2 призведе до розсуміщення елементів на величину

$(S_1 - S_2)R/D$. Отже, призначається допуск на стабільність роботи механізму створення мікроциліни.

У системах з високим розділенням Δ не повинна перевищувати 0,1 мкм. Водночас проміжок S повинен бути досить великим, щоб виключити контакт резисту з шаблоном.

Безконтактні проекційні системи забезпечують низьку густину дефектів. Геометричні спотворення виникають внаслідок того, що проектування рисунка шаблону на резист здійснюється розбіжним пучком, їхня величина Z залежить від положення зображення відносно осі пучка $Z=S(W/D)$, де W – відстань пластини від центральної осі пучка до зображення.

При одночасному експонуванні всієї пластини W дорівнює половині її діаметра. Розкид ширини проміжку d_s призводить до флуктуацій геометричних спотворень $d_z=d_s(W/D)$. Флуктуації геометричних спотворень впливають на мінімальну величину одержаного розділення, тому значення d_z не повинне перевищувати 0,1 мкм.

Для виготовлення електронних структур з субмікронними розмірами елементів внаслідок нестабільності площинності підкладок і шаблонів експонування необхідно здійснювати у вакуумі при покроковому переміщенні підкладки відносно шаблону і при високій точності суміщення – близько 0,05 мкм.

13.3. Іонно-променева і голографічна літографія

Іонно-променева літографія використовує потік іонів для експонування резисту та використовують як метод одержання структур з субмікрметровими розмірами елементів. Роздільна здатність іонно-променевої літографії вища, ніж електронної. В іонно-променевої літографії дифракційні обмеження практично відсутні, оскільки довжина хвилі де Бройля для іонів при співмірних енергіях значно менша, ніж для електронів і, тим більше, фотонів. Для іонно-променевої літографії не існує ефекту близькості. Бічне розсіювання іонів у

випадку їх проникнення в речовину незначне, вторинні електрони мають малу енергію і гальмуються на відстанях, менших від сотої частки мікрометра. Резисти мають значно вищу чутливість до іонів, ніж до електронів, оскільки питомі втрати енергії іонів у десятки разів більші.

Іонно-променева літографія з'явилась як результат пошуку подолання обмежень електронної та рентгенівської літографій. Промені прискорених іонів менше розсіюються в шарі резисту. В іонному промені значно слабше взаємне відштовхування, ніж в електронному промені. Як і рентгенівське випромінювання, іони з високою енергією не піддаються дифракції, яка обмежує роздільну здатність. На відміну від рентгенівського випромінювання для іонів можна отримувати колімовані пучки, що виключає геометричні ефекти, які зменшують розділення. Для іонно-променевого експонування необхідні дози опромінення у багато разів менші, ніж в електронолітографії.

Резисти для іонно-променевої літографії. Для формування контактної маски за допомогою іонного променя можна застосовувати електронорезисти, причому деякі з них до іонів чутливіші, ніж до електронів. Це пояснюється вищою іонізуючою здатністю іонів порівняно з електронами за енергій, застосовуваних на практиці. Всі полімерні, а також і деякі неорганічні резисти, наприклад, резист на основі *GeSe* можуть бути використані як негативні іонорезисти. Під час проявлення в плазмі відповідного складу в шарі іонорезисту видаляються неопромінені ділянки в результаті утворення легколетких з'єднань.

Шаблони для іонно-променевої літографії за конструкцією подібні на рентгеношаблони. Це прозорі для іонів мембрани, що підтримуються масивною частиною шаблону. Роздільна здатність процесу експонування може зменшитись внаслідок розсіювання іонів у мембрані – основі шаблону, тому бажано потоншувати основу. Відповідно до цієї вимоги застосовують шаблон з основою з оксиду алюмінію завтовшки 70...200 нм. Разом з такими надтонкими шаблонами застосовуються шаблони з основою з (110) *Si* завтовшки 0,7...1

мкм. Маскувальна плівка завтовшки 0,5...1 мкм на робочому боці основи, непрозора для іонів, виконана в обох типах шаблонів з золота. Надтонкі шаблони не дають змоги отримувати рисунок з субмікронними розмірами елементів внаслідок багаторазового розсіювання іонів в аморфній Al_2O_3 основі. З кремнієвих шаблонів рисунок передається на резист точніше завдяки практично відсутності розсіювання іонів при проходженні каналами – міжвузлами вздовж рядів атомів монокристала.

Колімований промінь іонів скерований перпендикулярно до основи шаблону (площини рисунка), тобто його напрямок збігається з напрямом осі каналу. При орієнтованому зміщенні – каналюванні – іони зіштовхуються з атомами кремнію. Більшість з них зберігають напрямок свого руху через незначне розсіювання.

Іонно-оптичні системи формування іонного зонду наведено на рис. 13.19. Система містить рідиннометалічне джерело іонів галію, екстрактор, діафрагму, електростатичну лінзу, дефлектор. Діаметр іонного зонда при використанні змінних діафрагм знаходиться у межах 0,1...0,5 мкм. Електростатичний дефлектор, керований мікропроцесором, відхиляє іонний пучок у межах 100×100 мкм.

Основними вузлами установок іонної літографії є джерело іонів, електростатичні лінзові системи для фокусування пучка і побудови зображення маски-шаблону, відхиляючі

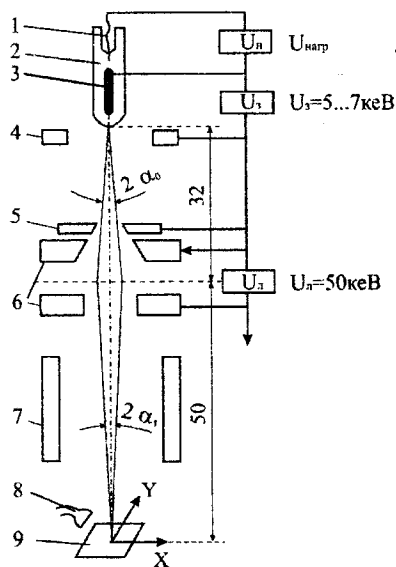


Рис. 13.19. Схема іонно-оптичної системи із зондовим іонним пучком:

- 1 – нагрівач; 2 – резервуар; 3 – вольфрамова голка; 4 – витягаючий електрод;
5 – діафрагма; 6 – електроди прискорювальної лінзи; 7 – дефлектор;
8 – електронний помножувач; 9 – мішень

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур системи, прецизійний координатний стіл. Найважливішим елементом установок іонно-променевої літографії є іонне джерело, що визначає основні параметри обладнання.

Використання іонних джерел на основі емісії з рідкої фази. Робота рідкометалічного іонного джерела ґрунтується на формуванні стабілізованого полем конусу рідкого металу, з якого під дією поля випаровуються іонізовані атоми. До вершини конусу метал надходить з в'язкого потоку на поверхні емітера в результаті капілярних сил і градієнта електростатичного поля поблизу наконечника емітера. Високоінтенсивний сканувальний зонд – це сфокусований промінь, який формується з рідкометалічного галієвого джерела (іони Ga^+ при струмі 0,1 нА і діаметрі 0,1 мкм). Для галієвих пучків струм емісії може досягати 1...10 мкА.

При малих кутах (~ 1 мрад) можна одержати струм іонного пучка в кілька нм. Іонний промінь формується прискорювальною лінзою з одиничним збільшенням і розміщеною після неї дефлекторною лінзою для сканування. Електростатичний дефлектор за допомогою ЕОМ дає змогу посувати пучок лінійно або сканувати зі швидкістю $5 \cdot 10^4$ мкм/с. Цей тонкий мікропучок може використовуватися для мікрообробки, легування й експонування резисту. На основі тонкого іонного мікропучка можна отримати розділення на рівні 10...50 нм.

Сканувальна іонно-променева літографія аналогічна до сканувальної електронолітографії. Іони He^+ , H^+ або Ar^+ , утворені у джерелі іонів витягуються з джерела, прискорюються і фокусуються в площину підкладки електронно-оптичною системою. Сканування виконують кадрами площею 1мм^2 з покроковим переміщенням столика з підкладкою і суміщенням на кожному кадрі. Скануванням сфокусованим іонним променем отримують топологію з розмірами елементів від 0,03 до 0,3 мкм.

Проекційна іонно-променева літографія виконується широким колімованим іонним пучком площею 1 см^2 . Суміщення виконується в режимі сканування за допомогою міток суміщення, шляхом реєстрації зміни потенціалу на краю металеві мітки.

Так само, як і електронолітографія, іонна літографія легко автоматизується. Особливістю іонно-променевої літографії є та, що за допомогою іонного променя, поряд з експонуванням, можна виконувати такі технологічні операції, як очищення поверхні, травлення, нанесення плівок, а також суміщати в одному технологічному обладнанні всі ці операції з іншими процесами, наприклад, з проявленням "фрезеруванням". Отже, іонно-променева літографія розширює можливості створення інтегрованих технологічних процесів.

Використання радіаційних дефектів. Іонними пучками можна одержувати рисунок без використання резистів, створюючи радіаційні дефекти на опромінених ділянках підкладки.

Для опромінених іонами (протонами) ділянок кремнію, діоксиду кремнію та інших матеріалів характерним є локальне збільшення швидкості травлення та окислення, що аналогічно радіаційно стимульованій дифузії. Можна створювати профілі концентрації дефектів, що мають експоненційний характер за глибиною. Фокусуванням пучка протонів та зміною його параметрів регулюють нахил експоненти, а також одержують профілі, близькі до прямокутних.

Для п'ятикратного збільшення швидкості травлення опромінених ділянок SiO_2 на Si потрібно електронів $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, тоді як для іонів водню або дейтерію ця кількість може бути зменшена до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а для іонів гелію до $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Гостросфокусовані іонні пучки використовують для іонного опромінення резисту створення локальних зон порушення кристалічної структури з подальшим травленням (без застосування резисту) локального усунення плівки

фізичним розпиленням іонами аргону локального нанесення металічних плівок осадженням іонів металу. Для іонно-променевого експонування іонами, які зазвичай застосовують для іонного легування напівпровідників, потрібно в $10^4 \dots 10^5$ разів більше часу, ніж для експонування резисту електронним пучком.

Іонно-променеве експонування. В іонній літографії формувати

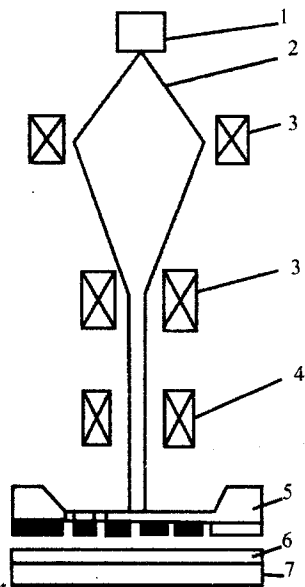


Рис. 13.20. Схема експонування іонним пучком через фотошаблон:

- 1 – джерело іонів; 2 – іонний пучок; 3 – колімувана система;*
- 4 – керуюча система;*
- 5 – маска; 6 – плівка матеріалу, що не пропускає іони;*

топологічний рисунок можна: гостросфокусованим іонним зондом і перенесенням за допомогою іонних пучків зображення маски-шаблону (проекційним чи контактним методом). В оброблюваному матеріалі гостросфокусовані іонні пучки характеризуються значно нижчим розсіюванням іонів порівняно з електронами.

Висока густина об'ємного заряду іонів (в $\sqrt{m_i/m_e}$ разів більша, ніж електронів) зумовлює сильне розходження іонних пучків під дією електростатичних сил, що призводить до низьких, порівняно з електронними пучками, значень густини струму і яскравості іонних джерел. Однак, з підвищенням прискорюючої напруги U вплив просторового заряду іонів зменшується. Для реалізації іонно-променевої літографії необхідним є

створення джерел з високою густиною струму та яскравістю.

Експонування колімованим іонним пучком. Установки іонно-променевої літографії, в яких використовуються широкі пучки протонів (рис. 13.20), нагадують установки іонного легування.

Система іонно-променевої літографії для одержання рисунка електронної структури шляхом експонування чутливого шару органічного резисту аналогічна системі рентгенівської літографії з мікроціліною. Шаблон для іонно-променевої літографії виготовляється на основі суцільної тонкої (~0,5 мкм) плівки аморфного монокристалічного матеріалу з нанесеною на неї плівкою (0,5...1 мкм) важкого металу, що поглинає протонне випромінювання, або з отворами в тих місцях, де не повинно бути металевої плівки.

Пластина, попередньо вкрита шаром резисту ПММА, експонується крізь шаблон, вміщений безпосередньо близько від неї, шляхом сканування колімованим протонним пучком, переріз якого 1 см^2 . Енергія протонів у пучку становить 1,0...2,0 кеВ, струм пучка 1 мкА. При вказаній енергії протони мають малу довжину пробігу в матеріалі основи шаблону (1...2 мкм), що призводить до сильного поглинання іонів. Товщина основи суцільного іоношаблону повинна бути в кілька разів меншою від товщини основи рентгеношаблону. Це ускладнює виготовлення таких іоношаблонів. Крім того, до недоліків суцільного іоношаблону належить механічна нестійкість багаторазово опроміненої плівки основи. Іоношаблон-маска з отворами на місці експонованих ділянок (аналогічний до шаблонів для електронно-проекційного експонування зі зменшенням) покращує умови експонування. Можливе при цьому зниження іонного струму пучка зменшує стійкість маски. Пучки протонів, на відміну від ЕП, менш вразливі до паразитних електромагнітних полів внаслідок більшої їхньої маси. Вторинні електрони, що генеруються в результаті експонування протонами, мають дуже низьку енергію, довжину вільного пробігу, що не перевищує 10 нм. Крім того, відсутність ефекту близькості забезпечує високе розділену здатність методу. Іонно-оптичне фокусування дає змогу одержувати сильноколімовані пучки і виключає виникнення напівтіньових спотворень. Внаслідок великого струму пучка протонів і високої чутливості позитивного резисту ПММА до протонів, яка в 100...1000 разів перевищує чутливість до електронів, експонування проходить

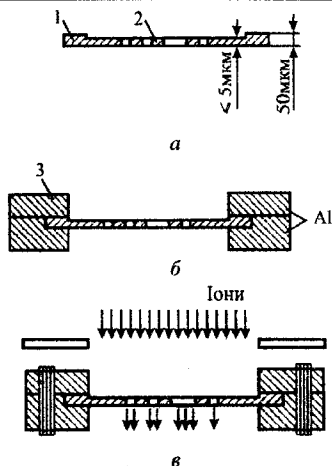


Рис. 13.21. Термостабілізація маски:
 а – нікелева маска; б – маска в
 алюмінієвій рамці;
 в – термостабілізована маска:
 1-тримач; 2-нікелева фольга;
 3-алюмінієва рамка; 4-термоелемент

за долі секунди – звідси потенційно висока продуктивність іонно-променевої літографії.

Точність отриманого зображення залежить від конструкції маски та її термічної стабілізації під час експонування. Маска виготовляється з нікелевої фольги 2 (рис. 13.21) і за допомогою тримача 1 затискається в алюмінієвій рамці 3. При нагріві рамки термоелементом 4 за рахунок різних коефіцієнтів термічного розширення нікелю і алюмінію в масці виникає напружений стан. Розігрівання маски під час іонного бомбардування може лише

зменшити її пружний натяг, але поверхня маски все ж залишається плоскою.

В установках проєкційної іонної літографії при енергії іонів 60...100 кеВ розмір поля зображення становить 5...10 мм, глибина різкості – не менше 1 мм, роздільна здатність 0,1...0,2 мкм, похибка суміщення $\pm 0,05$ мкм.

Голографічна літографія. Принцип голографії полягає в тому, що на поверхні або в об'ємі світлочутливого матеріалу реєструється інтерференційна картина взаємодії двох хвиль: предметної та опорної. Цей зареєстрований інтерференційний рисунок і є голограмою (рис. 13.22). Якщо таку голограму освітити опорною хвилею з фазою, спряженою з фазою хвилі під час запису, то відновиться предметна хвиля, також спряжена з предметною хвилею під час запису, тобто хвиля, яка відтворює реальне зображення об'єкта. Голографія в проєкційній літографії забезпечує: високу роздільну здатність на великих полях без застосування складних об'єктів; запис і відновлення з однієї голограми

кількох зображень (наприклад, різних шарів електронної структури); голографічну передачу високоякісних зображень поверхніми низької оптичної якості (наприклад, ілюмінатори вакуумних камер); малу чутливість голограм до пошкоджень і дефектів, тобто великий термін служби голограм-шаблонів; можливість голографічної оптичної мультиплікації з повною сумісністю зображень.

Схема голографічного запису повинна забезпечувати однакові умови для запису всього поля об'єкта (умова ізопланатизму). Апертурна діафрагма голограми (як проєкційної системи) розміщена на самій голограмі, тому існують два варіанти, які забезпечують ізопланатизм: 1) схема з розміщенням об'єкта у безпосередній близькості від голограми і освітленням його плоскою хвилею і 2) схема з розміщенням об'єкта на значній відстані від площини реєстрації і освітленням його хвилею, яка сходиться на голограмі. Для формування голограми потрібна оптична система, яка забезпечує або плоский, або збіжний однорідний за інтенсивністю хвильовий фронт, спряжений з опорним з точністю не нижчою за $\lambda/4$. Відновлювальна хвиля проходить крізь підкладку голограми, тому будь-які її недосконалості впливають на якість зображення. Для будь-яких хвильових фронтів, окрім плоских, навіть ідеальна плоскопаралельна підкладка вносить додаткові аберації, врахування яких при формуванні потрібної відновлювальної хвилі завдає труднощів. Необхідно використовувати тільки плоску опорну хвилю, формування якої вимагає високоякісної оптичної системи і також передбачає деякі труднощі. Підкладка для голограми не повинна переважати площинність $\lambda/4(n-1)$, де n – показник заломлення світла підкладки, тобто вимоги до її якості в кілька разів перевищують вимоги до підкладок еталонних шаблонів.

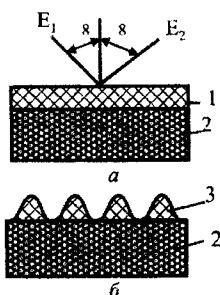


Рис. 13.22. Принцип використання голографічної літографії для виготовлення ґраток:
 а – експонування;
 б – рельєф після травлення резисту:
 1 – фоторезист;
 2 – підкладка;
 3 – задублений резист

У реальному зображенні, яке формується голограмою, внаслідок інтерференції світла, розсіяного на різних дефектах компонент і порошинках на їх поверхні, та світла, яке формує основне зображення, виникають характерні для когерентного світла спотворення. Зменшити цей ефект можна введенням деякої надлишковості. Інтерференційна картина на голограмі має складну просторову структуру з характерними розмірами елементів λ . Одержання таких голограм еквівалентне субмікронній літографії, причому необхідно, щоб просторова структура не спотворювалась в процесі запису, а реєстрація проводилась на лінійній ділянці залежності пропускання – експозиція.

На резисті можна одержувати високоякісні голограми, наприклад, дифракційні решітки з просторовою частотою до 4000 мм^{-1} . Резист забезпечує усунення спотворень голограми при реєстрації, однак залежність глибини рельєфу від експозиції є лінійною лише в певних режимах проявлення.

Для складних об'єктів важко забезпечити високу енергетичну ефективність голограми. Так, при значеннях ефективності, вищих за 4...5 % виникає інтермодуляційний шум, що спотворює відновлене зображення і є абсолютно недопустимим у літографії. Неминучими є також втрати, пов'язані з підбором оптимальної експозиції і необхідністю вирівнювання інтенсивності інтерферуючих пучків. Все це на практиці знижує корисну частку випромінювання до $\sim 1\%$. Ефективною для проєкційної літографії є використання синтезованих голографічних (дифракційних) оптичних елементів в об'єктивах та освітлювальних системах при створенні високоякісних систем формування мікрозображень.

13.4. Плазмова обробка в технології електронної техніки

Створення субмікронних розмірів та періодичних структур електронної техніки вимагають розробки прецизійних способів створення локальних конфігурацій. Одним з методів створення заданої конфігурації під час

проведення літографії (наприклад, локального травлення) є плазмова технологія.

Плазма – частково або повністю іонізований газ, з практично однаковою густиною позитивних і негативних зарядів. Газорозрядна плазма складається з іонів, електронів, збуджених атомів, вільних радикалів тощо. Для практичного застосування плазму переважно одержують за допомогою електричного поля в газових розрядах. Використовують також інші способи – нагрівання газу, вплив іонізуючого випромінювання, іонізація ударними хвилями. Багато характерних для плазми властивостей мають сукупності рухомих заряджених частинок у твердих провідниках (плазма твердих тіл) – електронів провідності та дірок у напівпровідниках (електронно-діркова провідність) та електронів провідності (нейтралізованих нерухомими позитивними іонами) в металах. Особливістю плазми твердих тіл є можливість її існування при наднизьких для “газової” плазми температурах – від кімнатної і нижче, аж до абсолютного нуля. У технології електронної техніки використовують *низькотемпературну (холодну) плазму* ($T \sim 10^3 \dots 10^5$ K).

Плазмова технологія дає змогу міняти форму, розміри, структуру оброблюваного об'єкта (матеріалу) або стан його поверхні. В технології електронної техніки найпоширенішими процесами плазмової технології є: нанесення на поверхню твердих тіл тонких плівок металів, напівпровідників, діелектриків та інших матеріалів (плазмове нанесення плівок); усунення (травлення) тонких плівок та приповерхневих шарів твердих тіл (іонне розпилення, плазмове травлення); зміна фізичних або хімічних властивостей плівок та приповерхневих шарів твердих іонним легуванням чи модифікуванням; термічна обробка (зварювання, нагрівання, наплавлення, різання) різних матеріалів та виробів. Процеси плазмового травлення базуються на фізичному, хімічному чи комбінованому механізми впливу компонентів плазми на оброблюваний матеріал. Процеси плазмової технології можуть здійснюватися за нормального (атмосферного) чи підвищеного тиску або у

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
вакуумі. В електронній технології широко використовуються плазмові процеси, що відбуваються у вакуумі. Такий спосіб обробки мінімально забруднює матеріал та забезпечує високу роздільну здатність.

Плазмове травлення – спосіб видалення речовини з поверхні підкладки з використанням компонентів низькотемпературної газорозрядної плазми – іонів, електронів, збуджених атомів і вільних радикалів. Залежно від механізму процесів, на поверхні оброблюваної підкладки розрізняють іонне, плазмохімічне та іонно-хімічне травлення. Порівняно зі звичайним хімічним травленням іонно-плазмове травлення має низку важливих переваг, основними з яких є: висока роздільна здатність (для отримання рельєфної поверхні за заданою топологією з мінімальним бічним розтравлюванням); можливість суміщення в єдиному технологічному пристрої послідовно виконаних операцій травлення, видалення захисних масок і очищення поверхні підкладки; можливість здійснення часткової чи повної автоматизації технологічного процесу. Водночас іонно-плазмове травлення практично не забруднює навколишнє середовище, оскільки в операціях іонно-плазмового травлення бере участь значно менше, ніж під час звичайного хімічного травлення, робочих газів та сумішей.

• *Класифікація методів плазмової технології травлення.* Низькотемпературна плазма – це слабоіонізований газ під тиском $10^{-1} \dots 10^3$ Па зі ступенем іонізації $10^{-6} \dots 10^{-4}$ (концентрація електронів $\sim 10^{15} \dots 10^{18} \text{ м}^{-3}$), в якому електрони мають середню енергію $1 \dots 10$ eВ (температура $T_e \sim 10^4 \dots 10^5$ К), а важкі газові частинки (іони, атоми, молекули) – середню енергію, на два порядки меншу (температура $T_n = (3 \dots 5) \cdot 10^2$ К). Такий стан, в якому $T_e \gg T_n = T_z$, підтримується з малим виділенням джоулевого тепла внаслідок порівняно великої теплоємності важких газових частинок і швидкого винесення тепла з розряду. Низькотемпературна плазма може генеруватися у розрядах постійного струму і в НЧ-розрядах ($\sim 10^2 \dots 10^3$ Гц), у ВЧ-розрядах ($\sim 10^5 \dots 10^6$ Гц), в НВЧ-розрядах

($\sim 10^9 \dots 10^{11}$ Гц) і в електромагнітних полях оптичного діапазону частот ($10^{13} \dots 10^{15}$ Гц).

Утворені в результаті дисоціації молекул вільні атоми та радикали мають неспарений електрон на зовнішній електронній оболонці, наслідком чого є висока хімічна активність. Тому їх часто називають хімічно активними частинками. В результаті наявності високоенергетичних електронів у стаціонарному стані концентрація хімічно активних частинок (а також продуктів їхніх реакцій) всередині плазми може істотно перевищувати термодинамічно рівноважну.

З молекулярного газу в низькотемпературній газорозрядній плазмі утворюються заряджені частинки (електрони, позитивні та негативні іони, хімічно активні частинки, вільні атоми та радикали), серед них частинки, які перебувають в метастабільному стані. Водночас у низькотемпературній газорозрядній плазмі генерується випромінювання від інфрачервоного до ультрафіолетового діапазону. Відсутність термічної рівноваги між електронами та важкими частинками (атомами, молекулами, іонами, радикалами) дає змогу одержувати низькотемпературну газорозрядну плазму, з температурою атомів і молекул близькою до температури довкілля, тоді як електрони мають енергію, достатню для збудження, дисоціації та іонізації атомів і молекул. Саме ця властивість електронів є найбільшою перевагою процесів, що відбуваються в низькотемпературній газорозрядній плазмі. В результаті вихід продуктів реакцій значно перевищує термодинамічно рівноважний, розрахований тільки з температури газу. Тому в низькотемпературній газорозрядній плазмі можна ефективніше (тобто з меншими витратами енергії та реагентів), порівняно з традиційними термічними газовими та рідинними хімічними засобами, здійснювати численні технологічні процеси. Плазмове травлення дозволяє створювати електронні структури із субмікронними розмірами елементів.

Під час гетерогенних фізико-хімічних процесів на межі розділу газ

низькотемпературної газорозрядної плазми – тверде тіло можна виділити такі характерні випадки, коли низькотемпературна газорозрядна плазма:

- одночасно є середовищем проведення та джерелом хімічно активних частинок, що беруть участь у процесі, та стимулятором (активатором) процесу;

- є лише джерелом частинок, що беруть участь у процесі;

- є тільки активатором (стимулятором) процесу.

У першому випадку оброблювана поверхня перебуває у безпосередньому контакті з низькотемпературною газорозрядною плазмою, в другому – зовні низькотемпературна газорозрядна плазма, а в третьому можливі обидва варіанти. Залежно від виду газу, який утворює плазму, в кожному з цих трьох випадків за допомогою низькотемпературної газорозрядної плазми можна реалізувати різні процеси, які можна об'єднати в три великі групи: 1) видалення матеріалу з поверхні твердого тіла (всі види розпилення, травлення та очищення), 2) нанесення матеріалу на поверхню твердого тіла (хімічне з газової фази, фізичне з матеріалу мішені, фізико-хімічне з матеріалу мішені, модифікованого в газовій фазі) та 3) модифікація поверхневого шару твердого тіла (окиснення, нітрування, легування, генерування, відпал).

Названі процеси однорідні за фізико-хімічною природою, забезпечують високу локальність способу підведення енергії до оброблюваних поверхонь пластин, і високу селективність їхньої стимульованої дії. Іони, вільні атоми та радикали низькотемпературної газорозрядної плазми безпосередньо впливають на окремі атоми та молекули оброблюваної структури, а випромінювання плазми та електрони – на окремі атомні зв'язки.

У літографії застосовують хімічне (*мокре*) травлення матеріалів, як правило, ізотропне, через відкриті ділянки в шарі резисту. Однак йому притаманне значне бокове підтравлювання матеріалу під маскою, в результаті чого розміри елементів в оброблюваному матеріалі збільшуються, крім цього існує обмеження за мінімальними розмірами через низьку роздільну здатність.

Рідинне травлення не дозволяє створювати елементи із субмікронними розмірами.

Плазмове травлення характеризується, анізотропією, селективністю, завантажувальним ефектом і текстурою. Анізотропія в плазмовому травленні – це переважаче усунення матеріалу пластини в напрямку, перпендикулярному до її поверхні. Різниця між ізотропним та анізотропним травленням пояснюється на рис. 13.23. Зображення маски необхідно перенести на підкладку без спотворення критичних розмірів елементів. У реальних процесах витравлена область простягається за межі отвору в масці. Маска поступово руйнується та тоншає на межі отвору, тому отвір поступово ширшає. Хімічне руйнування (ізотропне травлення) плівки під маскою призводить до розмиття деталей рельєфу. Якщо травлення маски нехтовно мале (висока селективність), то ступінь ізотропії травлення визначається відношенням $IE = d_H / d_V$, а ступінь анізотропії – різницею $1 - IE$. Для компенсації розмиття рельєфу (підтравлювання) під час ізотропного травлення діаметр отворів у масці необхідно зменшити. Мінімальний розмір елементів топології, якого можна досягти методом ізотропного травлення, обмежується товщиною плівки під маскою і становить переважно кілька мікрометрів.

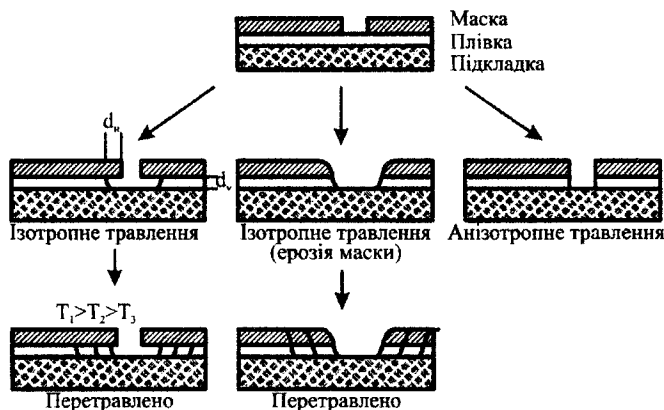


Рис. 13.23. Профілі структур під час ізотропного й анізотропного травлень

Однак ізотропне травлення має певні переваги. Так, операції селективного усунення фоторезисту, травлення топологічних елементів більших розмірів у кремнії та видалення окисдованих нітридних масок просто та ефективно виконувати, використовуючи ізотропні протравлювачі. Їх використовують також для травлення діелектричних плівок під нанесеними фоторезистивними масками. У такому разі між металом, пізніше напиленим на маску, та металом на підкладці залишається проміжок, який спрощує усунення маски та шару металу на ній, за допомогою розчинника. Ізотропне травлення використовують для усунення товстої вертикальної частини шару (наприклад, полікремнію) на краю сходинки і для згладжування рельєфу, що полегшує осадження покриття на сходинку. Якщо матеріал верхнього покриття не травиться, а численні елементи топології необхідно усунути або зменшити їхню ширину, підтравлювання стає значним.

Ізотропним протравлювачам притаманний завантажувальний ефект, зумовлений виснаженням активного протравлювача внаслідок взаємодії з підкладкою. Перед закінченням травлення площа оброблюваної поверхні зменшується і концентрація активних речовин зростає, викликаючи різке збільшення швидкості травлення. Через ізотропність травлення відбувається швидке бічне підтравлювання елементів топології із замкнутим контуром.

Використання енергії плазми для сухого травлення забезпечує високу роздільну здатність з можливістю автоматизації процесу травлення. Селективність – це відношення швидкостей травлення двох різних матеріалів (наприклад, Si і SiO_2) в одній плазмі. Поняття *завантажувальний ефект* відбиває ступінь збіднення газової фази активним протравлювачем внаслідок його витрати під час травлення. Газ для плазмового травлення можна вибирати відповідно до типу матеріалу, що травиться, та вимогами до селективності щодо інших матеріалів, експонованих у плазмі, а також з урахуванням анізотропії, поверхневої текстури, ступеня впливу завантажувального ефекту та запобігання осадженням полімерів.

Основні вимоги до процесів сухого травлення такі: 1) бокове травлення повинне бути контрольованим або відсутнім; 2) повинна забезпечуватись селективність травлення шару, що обробляється і розміщений нижче; дуже важливою властивістю є стійкість до травлення масок резисту або захисних шарів із відкритими вікнами; 3) товщина та профіль маскувальних елементів повинні відповідати конкретним завданням сухого травлення.

Класифікація процесів вакуумно-плазмового травлення. За фізико-хімічним механізмом взаємодії енергетичних і хімічно активних частинок з поверхневими атомами чи молекулами оброблюваного матеріалу процеси вакуумно-плазмового травлення можна розділити на три основні види.

1. *Іонне травлення*, під час якого для усунення поверхневих шарів матеріалів використовують кінетичну енергію іонів інертних газів або газів, що не реагують хімічно з матеріалом, який обробляється. Характеризується низькою швидкістю процесу, низькою селективністю, високою тепловою та радіаційною дією, яка викликає руйнування поверхневого покриття та деградацію електрофізичних параметрів створюваних структур. Ефект зворотного переосадження, відбивання іонів та різко вираженої залежності швидкості травлення від кута падіння обмежують іонне травлення щодо одержання потрібного профілю та розмірів елементів. Залежно від умов обробки та середовища, в якому містяться зразки, іонне травлення розділяється на:

– іонно-плазмове, під час якого зразки, розміщені на негативному електроді газорозрядного пристрою, зазнають бомбардування іонами, витягнутими з плазми розряду (тиск у робочій камері 0,1...10 Па);

– іонно-променеве, під час якого зразки, розміщені на мішені у високовакуумній робочій камері, бомбардуються іонами, витягнутими з автономного іонного джерела. Під час іонно-променевого травлення може використовуватися фокусування іонних пучків електричними і магнітними

ЧАСТИНА 3. Методи формування субмікронних та нанорозмірних електронних структур
полями, а також компенсація їхнього об'ємного заряду інжекцією електронів (тиск у робочій камері $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па).

2. *Плазмохімічне травлення* - усунення поверхневого шару матеріалу хімічною взаємодією між іонами та радикалами активного газу (пари) та поверхневими атомами чи молекулами оброблюваного матеріалу з утворенням летких сполук, що видаляються з робочої камери вакуумними насосами. Тиск у робочій камері під час плазмохімічного травлення становить $10 \dots 10^2$ Па. Плазмохімічне травлення характеризується найбільшою селективністю та найменшою тепловою та радіаційною діями на оброблювані структури; забезпечує травлення грубих (до кількох десятків мікрометрів) шарів матеріалів через тонкі незадублені маски з фоторезисту. Однак низький показник анізотропії (а отже, низька роздільна здатність) не дають змоги за допомогою плазмохімічного травлення одержувати субмікронні розміри в шарах робочих матеріалів завтовшки більше, ніж 0,3 мкм.

Залежно від умов обробки та середовища, в якому містяться зразки, плазмохімічне травлення розділяється на:

–плазмове травлення, під час якого зразки вводяться в газорозрядну плазму хімічно активних газів;

• –радикальне травлення, під час якого зразки містяться у вакуумній камері (або зоні), відділеній від газорозрядної хімічно активної плазми відстанню, перфорованими металевими екранами чи електричними та магнітними полями, а травлення здійснюється незарядженими хімічно-активних частинок, що надходять з газорозрядної плазми. Температура підкладок під час обробки не перевищує 303...353 К, що сприяє підвищенню стійкості фото- та електронорезистивних масок і дає змогу зменшити їхню товщину до 0,3 і навіть 0,1 мкм і, як наслідок, підвищити роздільність створюваного рисунка. Завдяки високій рівномірності, яку забезпечують джерела радикалів, вони можуть застосовуватися для травлення пластин більшого діаметра (до 150 мм).

3. *Іонно-хімічне травлення* на основі усунення (видалення) матеріалу з поверхневих шарів внаслідок розпилення їх іонами хімічно активних газів з одночасним перебігом хімічних реакцій утворення летких сполук за рахунок як кінетичної енергії іонів хімічно активних газів (галогенів, кисню тощо), так і енергії хімічних реакцій між хімічно-активними частинками та атомами (або молекулами) матеріалу. Залежно від умов обробки та середовища, в якому містяться зразки, іонно-хімічне травлення розділяється на:

– реактивне іонно-плазмове травлення, під час якого зразки розміщені на електроді газорозрядного пристрою та зазнають як бомбардування іонами хімічно активних газів, витягнутих із плазми розряду, так і впливу незаряджених хімічно-активних частинок. Водночас поверхня оброблюваного матеріалу зазнає дії вільних іонів, радикалів, негативних іонів, електронного бомбардування та електромагнітного випромінювання плазми. Основний внесок у швидкість травлення роблять незаряджені хімічно-активні частинки, однак фізичне розпилення та активація плазмою також мають істотне значення. Реактивне іонно-плазмове травлення здатне забезпечити найвищу швидкість травлення порівняно з іншими видами плазмового травлення і є найпридатнішим як для групової, так і для індивідуальної обробки пластин;

– реактивне іонно-променеве травлення, в ході якого зразки встановлюються на мішені в високовакуумній робочій камері і бомбардуються лише іонами хімічно активних газів, витягнутих із автономного іонного джерела. Іони можуть бути сфокусовані у вузький пучок або прискорюватися без фокусування. Травлення відбувається в результаті спільної дії іонного бомбардування та хімічної взаємодії.

Реактивне іонно-променеве травлення є модифікованим процесом іонно-променевого травлення, в якому аргон замінено на хімічно активний газ. Основна відмінність між цими методами зв'язана з хімічною активністю частинок, що випускаються іонним джерелом. Ця різниця призводить, однак, до істотної відмінності в характеристиках травлення. Найважливішою є

можливість отримання високої селективності, яка визначається тільки відношенням коефіцієнтів розпилення двох матеріалів. Реактивне іонно-променеве травлення забезпечує анізотропне травлення, а можливість зміни кута падіння пучка на підкладку дає змогу одержувати похилий профіль протравленого рельєфу.

Висока енергія іонів і великий іонний струм забезпечують порівняно високу швидкість розпилення, що є значною перевагою під час травлення матеріалів, окремі компоненти яких не утворюють летких продуктів.

За допомогою названих методів травлення можна обробляти практично будь-які матеріали: метали, кремній, окисли, нітриди, високомолекулярні сполуки (резисти) тощо. Роздільна здатність іонного травлення становить 1...3 мкм, похибка розмірів під час травлення мікроструктур лежить у діапазоні 0,1...0,5 мкм. Під час фізичного іонного розпилення матеріалів практично відсутня селективність травлення, а під час хімічної взаємодії швидкості травлення різних матеріалів можуть істотно відрізнятись. Під час плазмохімічного травлення не виникають дефекти поверхневого шару, тоді як бомбардування прискореними іонами може викликати порушення структури поверхневого шару оброблюваної поверхні.

В основі плазмового травлення лежить вплив іонного бомбардування на поведінку нейтральних частинок, особливо на стимуляцію хімічного травлення поверхні з утворенням летких продуктів. Оскільки напрямок електричного поля в катодній області перпендикулярний до поверхні пластини, інжектвані з плазми іони рухаються вздовж поля, що зумовлює зростання швидкості травлення по вертикалі відносно горизонталі – що забезпечує анізотропне травлення. Електрони та фотони також попадають на пластину, однак не напрямлено, а їхня енергія набагато менша. Оскільки завданням травлення у створенні електронних структур є точне відтворення елементів зображення маски, то анізотропне травлення має велику перевагу завдяки зменшенню підтравлювання маски в результаті бокового травлення. Рідкі хімічні реагенти

забезпечують однакову швидкість травлення по вертикалі та горизонталі (ізотропне травлення), за винятком анізотропії, зумовленої кристалографічною орієнтацією. Тому мінімальна ширина елемента зображення обмежена значенням, у кілька разів більшим від товщини плівки, яка травиться.

Механізм травлення, стимульованого іонним бомбардуванням, можна пояснити за допомогою моделі, в якій зі зміною хімічних умов у системі змінюється механізм прискореного травлення.

На рис. 13.24 показано профіль структури після анізотропного травлення, який ілюструє один із запропонованих механізмів. Згідно з ним радикали, утворені в плазмі, осаджуються на плівці або захищають її від впливу радикалів протравлювача, або рекомбінуючи з ними і

цим самим дезактивуючи їх. Ці центри пасивації – рекомбінації зберігаються на бічній стінці структури, однак десорбуються з її основи під впливом іонного бомбардування, що стимулює травлення. За певних умов у плазмі, що складається з молекул C_mF_n , спостерігається перехід від осадження CF_x до травлення, якщо на пластину подане від'ємне зміщення, щоб енергія іонів зростала. У цьому разі вони очищають поверхню, що полегшує перебіг хімічної реакції травлення. Іонне бомбардування може також активувати реакцію травлення, яка самочинно не відбувається (наприклад, між нелегованим Si та газоподібним Cl_2). Активація може бути зумовлена усуненням під час бомбардування щільно хемосорбованих продуктів травлення, що відкриває доступ реагенту до поверхні, або виникненням на поверхні хімічно активних радіаційних порушень.

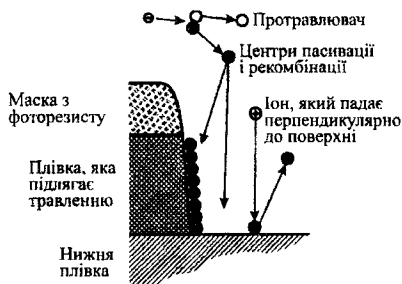


Рис. 13.24. Ілюстрація одного з механізмів анізотропного травлення. У результаті електронного бомбардування відбувається генерація частинок протравлювача, центрів рекомбінації та пасивації. Останні перешкоджають травленню бічної стінки, однак усуваються іонним бомбардуванням з нижньої поверхні

Основний недолік плазмового травлення порівняно з рідинним хімічним полягає в тому, що під час плазмового травлення складніше забезпечити селективне травлення через високу енергію іонів та вільних радикалів. Підвищенню селективності сприяють: регулювання температури пластини до мінімально необхідної, за якої продукти реакції травлення стають леткими; керування енергією іонів до мінімально необхідної для активації бажаної реакції; видалення хімічних речовин, які є протравлювачами інших шлівок; встановлення балансу між осадженням та усуненням центрів пасивації – рекомбінації так, щоб вони усувалися з плівки, яка зазнає травлення, та залипались на фоторезисті, плівці, яка лежить нижче, та бічних стінках рельєфу.

Іонно-плазмові процеси дають змогу обробляти поверхню з доволі високою рівномірністю та високою густиною іонного струму за незначних енергій іонів. Однак тоді спостерігається нормальне падіння іонів на оброблювану поверхню за високого тиску в області мішені (~10 Па), що призводить до зворотної дифузії розпиленних часток та впливу плазми на мішень через бомбардування рентгенівськими променями.

Іонно-променеві процеси забезпечують можливість зменшення кута бомбардування, незалежного регулювання у широких межах густини струму іонного пучка та енергії іонів, низький тиск в області мішені навіть під час бомбардування (10^{-3} ... 10^{-4} Па), відсутність впливу плазми (рентгенівського випромінювання) на мішень.

Іонно-променеві процеси застосовуються для обробки поверхні твердих тіл. Залежно від енергії іонів, що взаємодіють, здійснюється термоактивація конденсації, підсилення поверхневої дифузії різних часток, десорбція домішкових атомів, утворення активованих центрів (зарядові та структурні дефекти), розпилення домішкових і власних атомів, імплантація. Водночас взаємодію іонів з поверхнею твердого тіла використовують для отримання

тонких плівок різних матеріалів за рахунок конденсації на підкладці розпилених часток мішені.

Схеми основних іонно-променевих процесів обробки поверхні твердих тіл і отримання тонких плівок наведені на рис. 13.25. Перехід одного процесу до іншого здійснюється зміною енергії іонів.

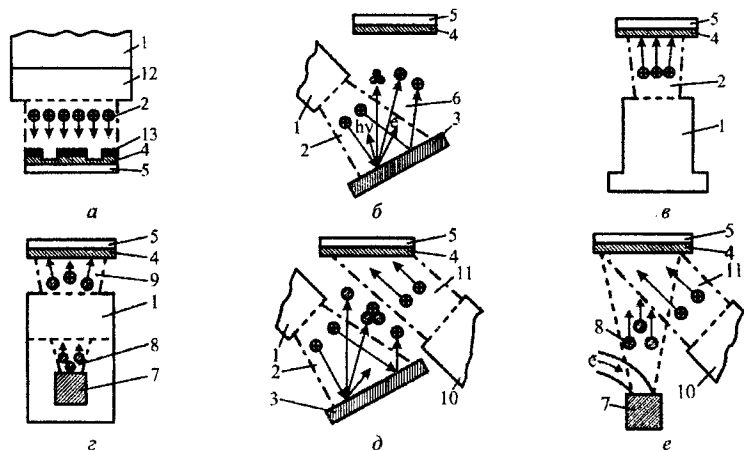


Рис. 13.25. Схеми іонно-променевих процесів обробки поверхні твердих тіл та отримання тонких плівок: 1 – іонне джерело; 2 – іонний пучок, спрямований на мішень; 3 – мішень; 4 – отримана плівка; 5 – підкладка; 6 – потік розпиленних часток; 7 – випарник; 8 – молекулярний потік часток, що випарувались; 9 – частково іонізований молекулярний потік; 10 – джерело іонів; 11 – пучок іонів, що діють на підкладку; 12 – іонно-оптична система та нейтралізатор іонного пучка; 13 – маска.

Для обробки поверхні твердих тіл як із застосуванням, так і без застосування масок використовується схема 13.25, а. Отримати тонкі плівки за рахунок конденсації розпиленних частинок мішені можна за схемою 13.25, б–е. При цьому за схемою рис. 13.25, б здійснюється формування плівок внаслідок розпилення мішені іонним пучком. За схемою, рис. 13.25, в, плівка формується внаслідок конденсації безпосередньо іонного пучка матеріалу, з якого створюють плівку. За схемою, рис. 13.25, г, плівка формується завдяки конденсації частково іонізованого молекулярного струму. Отримання плівок з

парового потоку, утвореного іонним розпиленням внаслідок впливу на підкладку іонного пучка, наведена на рис. 13.25, д.

Травлення за високого тиску. Розглянемо газ, між двома близько розташованими електродами, в електричному полі. Будь-яка заряджена частинка під дією поля прискорюється, а електрон, як найменший за масою заряд, набуде найбільшої швидкості. Частина електронів набуває енергії, достатньої для іонізації молекул газу в результаті удару, внаслідок чого виникають вторинні електрони, які також прискорюються. Якщо тиск перевищує 1 Па, цей процес призводить до утворення плазми. У рівноважному стані швидкість виникнення нових іонів та електронів відповідає швидкості їхніх втрат внаслідок різних причин. Якщо тиск менший, ніж 10^3 Па, плазма розподілена між електродами у вигляді порівняно однорідного тліючого розряду, якщо ж тиск більший, вона локалізується у меншому просторі. Плазма тліючого розряду є основою плазмового руйнування (розпилення), плазмового травлення та плазмового осадження.

Внаслідок більшої, порівняно з позитивними іонами, швидкості електрони швидше рухаються в напрямку до електрода та стінок камери. Тому плазма тліючого розряду заряджена позитивно щодо вказаних поверхонь, а утворене поле зменшує швидкість втрат електронів до рівня швидкості втрат іонів. Периферійна область поля, що уповільнює, відома під назвою темного катодного простору, прискорює позитивні іони, які залишають плазму і приходять до стінок камери з енергією $10 \dots 10^3$ еВ. Ця енергія велика порівняно з енергією хімічного зв'язку і приблизно на порядок перевищує порогову енергію десорбції або розкладання адсорбованих речовин. Вона стимулює швидкість взаємодії адсорбенту та безпосередню взаємодію активних іонів з поверхнею, травлення за рахунок розпилення та радіаційне пошкодження кристалічної ґратки. Поріг розпилення досягає десятків електрон-вольт.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 13

1. Опишіть послідовність електронно-променевої літографії.
2. Опишіть послідовність рентгенолітографії.
3. Електронорезисти та їх параметри.
4. Що таке роздільна здатність літографії та чим вона визначається?
5. Нарисуйте послідовність літографії та отримання конфігурації в розрізі за допомогою негативного, позитивного резисту.
6. Яка різниця між позитивним та негативним резистом?
7. Шаблони для електронно-променевої літографії.
8. Вибір матеріалів для шаблонів електронної літографії.
9. Сканувальна електронолітографія.
10. Відмінності між растровим та векторним скануванням.
11. Векторно-проекційний метод створення конфігурації.
12. Методи суміщення шаблону з підкладкою на основі відбиття електронів.
13. Мітки суміщення в електронолітографії.
14. Чим визначаються параметри рентгеновського випромінювання в рентгенолітографії та як здійснюється вибір матеріалів для рентгеношаблонів?
15. Спрощена схема установки для рентгенолітографії.
16. Типові конструкції рентгеношаблонів.
17. Базові етапи виготовлення рентгеношаблонів.
18. Іонно-променева літографія. Шаблони для її проведення.
19. Голографічна літографія.
20. Схема експонування іонним пучком.
21. Порівняйте електронно-рентгеновську літографію з фотолітографією з точки зору роздільної здатності в субмікронній технології.
22. Суть плазмової обробки в технології субмікронних структур.
23. Класифікація методів плазмової технології травлення.
24. Опишіть схематично анізотропне та ізотропне травлення.
25. Суть іонного, іонно-хімічного та плазмохімічного травлення.

ЧАСТИНА 4. НАНОРОЗМІРНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ПРИСТРОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Розділ 14. Пристрої наноелектроніки

14.1. Кулонівська блокада електричного струму та одноелектронний транзистор

Для застосування ізольованих квантових точок, дрітків і ям необхідне спряження їх між собою, а також оточенням або з електродами, здатними додавати або забирати від них електрони. Якщо частинка велика, то тунельний струм протікає при будь-якій напрузі. Коли ж частинка мала, стає важливим той факт, що струм переноситься окремими електронами. Якщо молекула (ємність C якої дорівнює її радіусу - r) знаходиться в діелектричному середовищі між двома металевими контактами, то для переносу одного електрона потрібна енергія $We=e^2/2C$ або $We=e^2/2r$. Порогове поле для переносу

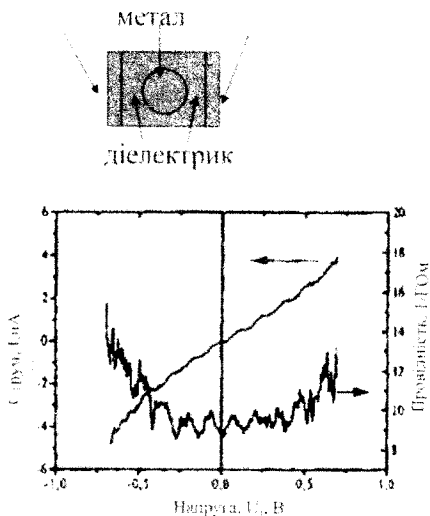


Рис. 14.1. ВАХ і значення провідності органікметалічного молекулярного кластера

одного електрона (поява струму) буде $U_e = e/2C$, для двох електронів – $U_{2e} = e/C$,

для трьох електронів – $U_{3e} = 3e/2C$.

ВАХ буде мати наступний вид:

зона спокою при $U < U_e$ і стрибок

струму при $U \sim U_e$, при $U \sim U_{2e}$ і т.д.

Такі ефекти будуть спостерігатися

при достатньо низьких

температурах $T_c \ll W_e$. У зв'язку з

чим для спостереження

кулонівської блокади при кімнатній

температурі необхідно, щоб

розміри частинки були $\sim 10\text{-}50 \text{ \AA}$.

Зазначимо, що цей ефект

класичний і пов'язаний з

дискретністю електрона. На

рис.14.1 приведена вольт-амперна

харак-теристика (ВАХ) пристрою,

в якій реалізований струм через

органоме-талевий молекулярний

кластер з розміром 2 нм. Видно

явно виражені особливості типу кулонівської драбини з характерним

масштабом по напрузі порядку 0.1В. На рис. 14.2 показано ізольовану квантову

точку між двома струмопроводами: джерелом електронів s і стоком d , які

можуть обмінюватися електронами із зовнішнім колом. Прикладання напруги

між джерелом і стоком U_{sd} викликає струм I шляхом електронного

тунелювання з витоку на квантову точку і з точки на стік, яке й визначає

основний внесок в опір. На рис. 14.3 показано модифіковане коло з ємнісним

зв'язком, підведеним до квантової точки. Прикладання напруги U_g до затвору

дозволяє регулювати опір R активної області квантової точки, а отже, впливати

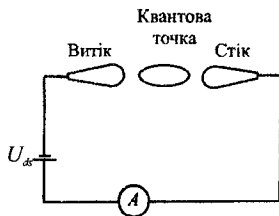


Рис.14.2. Квантова точка, підключена до зовнішнього кола двома електродами – витоком і стоком

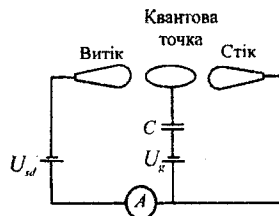


Рис. 14.3. Триелектродний керований пристрій на основі квантової точки. Підключення до зовнішнього кола здійснюється двома електродами – витоком і стоком, на які подається напруга U_{sd} . Подаючи на третій електрод (затвор), ємнісно зв'язаний з квантовою точкою напругу U_g , можна керувати опором електрично активної області

на струм I між витоком і стоком. Такий пристрій працює як керований напругою польовий транзистор. У випадку макроскопічних розмірів приладу струм постійний, а дискретність потоку електронів проявляється у флуктуаціях струму (*дробовому шумі*). Цікавою особливістю описаного пристрою є можливість проходження електронів у наноструктурі, зображеній на рис. 14.3 поштучно, тобто по одному.

Для описаної структури польового транзистора розміри квантової точки лежать в області одиниць нанометрів, а поперечний переріз підвідних електродів співмірний з розмірами квантової точки. Для точок у формі диска або кулі радіусом r ємність записується відповідно:

$$C = 8\epsilon_0\epsilon r \quad (\text{диск}),$$

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon r \quad (\text{куля}),$$

де ϵ — діелектрична стала навколишнього середовища, а $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — діелектрична стала. Для типового матеріалу подібних наноструктур ($GaAs$) ϵ становить 13,2, що дає дуже мале значення $C = 1,47 \cdot 10^{-18} r$ Ф для сферичної форми (r — радіус у нанометрах). Електростатична енергія сферичної ємності з зарядом Q після приєднання або відбирання електрона змінюється на $\Delta E \sim eQ/C$, що відповідає зміні потенціалу на $\Delta U = \Delta E/Q$. Отже,

$$\Delta U = e/C \cong 0,109/r \text{ В} \quad (14.1)$$

для наносфери радіусом 10 нм це призводить до зміни потенціалу на 11 мВ, що можна легко виміряти. Ця зміна достатня і для того, щоб перешкодити тунелюванню наступного електрона.

Для спостереження дискретної природи одноелектронного переносу заряду на квантову точку повинні виконуватися дві умови. У відповідності з першою, електростатична енергія квантової точки за присутності одного електрона, $e^2/2C$, повинна бути більшою від теплової енергії kT . Інша умова полягає у виконанні принципу невизначеності Гайзенберга, який у даному випадку можна сформулювати так: добуток енергії конденсатора $e^2/2C$ і

характерного часу його заряджання $\tau = R_T C$ повинен бути більшим від сталої Планка, тобто

$$\left(\frac{e^2}{2C}\right)(R_T C) > \hbar,$$

де R_T — тунельний опір потенціального бар'єра. Ці дві умови можна переписати у вигляді

$$\frac{e^2}{2C} \gg kT$$

$$R_T \gg \frac{h}{e^2},$$

де $h/e^2 = 25,813$ кОм — характерна величина квантового опору. Якщо ці умови виконуються, повільна зміна напруги викликає східчастий ріст струму щоразу, коли напруга змінюється на величину, задану рівнянням (14.1), як показано на рис. 14.4 — залежності струму I від напруги V . Цей ефект називається

кулонівською блокадою, оскільки після тунелювання фіксованої (для даної напруги) кількості електронів на острівця подальше тунелювання електронів блокується. Сама сходиноква структура вольт-амперної характеристики, наведеної на рис. 14.4, називається кулонівськими сходинокми.

Прикладом системи, в якій здійснюється одноелектронне тунелювання, є ланцюжок ліганд-стабілізованих наночастинок Au_{55} . Кількість атомів золота в цих частинках збігається з одним із магічних структурних чисел для щільно

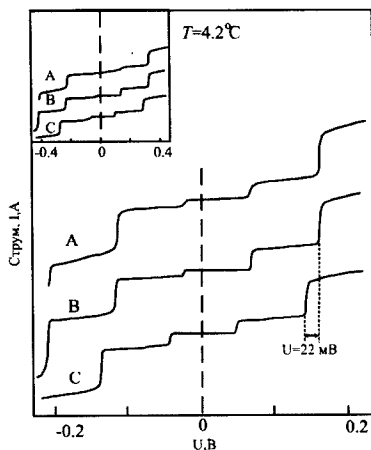


Рис. 14.4. Кулонівські сходинокми на вольт-амперній характеристиці одноелектронного тунелювання на іридієву краплю розміром 10 нм. Експериментальна крива А одержана на скануючому тунельному мікроскопі. Криві В і С ілюструють теоретичні розрахунки

упакованого ГЦК-кластера. Їхня форма близька до сфери радіусом 1,4 нм. Кластер з 55 атомів золота покритий ізолюючим шаром, так званою ліганд-оболонкою, товщина якої може змінюватися і переважно становить $\sim 0,7$ нм. Одноелектронне тунелювання відбувається між двома сусідніми ліганд-стабілізованими кластерами, а оболонка поводить себе як потенціальний бар'єр, через який і відбувається таке тунелювання. Експерименти проводились на лінійних ланцюжках таких Au_{55} кластерів (рис. 14.5). Виявляється, що електрон, який потрапив до ланцюжка на одному з його кінців, проходить його солітоноподібно. Оцінки ємності між частинками дають $C \cong 10^{-18}$ Ф, а опори між ними – $R_T = 100$ МОм. Електронне тунелювання виявлено також вздовж лінійного ланцюжка істотно більших наночастинок золота (розміром 500 нм), з'єднаних органічними молекулами.

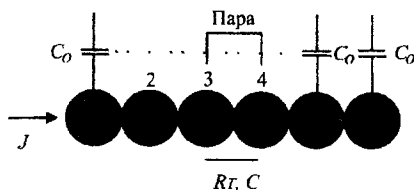


Рис. 14.5. Лінійний ланцюжок ліганд-стабілізованих кластерів Au_{55} з міжкластерним опором R_T , міжкластерною ємністю C_m і власною ємністю C_p . Одноелектронний тунельний струм густиною j перетікає вздовж ланцюжка зліва направо, тунелюючи з частинки на частинку

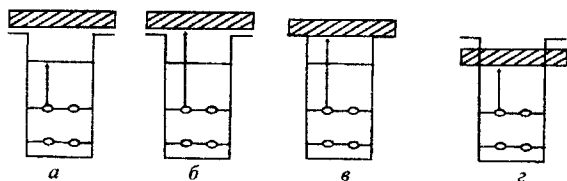


Рис. 14.6. Схематичне зображення зони провідності (заштрихована) в ГЧ фотодетекторі на квантовій ямі і структури електронних переходів (вертикальні стрілки):
 а – між двома локалізованими станами; б – з локалізованого стану в зону;
 в – із зв'язаного в квазізв'язаний; г – із зв'язаного в мінізону

До цього часу ми розглядали частинку суцільним спектром, але не враховували ефекти розмірного квантування. У випадку відстань згаданого вище нанокластера між рівнями розмірного квантування порядку 10 меВ, що

спів мірне з W_e . Проте в окремих молекулах відстань між електронними рівнями може бути великою, і тоді картина електронного транспорту виявиться більш складною, оскільки стає більш важливим ефект резонансного транспорту через відповідні рівні, а кулонівська енергія визначає тільки деякий зсув в положенні цих рівнів.

На основі ефектів кулонівської блокади може бути створений одноелектронний транзистор. Якщо до малої частинки між електродами прикласти потенціал (з допомогою голки СТМ), він може здолати кулонівську блокаду.

14.2. Інфрачервоні детектори та лазери на квантових точках

Інфрачервоні детектори. Переходи між енергетичними рівнями квантових точок, що лежать в інфрачервоній області спектра (рис. 14.6), використовуються в інфрачервоних фотодетекторах. Падаюче інфрачервоне випромінювання переводить електрони в зону провідності, і електричний струм, що виникає внаслідок цього, є мірою інтенсивності інфрачервоного випромінювання. Чутливість детектора виражається в силі струму (в амперах, А) на один ват (Вт) падаючого випромінювання. На рис. 14.7 показано графік

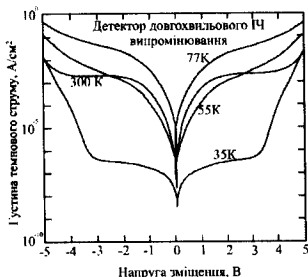


Рис. 14.7 Залежність густини темнового струму від прикладеної напруги для фотодетектора дальнього інфрачервоного діапазону на квантових точках GaAs/AlGaAs, виміряна при трьох вказаних температурах. Показана також фонові характеристики при 300 К

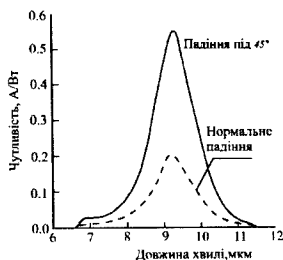


Рис. 14.8 Залежність пікової чутливості від довжини хвилі при 77 К для напруги 2 В для нормального падіння світла і падіння під кутом 45°

залежності густини темного струму від напруги для *GaAs/AlGaAs*

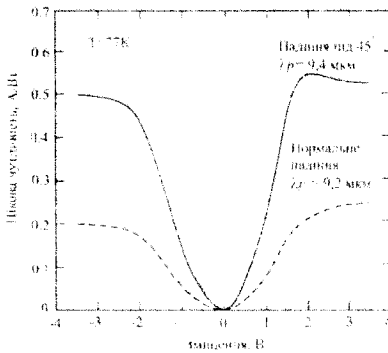


Рис. 14.9 Залежність пікової чутливості від напруги зміщення при 77 К для нормального падіння світла і падіння під кутом 45°.

Вказана довжина хвилі λ_p пікової чутливості

фотодетектора на переходах "зв'язаний стан – неперервна зона", а на рис. 14.8 – залежність чутливості такого детектора від довжини хвилі для нормального падіння світла і падіння його під кутом 45°. Чутливість досягає максимуму на довжині хвилі 9,4 мкм. На рис. 14.9 показано залежність цієї пікової чутливості від прикладеної напруги зміщення.

При робочій напрузі зміщення 2В чутливість максимальна, а при більших мало залежить від напруги. Робочий діапазон довжин хвиль такого детектора міститься між 8,5 і 10 мкм.

Дія описаних вище інфрачервоних детекторів ґрунтується на існуванні дискретного спектра енергетичних рівнів в квантових ямах, між якими відбуваються індуковані інфрачервоним випромінюванням переходи. Робота *лазера* також ґрунтується на тому самому принципі. На сьогодні сконструйовано багато наномасштабних лазерів на квантових ямах і квантових дротах, в яких електрони провідності локалізовані на дискретних енергетичних рівнях в одному або двох вимірах відповідно. Гібридні лазери створюються на квантових точках у квантовій ямі, наприклад, квантових точках *InAs*, що знаходяться в квантовій ямі з *InGaAs*. Інша конструкція використовує те, що називається *InAs-квантовими штрихами*, тобто дуже короткими квантовими дротами або впорядкованими вздовж одного напрямку квантовими точками.

Розглянемо детальніше лазери на квантових точках.

Як відомо, для роботи звичайного лазера необхідне середовище з атомів, з дискретними рівнями енергії (*активні атоми*), між якими могли б відбуватися

лазерні переходи, а також механізм створення інверсної заселеності рівнів, коли на рівні з вищою енергією нагромаджується більша кількість електронів, ніж на рівні з нижчою енергією. В гелій-неоновому лазері активними є атоми

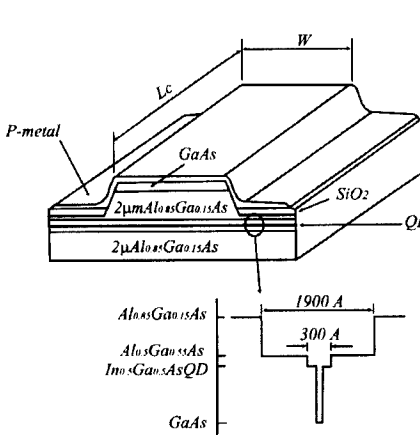


Рис. 14.10. Схематичне зображення лазера на квантових точках у ближньому ІЧ діапазоні. Вставка знизу показує деталі структури області 190-нанометрового хвилеводу, що знаходиться між шарами $Al_{0.85}Ga_{0.15}As$ і містить 12 моношарів $In_{0.05}Ga_{0.95}As$ квантових точок (позначених QD), що генерують лазерне

ітрій-алюмінієвого граната. В описаному нижче лазері квантові точки відіграють роль активних атомів.

На рис. 14.10. наведена схема конструкції лазера на квантових точках на основі діода, вирощеного на не показаній на рисунку GaAs- підкладці n-типу.

Верхній

металевий шар контактує з шаром арсеніду галію. Між цим верхнім контактом і непоказаною знизу підкладкою знаходиться пара обкладінок товщиною 2 мкм з $Al_{0.85}Ga_{0.15}As$, а між ними розміщено хвильовий канал товщиною 190 нм з $Al_{0.05}Ga_{0.95}As$. Цей хвилевід грає роль провідника світла, що випромінюється, до

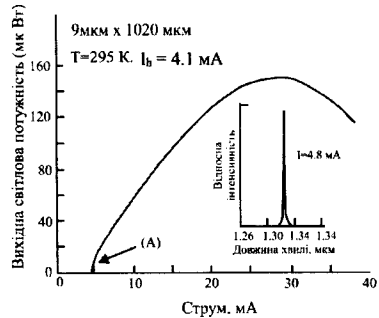


Рис. 14.11. Залежність вихідної потужності в ближньому ІЧ діапазоні від струму для лазера на квантових точках в режимі неперервної генерації і випромінювання через бічну грань при кімнатній температурі

неону в присутності атомів гелію. В Nd-YAG (YAG – ітрій-алюмінієвий гранат) твердотільному лазері активні атоми – це атоми заміщення неодиму (концентрація 10^{19} см^{-3}) в кристалі

вихідних вікон на межах структури. Посередині хвилеводу (темна горизонтальна смуга на рисунку, помічена QD) є шар $GaAs$ товщиною 30 нм, в якому знаходиться 12 моношарів квантових точок з $In_{0,5}Ga_{0,5}As$ з концентрацією $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. На нижній вставці до рисунка докладніше показана структура хвилеводу. Довжина L_C і ширина W можуть мінятися від зразка до зразка в діапазоні від 1 до 5 мм, а W — від 5 до 60 мкм. Торці лазера покриті шаром $ZnSe/MgF_2$, що характеризується високим відбиванням (вище 95 %), повертають більшу частину випромінювання для підсилення вимушеної генерації. Світло покидає лазер через бічні сторони структури.

Залежність вихідної потужності лазера від струму, що проходить, у неперервному режимі випромінювання, показана на рис. 14.11 (для зразка розмірами $L_C = 1,02$ мм і $W = 9$ мкм). Якщо струм перевищує порогове значення $I_n = 4,1$ мА, випромінювання лежить у ближній ІЧ області на довжині хвилі 1,32 мкм, як показано на вставці. Порогова густина струму різко зростає, якщо температура перевищує 200 К, що показано на рис. 14.12 для імпульсного режиму.

14.3. Нанотранзистори на нанотрубках і квантові інтегральні схеми

Унікальні властивості нанотрубок, дозволяють використовувати їх як елементи нанопристроїв в електронних і світлових пристроях, таких як діоди, польові транзистори, холодні катоди і дисплеї.

Діоди

Як згадувалося, вуглецеві нанотрубки утворюються із вуглецевих шестикутних кілець, як в графіті. Якщо вуглецевий шестикутник замінити на п'ятикутник або семикутник, то нанотрубка зігнеться. При цьому зміниться орієнтація шестичленних кілець по відношенню до осі нанотрубки, а відповідно міняється положення рівня Фермі, ширина забороненої зони і провідні властивості. На рис. 14.12 приведені схеми викривлення нанотрубки при заміні

шестищленного кільця на п'яти- і семищленний та зміна потенціального бар'єру для електронів провідності.

Ліворуч відносно вигину нанотрубка буде металічною, а справа напівпровідниковою. Таким чином вигнута нанотрубка являє собою гетероперехід метал-напівпровідник. Тепер, якщо розглянути лівий і правий відрізки нанотрубки ізольованими обабіч її вигину, то електрони на рівні Фермі володіють різною енергією. При сполученні відрізків виграш в енергії призведе до протікання заряду і утворенню потенціального бар'єру. Електричний струм буде протікати тільки в тому випадку, якщо електрони переходять з області нанотрубки з більшою енергією Фермі в область з меншою енергією. У результаті струм потече тільки в одному напрямку. Ця одностороння провідність використовується для створення випрямляючого діода на рис. 14.13.

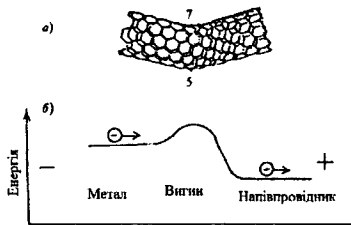


Рис. 14.12. Схеми впливу заміни шестикутника на п'ятикутник і шестикутник на форму вуглецевої нанотрубки (а) і зміна потенціального бар'єру для електронної провідності (б)

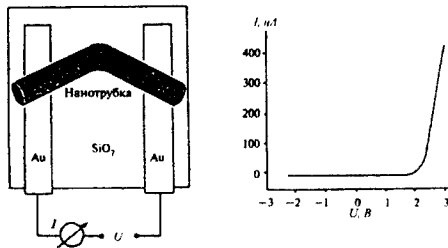


Рис.14.13. Випрямляючий діод на основі вигнутої нанотрубки [24]: а) схема пристрою; б) вольт-амперна характеристика пристрою

Зображена нанотрубка в контакті з двома провідниками із золота, нанесеними на кварцову підкладку. Залежно від полярності напруги електричний струм через пристрій або відсутній, або лінійно наростає при збільшенні напруги вище запірної.

Польовий транзистор

На основі напівпровідникової або металевої нанотрубок можливе створення польового транзистора, що працює при кімнатній або наднизькій температурі відповідно. Польові транзистори - пристрої, що дозволяють регулювати перенесення заряду за допомогою керуючого електричного поля, що використовується для посилення сигналу, в перемикачах і т.д.

У транзисторі на напівпровідниковій вуглецевій нанотрубі електричне поле керує концентрацією носіїв в зонах делокалізованих станів (рис. 14.14).

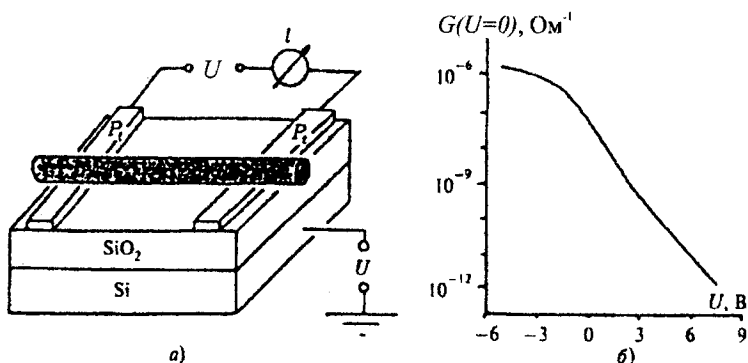


Рис. 14.14. Схема польового транзистора на напівпровідниковій нанотрубі (а); залежність провідності кола від потенціалу затвора (б)

У нанопристрої нанотрубка поміщається на два тонких платинових електроди, на які подається основна напруга для проходження струму. В якості третього керуючого електрода (затвора) використовується шар кремнію. У напівпровідниковій нанотрубі стан валентної зони відокремлений від зони провідності енергетичною щільною, тому за відсутності зовнішнього поля концентрація носіїв у зоні провідності мала і нанотрубка володіє високим

опором. При подачі на третій електрод електричного поля U в області нанотрубки виникає електричне поле, що змінює енергетичний розподіл в зонах, і краї зон зсуваються відносно поверхні Фермі. При цьому концентрація дірок у валентній зоні, а отже електропровідність зростають. Для потенціалу затвора близько -6 В концентрація дірок досягає максимуму (рис. 14.14), опір мінімуму та нанотрубка стає металевою.

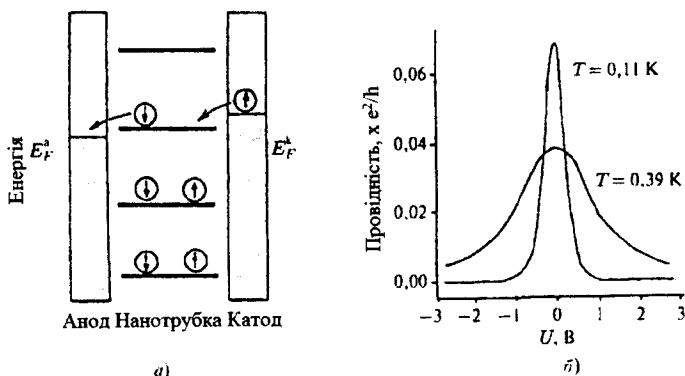


Рис. 14.15. Схема переносу електронів з участю одного дискретного рівня для металевої нанотрубки (а), залежність провідності від потенціалу затвора (б)

При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовують ефекти тунельного переносу електронів через нанотрубку по окремих молекулярних орбіталях.

Внаслідок того, що довжина нанотрубки скінченна, її електронний спектр є дискретними (рис. 14.15).

Такий характер рівнів особливо проявляється на експерименті при температурах нижче 1К. Провідність такої металевої трубки визначається тунельним переходом з верхнього заповненого рівня катода на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім з нанотрубки на нижній незаповнений рівень анода. У межах нанотрубки тунелювання електрона відбувається без втрат по всій її довжині за рахунок делокалізованих π - станів. Перенесення

електрона без втрат між нанотрубкою і контактами двох електродів досягається суміщенням рівнів енергій Фермі електродів і рівня нанотрубки. Прикладений зовнішній електричний потенціал на третій електрод зсуває електронний рівень нанотрубки, і її опір зростає.

Холодні катоди на основі вуглецевих нанотрубок.

Емісійні властивості вуглецевих нанотрубок послужили основою для створення нанопристроїв, які включають в себе електронні дисплеї, люмінесцентні джерела світла, джерела рентгенівського випромінювання і т. д., які відрізняються низькою напругою живлення і потужністю, малою масою і розмірами. Ці пристрої повинні володіти високою стабільністю емісійного струму, високою яскравістю, високою однорідністю емісійних характеристик. Дисплей може включати в себе два електроди – катод і анод, причому катод містить нанотрубки, з яких відбувається емісія електронів. При зміні напруги емісія не відбувається, і дисплей має діодну структуру. Для отримання кольорових дисплеїв застосовуються люмінофори. На рис. 14.16 показана схема пристрою кольорового дисплея.

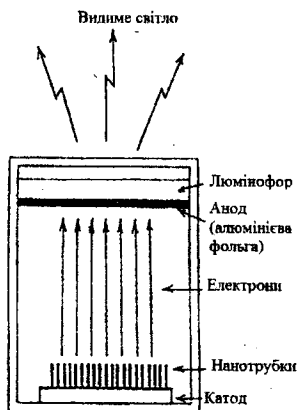


Рис. 14.16. Схема дисплея з використанням нанотрубок і люмінофора

Одношарові вуглецеві нанотрубки діаметром 1,4 нм і довжиною від 0,5 нм до 2 нм синтезувалися в дуговому розряді з графітовими електродами.

Добре дисперговані вуглецеві нанотрубки змішувалися з ультрадисперсним металевим порошком і зв'язуючим матеріалом. Отримана суміш наносилася на підкладку, після чого зв'язуючий матеріал видалявся після термообробки. Потім поверхня катода оброблялася абразивним матеріалом для видалення металевих частинок, так що вершини вуглецевих нанотрубок виявлялися над поверхнею катода. Поверхня анода включала частинки люмінофора $Y_2O_3:Eu, ZnS:Cu$ і $ZnS:Ag, Cl$, товщиною $6\div 10$ мкм, для відтворення червоного, зеленого, і блакитного кольору відповідно. Панель монітора відкачують до 10^{-7} Торр і запаюють.

Іншим прикладом використання електронної емісії нанотрубок служить можливе виробництво катодолюмінісцентних освітлювальних ламп. Традиційно джерелом електронів для отримання люмінесценції служить гарячий катод, що володіє термоелектронною емісією, що веде до збільшення енергоспоживання і ускладнює конструкцію. Цих недоліків можна уникнути використанням холодного катода з нанотрубок. Одним із прикладів такого пристрою служить люмінесцентна лампа на рис. 14.17. У ній катод на відміну від розглянутих раніше плоских підкладок має циліндричну форму. Підкладкою для вуглецевих нанотрубок служив дріт діаметром 1мм і довжиною 7см зі сплаву $Fe - Al - Cr$. З нанесеними на неї багаточаровими вуглецевими нанотрубками зігнутої форми діаметром 20нм.

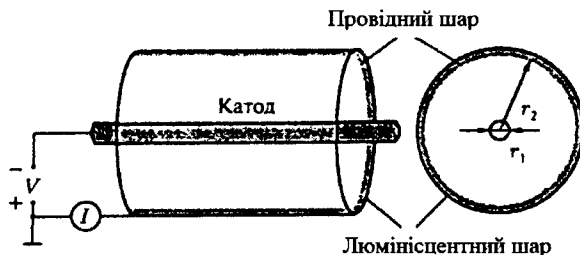


Рис. 14.17. Схема циліндричного катодолюмінісцентної лампи з катодом на основі вуглецевих нанотрубок. Довжина циліндра 5см, радіус $r_2=2.1$ см

Анодом служила циліндрична скляна трубка, покрита зсередини люмінофором. При напрузі на лампі 5.4 кВ густина струму на аноді становила 0,06 мА/см². При цьому яскравість світіння складала 10 000 кд/м², що співмірне з

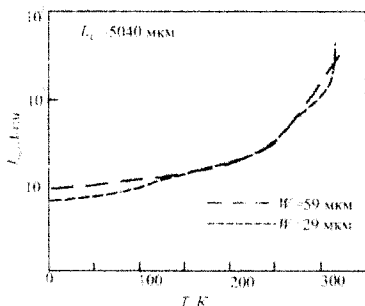


Рис. 14.18. Залежність критичної густини струму від температури для лазера на квантових точках в імпульсному режимі випромінювання через бічну граць

параметрами комерційних люмінесцентних ламп. Проте джерело світла на вуглецевих нанотрубках не містить екологічно шкідливої ртуті, швидко розгорається і легко гаситься.

Ще одне застосування катодів на вуглецевих нанотрубках пов'язане з генерацією рентгенівського випромінювання. Тут немає традиційного підігріву катода, що полегшує створення компактних

пристроїв, здатних отримувати енергію рентгенівського випромінювання 10 кеВ і давати високоякісне зображення. Так, наприклад, були отримані зображення живого листа дерева з якістю, недосяжною для традиційних пристроїв.



Рис. 14.19. Наноструктура (а) та нанотранзистор (б).

1 – вуглецева нанотрубка; 2 – електроди до нанотрубок; 3 – електрод витоку;
4 – кремнієва підкладка; 5 – електрод стоку; 6 – оксид алюмінію; 7 – діоксид кремнію;
8 – алюмінієвий затвор

Вуглецеві нанотрубки є надзвичайно універсальними блочними конструкційними елементами для побудови електронних приладів. Вони можуть бути з'єднувальними елементами, на їхній основі можна складати

хрестоподібні з'єднання. На рис. 14.19, а зображено прямокутне з'єднання двох одностінних вуглецевих нано-трубок з електричними контактами на кінцях. Технологічний процес створення даного хрестоподібного приладу включає в себе три основні стадії. На першій стадії методом електронної фотолітографії на кремнієвій підкладці зі сформованим на поверхні оксидним шаром формують ділянки для майбутніх електродів. Потім підкладку піддають впливу суспензії дихлорметану з одностінними вуглецевими нанотрубками. Після промивання ізопропаном спостерігаються хрестоподібні нано-утворення з відповідною орієнтацією відносно електродних розміток. Нарешті, методом електронно-променевої літографії (після напилення хромозолотої плівки) на вершинах кінців нанотрубок формують електроди. Провідність окремої нанотрубки вимірюється прикладанням напруги зміщення до попарних контактів. Такі вимірювання провідності виявили в деяких нанотрубках металічну провідність, а в інших – напівпровідникову. З цього випливає висновок про три можливі типи хрестоподібних наноутворень, відмінних за природою їхніх складових частин. Згідно чотирьохзондових вольтамперних вимірювань “металічні” хрестоподібні наноструктури характеризуються високою провідністю і омичною поведінкою. Подібний характер провідності мають напівпровідникові хрестоподібні наноутворення з двох “напівпровідникових” нанотрубок. Характер провідності хрестоподібних нанотрубок кардинально відмінний у випадку різного типу (напівпровідникового – металічного) з'єднань нанотрубок. В місці з'єднання металічної нанотрубки з напівпровідниковою формується нанорозмірний бар'єр Шоткі з відчутними випрямляючими характеристиками. Нанорозмірні аналоги польових транзисторів можна створювати згідно наступних технологічних циклів. На поверхні окисленої кремнієвої підкладки методом магнетронного розпилення наносять алюмінієву плівку з подальшою алюмінієвою металізацією. Після цього на поверхню структури наносять дихлорметанову суспензію одностінних вуглецевих нанотрубок.

Використовуючи атомно-силову мікроскопію, підбирають розміри вуглецевих нанотрубок ~ 1 нм на алюмінієвій металізації, після чого, використовуючи високовакуумне електронно-променеве напилення і електронно-променеву літографію, формують стокові і витокові золоті електроди, як зображено на рис. 14.19, б. При цьому алюмінієва металізація виконує функцію затвору.

При подачі зміщення напруги витік–стік – 1,3 В струм нанотранзистора стрибкоподібно змінюється від ~ 0 до ~ 50 нА у випадку, коли напругу на затворі знижують від -1,0 до -1,3 В. Такі незначні зміни напруги на затворі суттєвим чином впливають на величину вихідного струму нанотранзистора аналогічно до того, як це відбувається в *p*-канальному польовому транзисторі. Основними елементами квантових інтегральних схем є квантова точка, квантовий провідник, електронний інтерферометр, тріодні структури на основі квантоворозмірних шарів і пристроїв з керованою інтерференцією електронів, а також багатоелементні пристрої на їхній основі. Квантові інтегральні елементи створюються в основному на базі класичних напівпровідникових технологій. За допомогою них отримують квантоворозмірні шари та виготовляють тунельні діоди, напівпровідникові лазери, транзистори з резонансним тунелюванням електронів і надрешітки. Використовуючи пристрій електронно-променевої літографії, за традиційною технологією створюють квантові транзистори на ефекті Ааронова–Бома, що працюють лише при криотемпературах.

До переваг квантових інтегральних елементів з резонансним тунелюванням належить можливість їх виготовлення з використанням сучасних напівпровідникових технологій з шарами в кілька нанометрів і літографії мікронних розмірів, а до недоліків – нестабільність характеристик пристроїв.

Крім постійних запам'ятовуючих пристроїв (ПЗУ) у деяких випадках необхідно використовувати оперативні запам'ятовуючі пристрої великої ємності і з високою швидкістю вибірки інформації. Створення ПЗУ ємністю більшою, ніж 10 Мбайт, за звичайною технологією викликає значні технологічні труднощі, пов'язані з необхідністю вирішення суперечливих

проблем мінімізації розмірів елементів та збільшення проценту виходу придатних елементів, зменшення часу вибірки.

Використання нанотехнології дозволяє вирішити перше протиріччя через виготовлення елементів мінімально можливих (на рівні окремих атомів), розмірів, а вихід придатних визначається стабільністю структур після їх виготовлення. В зв'язку з тим, що процес виготовлення елементів не груповий, а індивідуальний (тобто кожний елемент проходить через усі технологічні процеси до повної його готовності), вихід придатних структур за даного режиму роботи не залежить від кількості елементів на підкладці. Внаслідок малих розмірів квантових інтегральних елементів ПЗУ матиме також малу довжину з'єднувальних ліній. Поряд з цим використання тривимірної інтеграції дозволяє зменшити ці розміри ще на один–два порядки.

Оцінимо приблизний час вибірки. Час зчитування інформації в квантовому інтегральному елементі визначається швидкодією квантового транзистора. Використання квантового транзистора Ааронова–Бома з довжиною інтерференційних елементів у кілька десятків нанометрів дає змогу отримати швидкодію в частки пікосекунди. Тому швидкодія елементів пам'яті не буде стримуючим фактором. Для створення ПЗУ ємністю 1 Гбайт потрібно орієнтовно 10^{10} квантових елементів. Якщо об'єм одного елемента 10 нм^3 , то об'єм усього пристрою 10^{13} нм^3 , тобто його можна розмістити в кубі з довжиною ребра $\sim 20 \dots 50 \text{ мкм}$.

Час поширення сигналу в з'єднувальній лінії довжиною 10 мкм, розміщеній у метало-діелектричному ($\varepsilon=9$) середовищі, становить 0,1 пс. Тому існує принципова можливість створення на основі квантових інтегральних елементів ПЗУ ємністю 1 Гб з часом вибірки $\sim 1 \text{ пс}$.

Квантові інтегральні елементи можуть також використовуватися у високочутливих сенсорах, швидкодіючих традиційних функціональних схемах і пристроях на їхній основі. Дослідження основних властивостей, визначення

складу базових квантових інтегральних елементів і методів їх аналізу дозволяють визначити характеристики наступного етапу розвитку мікроелектроніки і шляхи розробки спеціального технологічного обладнання для його досягнення. Для роботи квантових інтегральних елементів часом необхідна стабільна рівність енергій електронів, що тунелюють, та резонансного рівня. Під час створення схем з великою кількістю елементів забезпечення такої умови складне.

Для отримання квантових інтерференційних транзисторів для їхньої роботи при кімнатній температурі необхідно використовувати планарну технологію з нанометровою роздільною здатністю. До недоліків інтерференційних транзисторів належить порівняно невисока чутливість до керуючих сигналів, підвищення якої можна досягти лише збільшенням довжини інтерферометра. Однак розподіл електронів за енергіями, їх розсіювання в процесі руху знижують амплітуду інтерференційної картини. Крім цього, зі збільшенням довжини плечей інтерферометра зростає нестабільність і розкид положення робочої точки. Для створення багатоелементних квантових інтегральних схем слід значно покращити стабільність їхніх параметрів.

Найближчим часом основними напрямками розвитку нанотехнології буде створення елементів запису і зчитування інформації в запам'ятовуючих пристроях з нанометровими розмірами елементів і надшвидких квантових інтегральних схем. З цією метою необхідно створити відповідні нанотехнологічні комплекси й апаратуру нового покоління.

14.4. Мезоскопічні молекулярні перемикачі і нанокомп'ютери

Методи літографії, що найчастіше використовуються для виготовлення кремнієвих чіпів для комп'ютерів, вже наближаються до межі щодо зменшення розмірів елементів схеми. Нанорозмірна архітектура все більше ускладнюється та стає дорожчою. Це мотивувало зусилля на синтез молекул, здатних служити

перемикачами, які б стали основою пристроїв збереження інформації та логічних схем у комп'ютерах, що використовують двійкову систему. Якщо молекулу A , яка може знаходитися у двох різних станах (скажімо, в формах A і B) і зовнішнім впливом (світло, напруга) може переводитися з одного стану в інший, то це можна використати для запам'ятовування інформації. Для того, щоб розглядати молекулу як доцільне сховище нуля або одиниці, необхідних для двійкової логіки, перемикач за допомогою зовнішньої дії повинне бути швидким і зворотним. Далі, обидва стани повинні бути терmostійкими і здатними до багатократного перемикачання. Більше того, ці два стани повинні розрізнятися деяким зондом R . Таке зондування називається *режимом читання*. На рис. 14.20 приведена схема молекулярного перемикача, в якому дія S_1 викликає перемикачання зі стану 0 (A) у стан 1 (B), а дія S_2 індукує зворотне перемикачання.

Існує багато різних видів молекулярних перемикачів.

Одним із прикладів такого молекулярного перемикача може бути пристрій на основі молекули азобензолу, яка має дві ізомерні форми.

На жаль, цис-форма не терmostійка і незначне нагрівання може повернути її в транс-форму, і це перешкоджає практичному її використанню в обчислювальній техніці. Використання електрохімічного окислення і відновлення може подолати цю термічну нестійкість азобензолу. На рис. 14.21

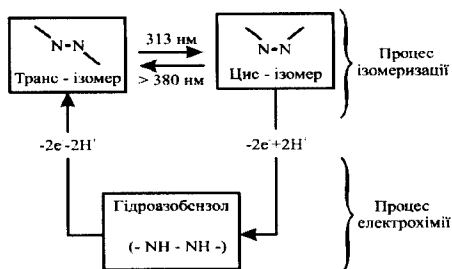


Рис. 14.21. Схема керування процесом перемикачання азобензолу шляхом фото ізомеризації (верх рисунка) та електрохімії (низ рисунка), яка дає змогу реалізувати дворезимний перемикач

показано, як цис-ізомер відновлюється до гідроазобензолу в електрохімічному процесі шляхом додавання двох атомів водню під дією більш від'ємного потенціалу, а потім повертається до транс-ізомеру шляхом окислення, що відбирає атоми водню.

Хіральний оптичний молекулярний перемикач, що на рис. 14.22, для індукування переходів між ізомерами використовує світло з круговою поляризацією (CPL).

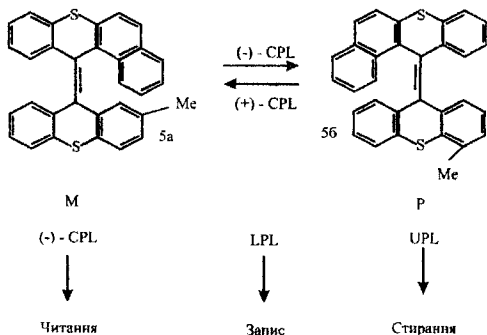


Рис. 14.22. Схема молекули, яку можна перемикати між двома станами, позначеними *M* і *P*, використовуючи світло з круговою поляризацією (CPL). Положення молекулярного перемикача зчитується лінійно поляризованим світлом (LPL). Стирання інформації здійснюється за допомогою неполяризованого світла (UPL)

Опромінення молекули в *M*-формі світлом з лівосторонньою круговою поляризацією (–) – CPL, показаною в лівій частині рисунка, викликає обертання верхньої чотирицильцевої групи від структури правосторонньої спіралі до лівосторонньої (*P*-форма), як показано на рисунку. Світло з правосторонньою круговою поляризацією (+) – CPL викликає зворотне перетворення.

Для читання стану перемикача можна використовувати лінійно поляризоване світло (LPL), реєструючи зміну площини поляризації. Інформацію можна стерти неполяризованим світлом (UPL). Конформаційні зміни, що включають перегрупування зв'язків у молекулі, також можуть бути основою для створення молекулярного перемикача. Коли безколірний спіропіран, показаний у лівій частині рис. 14.23, опромінюється

ультрафіолетовими квантами $h\nu_1$, вуглецево-кисневі зв'язки розкриваються і утворюється мероціанін, зображений у правій частині рис. 14.23. Коли мероціанін опромінують видимим (червоним) світлом (кванти з енергією $h\nu_2$) або нагрівають (Δ), відбувається зворотна перебудова молекул і утворюється спіропіран.

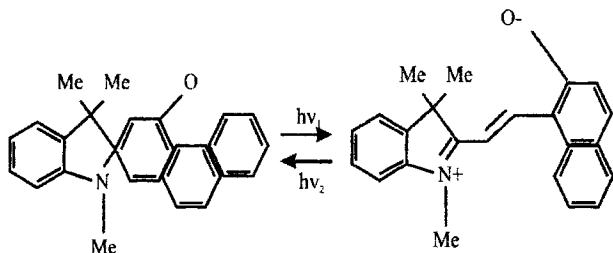


Рис. 14.23. Фотохімічне перемикання спіропірану (зліва) в мероціанін (справа) ультрафіолетовим випромінюванням з енергією квантів $h\nu_1$. Червоне світло (енергія квантів $h\nu_2$) або тепло (Δ) викликає зворотну конформаційну зміну структури

Для виготовлення молекулярного перемикача використовують також катенанові молекули, стан яких міняється в результаті прикладання напруги. Катенановими називаються молекули, в яких одне молекулярне кільце механічно зчеплене з іншим кільцем, як показано на рис. 14.24. Два різних стани перемикача довжиною 1 нм і шириною 0,5 нм показано на рис. 14.24, а і 14.24, б. У випадку такого застосування моношар катенану, закріплений амфіфільними фосфоліпідними протиіонами, розміщують між двома електродами. Структура, показана на рис. 14.24, а – це розімкнений стан перемикача, оскільки така конфігурація проводить струм гірше, ніж структура, зображена на рис. 14.24, б. Коли молекула окислена прикладеною напругою, яка відбирає електрон, тетраіафувалінова група, що містить сірку, стає позитивно іонізованою, в результаті чого електростатично відштовхується від циклофанової групи, кільце якої містить атоми азоту. Це зумовлює зміну структури, яка, по суті, полягає в повороті кільця, розміщеного в лівій частині молекули (рис. 14.24).

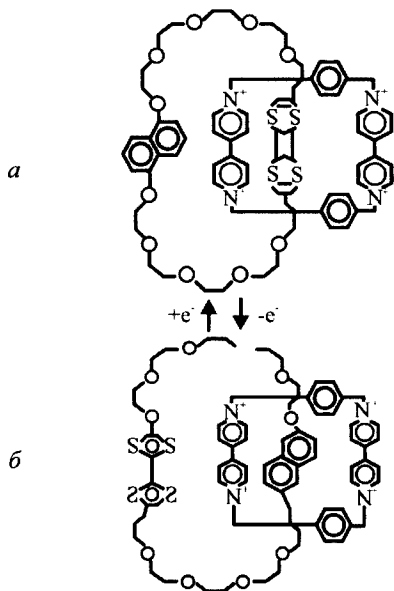


Рис. 14.24. Ілюстрація здатного до перемикання катенану, що міняє конфігурацію прикладанням напруги, яка викликає окислення (-e-) від верхнього ізомерного стану до нижнього, і відновлення (+e-) для зворотного перетворення а – розімкнений стан перемикача; б – структура, яка краще проводить струм

покривити золотом, до виявлення молекули 1,8-октандитіолу.

Потім вістря приводять у контакт з кінцем молекули, щоб утворити електричне коло між вістря і золотою підкладкою. Молекули октандитіолу, зв'язані тільки з нижнім золотим електродом, служать молекулярними ізоляторами, електрично ізолюючи октандитіолові дроти. Після цього напругу між вістря і нижнім золотим електродом збільшують та вимірюють струм. В результаті одержується різні сімейства кривих, кожне з яких отримують із базисної кривої, зображеної на рис. 14.25 пунктирною лінією, множенням на деяке ціле число. Базисна крива відповідає провідності однієї молекули дитіолу. Суцільна крива на рисунку відповідає провідності 4 таких молекул. Зазначимо, що струм досить малий, а за оцінками опір молекули ~ 900 МОм.

Цікава сторона цієї процедури полягає у виявленні електропровідності, хоча й не дуже високої, деяких молекул. Для вимірювання провідності довгих ланцюгових молекул використовують STM – скануючий тунельний мікроскоп. На поверхні золота шляхом самозбирання формують моношар октандіолу. Група сірки на кінці молекули зв'язана з поверхнею. Відтак частина молекул видаляється розчинником і замінюється на 1,8-октандитіол, в якому сіркові групи розміщені на обох кінцях ланцюжка. Методом STM моношар сканують вістря,

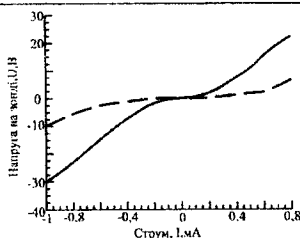


Рис. 14.25. Вольт-амперні характеристики октантіолового моношару

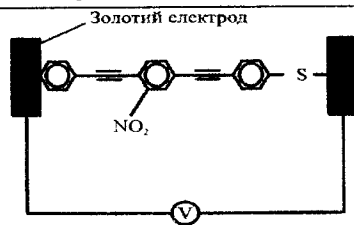


Рис. 14.26. Схема електронного перемикача, виконаного на провідній молекулі, прикріпленої кінцями до золотих електродів.

Після розробки методики вимірювання електропровідності однієї ланцюгової молекули перед дослідниками постало питання чи не можна створити молекулу, провідність якої можна було б міняти стрибком, як у вимикачі. Була використана відносно проста молекула, зображена на рис. 14.26, до складу якої входить тіолова група (SH^-), здатна приєднуватися до золота, втративши атом водню. Молекула 2-аміно-4-етилнілфеніл-4-етилнілфенілфеніл-5-нітро-1-бензол-тіолату, складається з трьох бензолних

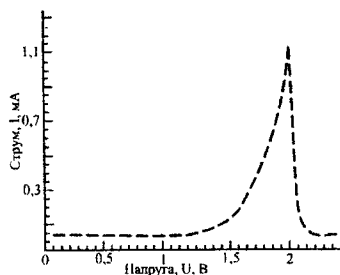


Рис. 14.27. Вольт-амперні характеристики електронного перемикача

кілець, послідовно зв'язаних атомами вуглецю з потрійними зв'язками. До середнього кільця прикріплений донор електронів – аміногрупа (NH_2), що виштовхує електрони на кільце. На іншому боці кільця знаходиться акцептор електронів — нітрогрупа (NO_2^-), що відтягує електрони з кільця.

В результаті цього центральне кільце має великий електричний дипольний момент. На рис. 14.27 показано вольт-амперні характеристики цієї молекули, прикріпленої обома кінцями до золотих електродів. Струм у ній починає проходити при напрузі 1.6 В, потім швидко збільшується і різко падає при 2.1 В. Така характеристика з від'ємним диференціальним опором спостерігається при температурі 60 К, а при кімнатній

температурі залежність має звичайний вигляд. Запропонований механізм для пояснення ефекту полягає в тому, що молекула початково непровідна, а після прикладання напруги, при якій спостерігається пік струму, вона отримує електрон, утворюючи радикальний іон, і стає провідною. Якщо далі збільшувати напругу, молекула приєднує другий електрон і стає непровідним дианіоном.

Зрозуміло, демонстрації того, що молекула може проводити струм і того, що цією провідністю можна керувати, недостатньо для розробки комп'ютера. Для формування логічних елементів (вентилів) молекулярні перемикачі необхідно з'єднати між собою. Молекула роксатану показана на рис. 14.28, може змінювати конформацію в результаті приєднання або втрати електрона шляхом обертання кисневого кільця в лівій частині рис. 14.28, подібно до того, як це відбувається в катенані.

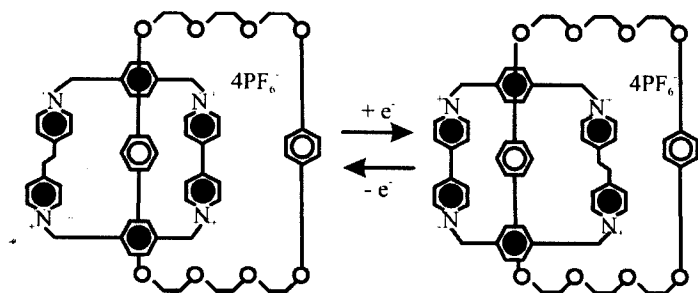


Рис. 14.28. Молекула роксатану в перемикачі для створення логічних елементів на молекулярній основі

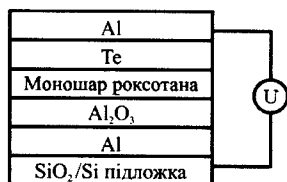


Рис. 14.29. Схема молекулярного перемикача роксатану

Це явище було використане для розробки перемикаючих пристроїв, які можна з'єднувати один з одним. Схематичне зображення поперечного перерізу окремого перемикача показано на рис. 14.29. Кожний пристрій складається з моношару молекул роксатану, розміщеного між двома

паралельними алюмінієвими електродами. Верхній електрод покритий шаром титану, а нижній – шаром оксиду алюмінію (Al_2O_3), який утворює потенціальний бар'єр. Для створення цього перемикача нижній електрод був виготовлений літографічним нанесенням алюмінієвих дротинок діаметром 0,6 мкм на кремнієву підкладку. Потім електрод окислювали з утворенням шару і осаджували на нього моношар молекул роксатану, у вигляді плівки Ленгмюра–Блоджетт. Далі через контактну маску осаджували шар титану товщиною 5 мкм і товстіший шар алюмінію.

На рис. 14.30 показано вольтамперні характеристики такого пристрою. Прикладання напруги 2 В в режимі читання викликає різке збільшення струму. Перемикач можна відкрити прикладанням напруги 0,7 В. Струм у відкритому стані відрізнявся від струму в закритому стані в 60...80 разів.

Для створення матриці логічних елементів з перспективою застосування в комп'ютерах велику кількість таких перемикачів

необхідно зібрати в масив. Два перемикачі (A і B), з'єднані, як показано у верхній частині рис. 14.31, можуть функціонувати як логічний елемент I . Для отримання напруги на його виході обидва перемикачі повинні знаходитися у

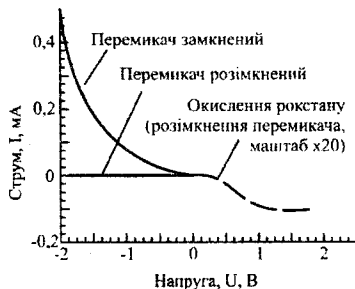


Рис. 14.30. Вольт-амперні характеристики молекулярного перемикача, зображеного на рис.19.21

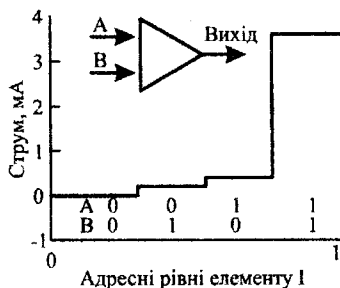


Рис. 14.31. Графік істинності логічного елемента I , виготовленого з двох молекулярних перемикачів A і B , з'єднаних як показано зверху. Адресні рівні, розміщені внизу графіка, показують можливі стани перемикачів A і B

ввімкненому стані. Вхідний сигнал повинен бути малим або його взагалі не повинно бути, коли обидва перемикачі вимкнені, або ввімкнений тільки один з них. На рис. 14.31 показано вихідний сигнал елемента для різних положень перемикачів A і B , названих адресними рівнями. Коли обидва перемикачі вимкнені ($A=B=0$), струм відсутній; коли ввімкнений тільки один перемикач ($A=0, B=1$ або $A=1, B=0$), струм дуже малий. Тільки поєднання $A=1$ і $B=1$ для обох перемикачів забезпечує значний вихідний струм, показуючи, що пристрій дійсно може працювати як логічний елемент I . Ці результати демонструють потенціал використання молекулярних перемикаючих пристроїв для комп'ютерних технологій майбутнього.

Недавно була показана можливість конструювання польових транзисторів, що є перемикаючими елементами в комп'ютері, на основі

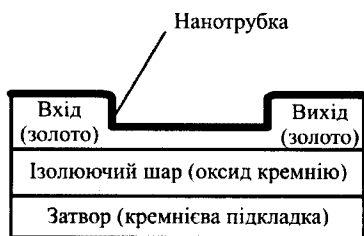


Рис. 14.32. Схема польового транзистора на основі вуглецевої нанотрубки

напівпровідникових вуглецевих нанотрубок, з'єднаних двома золотими електродами. Схематично такий пристрій показано на рис. 14.32. Якщо прикласти невелику напругу до затвору, яким служить кремнієва підкладка, вздовж нанотрубки між витоком та стоком потече струм. Якщо струм протікає, елемент знаходиться в стані "ввімкнено",

якщо ні – в стані "вимкнено". Виявлено, що невелика напруга на затворі може змінити провідність нанотрубки більше, ніж у 10^6 разів, що співмірне зі значеннями для польових транзисторів. Час перемикання такого пристрою буде дуже коротким, а можлива тактова частота оціночно може становити терагерц, що в 1000 разів вища, ніж у існуючих процесорів. Золоті виток і стік можна сформувати методами нанолітографії. Діаметр нанотрубки, яка їх з'єднує, становить ~ 1 нм. Такі малі розміри дозволять у перспективі розміщення на чіпі великої кількості перемикачів. Поки що пристрої виготовляють лише у

лабораторних умовах поштучно. Для широкого вжитку, наприклад, у комп'ютерних чіпах, необхідно розробити недорогі способи масового створення подібних елементів на чіпі. Основною метою розробників комп'ютерної техніки є збільшення кількості перемикачів на чіпі. Підхід до цієї проблеми полягає у використанні перемикачів меншого розміру, тонших провідників для їх з'єднання і щільнішому пакуванні елементів на чіпі. Проте у випадку використання існуючих перемикачів та металевих дротів для їх з'єднання виникають деякі складнощі. Зі зменшенням поперечного перерізу металевого, наприклад, мідного провідника, збільшується його опір, а отже, і тепло, що виділяється під час протікання струму (джоулеве тепло). Нагрівання може бути настільки значним, що виникне небезпека плавлення і навіть випаровування провідників. На противагу вуглецеві нанотрубки діаметром 2 нм мають надзвичайно низький опір, що дозволяє пропускати по них великі струми без істотного нагріву, а тому їх можна використати в якості з'єднувальних дротів. З другого боку, висока теплопровідність нанотрубок дозволяє використовувати їх і як тепловідводи для швидкого усунення з чіпа надлишкового тепла.

Іншою темою, яка активно розробляється, є створення комп'ютера з нанотрубок. Тоді комп'ютер був би масивом паралельних нанотрубок на підкладці. Над ними з невеликим проміжком розміщувався би масив нанотрубок, перпендикулярних до нижніх. Кожна трубка з'єднувалася б з металевим електродом. Ця ідея схематично проілюстрована на рис. 14.33.

Точки перетину були б перемикачами комп'ютера. Якщо трубки не торкаються в точці перетину, перемикач

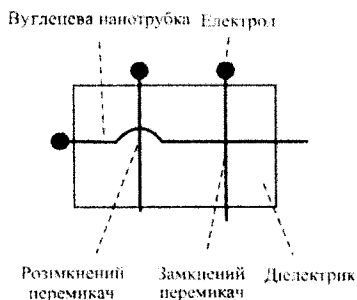


Рис. 14.33. Ілюстрація концепції обчислювального перемикаючого пристрою на основі вуглецевих нанотрубок

вимкнено через великий опір між ними. У ввімкнутому стані трубки торкаються одна до одної, а опір з'єднання незначний. Керування станом ввімкнено/вимкнено може здійснюватися струмами, що протікають трубками. За оцінками на квадратному сантиметрі чіпа можна розмістити 10^{12} таких елементів (на сучасних процесорах Пентіум їх $\sim 10^8$). Швидкість перемикання таких пристроїв \sim була б у 100 разів вищою, ніж швидкість нинішнього покоління чіпів Intel. В ідеалі можна отримати напівпровідникову трубку знизу і металічну зверху.

Тоді під час контакту утворюється перехід метал–напівпровідник, що пропускає струм лише в одному напрямку. Такий перехід був би випрямлячем.

14.5. Супрамолекулярні пристрої та їх гібридні модифікати

Логічні вентиля звичайних мікропроцесорів одержують з'єднанням транзисторів з електричними вхідними та вихідними сигналами на них. Однак концепцію бінарної логіки можна поширити на хімічні, механічні, оптичні, пневматичні чи будь-які інші типи сигналів. Необхідно сконструювати прилади, здатні реагувати на такі сигнали так само, як реагують транзистори на електричні сигнали. Молекулярні перемикачі реагують на різноманітні вхідні сигнали, даючи специфічні вихідні сигнали і можуть, таким чином, бути використаними для реалізації логічних функцій.

Наприкінці ХХ ст. була вироблена стратегія виконання логічних операцій на молекулярному рівні. Пізніше аналогія між молекулярними перемикачами і логічними вентилями була визнана і було показано, що І, НІ і АБО операції можуть бути відтворені флуоресцентними молекулами. Похідна піразолу 1 (рис. 14.34) є молекулярним аналогом вентиля НІ. Вона зв'язує оберненою залежністю (НІ) хімічний вхідний сигнал (концентрацію H^+) з оптичним вихідним сигналом (інтенсивністю емісії). В суміші метанолу і води флуоресцентний квантовий вихід 1 становить 0,13 за присутності лише 0,1 еквівалентів H^+ . Цей квантовий вихід спадає до 0,003, коли еквівалентів H^+ є

1000. Отже, зміна концентрації H^+ (1) з низького на високе числове значення перемикає інтенсивність емісії (0) з високого на низьке числове значення. Обернена залежність між хімічним вхідним сигналом I і оптичним вихідним сигналом 0 передається таблицею істинності операції НІ, якщо позитивна логічна конвенція (низький = 0, високий = 1) застосована для обох сигналів.

Антраценава похідна 2 (рис. 14.34) є молекулярним вентилем АБО. Вона перетворює два хімічних сигнали (концентрація Na^+ і K^+) в оптичний вихідний сигнал (інтенсивність емісії). В метанолі флуоресцентний квантовий вихід становить лише 0,003 за відсутності металевих катіонів. Після додання 1000 еквівалентів Na^+ або K^+ квантовий вихід зростає до 0,053 і 0,14 відповідно. Отже, зміни концентрації Na^+ (I1) або K^+ (I2) з низького до високого числового значення перемикає інтенсивність емісії (0) з низького на високе числове значення. Залежність між цими хімічними вхідними сигналами I1 і I2 і оптичним вихідним сигналом O подана в таблиці інтенсивності для оператора АБО.

Антраценава похідна 3 є молекулярним вентилем оператора І. Вона перетворює два хімічні вхідні сигнали (концентрація Na^+ і K^+) в оптичний вихідний сигнал (інтенсивність емісії). На рис. 10.34 представлена таблиця істинності оператора І.

Молекулярні логічні вентиля І, НІ, АБО є основою для створення конструкції хімічної системи, в якій ці вентиля взаємно пов'язані, діють скоординовано; така система може виконувати ці три логічні операції і прості комбінації, що складаються з них. Більшість таких молекулярних перемикачів перетворюють хімічні вхідні сигнали в оптичні вихідні сигнали. Однак реалізація логічних операцій на молекулярному рівні не обмежується використанням хімічних вхідних сигналів. Наприклад, електричні сигнали і оборотні окисно-відновні процеси можуть бути використані для модуляції вихідних сигналів молекулярного перемикача.

Особливі хімічні системи, зображені на рис. 14.34, показують, що можна виконувати логічні функції, покладаючись на систематизовані і скоординовані дії між спеціально створеними молекулами і/або оптичними сигналами. Здійснюється перехід від функціональних розчинів до електро- і фотоактивних твердих тіл. У зв'язку з тим, що вищеописані молекулярні перемикачі працюють лише в розчинах, вони далекі від можливого практичного застосування в інформаційній технології на цій стадії. Взаємодію рідких компонентів з леткими розчинниками важко передбачити і, крім цього, логічні операції, які виконуються цими системами, покладаються на об'ємну адресацію. Хоча молекулярні компоненти мають нанометрові розміри їхній ансамбль може бути використаний для цифрової обробки даних.

Для виготовлення мініатюризованих цифрових молекулярних приладів у твердотільному виконанні необхідно розробити технологічні способи перенесення розчинених перемикаючих приладів на тверду підкладку. Такі прилади можна отримувати також, використовуючи арсенал технологічних методів, запозичених з твердотільної електроніки; при цьому основна увага приділяється дослідженню інтеграції молекулярних компонентів у функціональні схеми і прилади. В загальному випадку такі стратегії поєднують використання літографічних процесів з хімічними властивостями поверхонь при формуванні нанорозмірних тонких органічних плівок на поверхнях електродів. На сьогодні існує два основних підходи до формування організованих періодичних моношарів на неорганічних підкладках. У першому підході амфіфільні молекулярні будівельні блоки стискаються в організовані моношари на поверхні розділу повітря–рідина. Отримані плівки можна переносити на твердотільні підкладки (метод Ленгмюра–Блоджетт). Другий підхід полягає у формуванні молекулярних з'єднань на поверхні твердих підкладок шляхом вакуумного нанесення з рідких або газоподібних фаз; в результаті цього молекули самоорганізуються в органічні моношари на поверхні неорганічної підкладки.

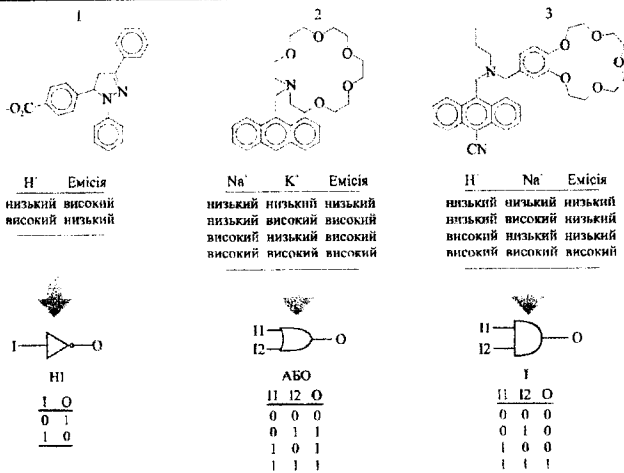


Рис. 14.34. Флуоресцентна інтенсивність паразолінової похідної 1 є високою, коли концентрація H⁺ низька і навпаки. Флуоресцентна інтенсивність антраценової похідної 2 висока, коли концентрація Na⁺ і/або K⁺ є високою. Емісія низька, коли обидві концентрації низькі. Флуоресцентна інтенсивність антрацену 3 висока лише тоді, коли концентрації H⁺ і Na⁺ є високими. Емісія є низькою в усіх інших трьох випадках. Сигнальні перетворення молекулярних перемикачів 1, 2, 3 подані в таблицях істинності ІНІ, АБО і І вентилів, відповідно

Методом Ленгмюра–Блоджетт на різноманітних твердотільних підкладках можна осадити плівки, які містять амфіфільні молекули. Цей метод можна використовувати для осадження електроактивних хімічних сполук, які містять в своєму складі гідрофільні і гідрофобні групи. Наприклад, амфіфіл (рис. 14.35) має гідрофобний хвіст, приєднаний до гідрофільного дикатїона.

Амфіфіл розчиняється в сумішах хлороформу та метанолу, але він не є розчинним в помірно концентрованих водних розчинах перхлорату натрію. При нанесенні органічного розчину амфіфілу на водний розчин перхлорату натрію і після випаровування органічного розчинника на водній поверхні утворюється шар хаотично плаваючих амфіфільних молекул. Молекулярні будівельні блоки, як показано на рис. 14.35, можуть бути спресовані в моношари за допомогою рухомого бар'єра (2). При цьому гідрофільні хвости орієнтуються в повітряному середовищі (3) перпендикулярно до водяної фази (4); а гідрофобні

дікатіонні голови пакуються разом з супроводжуючими їх негативними іонами перхлорату, формуючи впорядкований моношар на поверхні розділу повітря–вода.

В процесі стискання необхідно проводити постійний моніторинг з метою забезпечення формування однорідної плівки.

Моношари, отримані на поверхні розділу повітря–вода, можна перенести на скляну підкладку з електропровідним прозорим покриттям (ІТО), що попередньо занурена у водяний розчин.

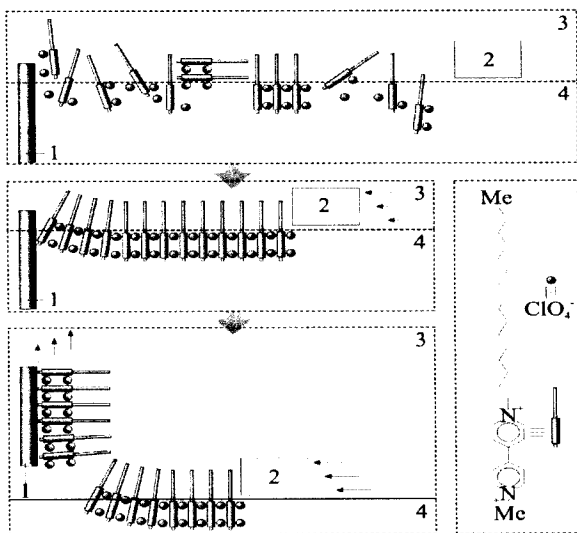


Рис. 14.35. Стискання амфіфільного рухомого бар'єром (2) з утворенням моношару на границі розділу повітря (3)/вода (4) з подальшим витягуванням твердотільної підкладки (1) з моношаром

Під час повільного підйому підкладки вона витягує за собою моношар з водного розчину. Таким чином, на поверхні підкладки з електропровідним покриттям формується органічна плівка, яка містить електроактивні будівельні блоки. Сформовану структуру можна інтегрувати в електрохімічну комірку з метою зондування окисно-відновного відгуку

електроактивного шару. За характеристичним піком вольтамперограми можна судити про наявність відновного процесу дікатіонів, що підтверджує успішне перенесення електроактивних амфіфілів з водяної поверхні на підкладку.

Ці експерименти переконливо демонструють, що амфіфіли можуть бути організовані в різноманітні наномолекулярні шари на поверхні розділу повітря–вода з подальшим перенесенням на твердотільні електропровідні підкладки. Отримані таким чином функціональні плівки можуть бути використані як компоненти нанорозмірних приладів.

Метод ЛБ дає можливість формувати фотодіоди на біпіридиновій основі, принцип дії яких ґрунтується на електронних переходах від хромофорних складових на біпіридинові акцептори. Характерною особливістю амфіфільної молекули (рис. 14.36) є та, що вона складається з

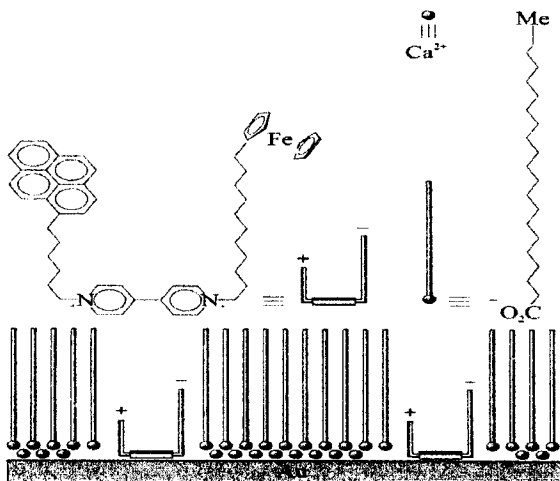


Рис. 14.36. Суміш моношарів амфіфільної молекули і арахідової кислоти, сформована на електроді методом Ленгмюра–Блоджетт

гідрофільної голови і двох гідрофобних хвостів. Така молекула є фоточутливою.

Здатність електронних моношарів переноситись з водяного розчину на тверді підкладки, може бути використана для виготовлення молекулярних варакторних структур сандвічного типу. Таку структуру формують, поєднуючи метод ЛБ з електронно-променевим методом нанесення. Схематичне зображення конденсаторної структури представлено на рис. 14.37.

На поверхні оксидного шару кремнієвої підкладки формують прямокутні алюмінієві або *n*-типу леговані кремнієві електроди методом

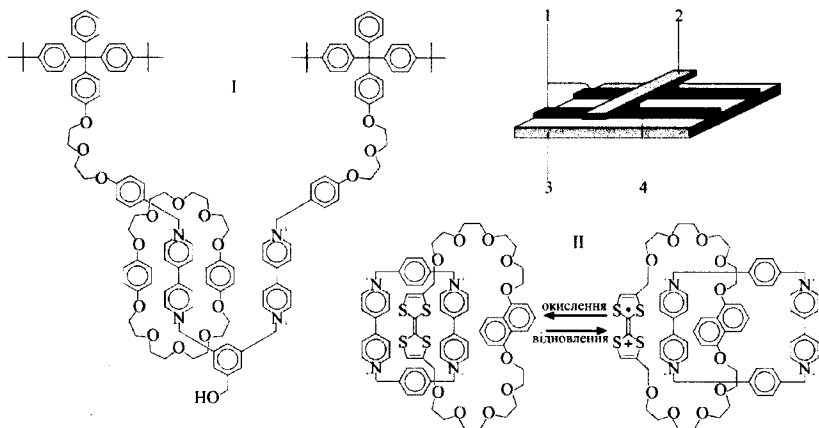


Рис. 14.37. Схематичне зображення конденсаторної структури:
 1 – нижній електрод; 2 – верхній електрод; 3 – підкладка; 4 – молекулярний шар.
 I – мономолекула ротаксину; II – мономолекула катенану

електронно-променевого напilenня з наступною пасивацією плівкою SiO_2 . При цьому ширина сформованих електродів становить $\sim 6 \dots 7$ мкм відповідно. На поверхню сформованого таким чином чіпу наносять моношар органічної плівки методом ЛБ з подальшим формуванням електродної сітки на поверхні моношару, як показано на рис. 14.37. Конструктивно верхня сітка електродів формується з титанового підшару, на поверхні якого нанесений алюмінієвий шар з товщинами 0,5 і 1,0 μm відповідно. В результаті сформована структура сандвічного типу (електрод–моношар–

електрод) має активну робочу поверхню $60...70 \text{ } \mu\text{m}^2$, що охоплює 10^6 молекул.

Подібна сандвічна структура, функціональним елементом якої є моношар з ротаксину (I), характеризується наступними вольтамперними особливостями. Її верхній електрод є заземленим, а зміщення напруги подається на нижній електрод: при цьому спостерігається суттєве збільшення струму при прикладанні потенціалу $U = -0.7 \text{ В}$, що пояснюється тунелюванням електронів від нижнього до верхнього електродів. При повторному циклюванні напруги подібна картина відбувається вже при -2 В . При прикладанні позитивного потенціалу понад $+0.7 \text{ В}$ спостерігається лише незначне збільшення струму.

Циклічні вольтамперограми виявляють зворотне відновлення *n*-біпіридинових катіонів, але при цьому спостерігається незворотне окислення фенокисильних кілець і тетраарилметанових груп. Таким чином, можна зробити висновок, що вплив позитивного імпульсу на сандвічну структуру проявляється в незворотному окисненні молекул сандвічного моношару, в результаті чого їхня здатність до перенесення електронів від електрода до електрода пригнічується.

Моношари катенану (II) можуть бути осаджені на оксидну поверхню монокристалічного кремнію *n*-типу провідності зі сформованими на ній металевими контактами. Після чого формують верхні титаново-алюмінієві електроди. Електрична провідність сформованої таким чином структури досліджується наступним чином: верхній електрод заземляють, а на нижньому підтримується потенціал $0,1 \text{ В}$.

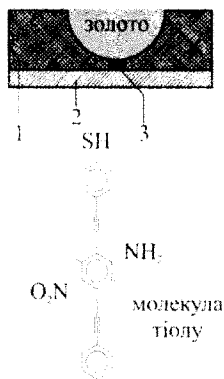


Рис. 14.38. Моношар тіолу (3), сформований між двома золотими електродами (2) в плівці нітриду кремнію (1). 1 – молекула тіолу

Після подачі позитивного імпульсу +2В на нижній електрод перед вимірюванням опір структури становить $0,7 \cdot 10^6$ Ом, а після прикладання імпульсу -2В опір понижається до $0,3 \cdot 10^6$ Ом. Отже, чергове прикладання позитивного і негативного імпульсів може зворотно змінювати опір цього приладу з високого на низький.

Структура типу *електрод–моношар–електрод* являє собою з'єднання полімерного моношару з двома золотими електродами, розташованими на нітридо-кремнієвій підкладці. Такий прилад може бути виготовлений технологічними процесами хімічного осадження з газоподібної фази, літографії, анізотропного травлення і процесу самоорганізації. При прикладанні імпульсів напруги до одного з електродів сандвічної структури, зображеної на рис. 14.38, відбувається зворотна зміна провідності від високої до низької і навпаки. В початковому стані шар має низьку провідність. При прикладанні зміщення напруги 0,25 В через структуру тече струм лише 30 пкА; якщо ж подати на один з електродів короткий імпульс +5В, то при повторному прикладанні напруги +0,25 В струм зростає до 150 пкА. Така структура володіє ефектом пам'яті в більшому, ніж 15хв інтервалі щодо величини електропровідності. Стан низької провідності відновлюється або протягом досить тривалого часу витримки, або подачі на келихоподібний електрод імпульсної напруги – 1 В.

Така поведінка описаної сандвічної структури дає змогу записувати і стирати бінарні дані оперативної пам'яті.

Сандвічні формування на рис. 14.37 і рис. 14.38 є діодними структурами. Реалізація молекулярних транзисторів вимагає трьохелектродної конструкції. Третій електрод виконує функцію, аналогічну до затвора польового твердотільного транзистора. Зрозуміло, що трьохелектродні транзисторні структури є більш універсальними елементами порівняно з діодними при побудові на їхній основі логічних

схем. Але реалізація трьохелектродної молекулярної структури є значною проблемою.

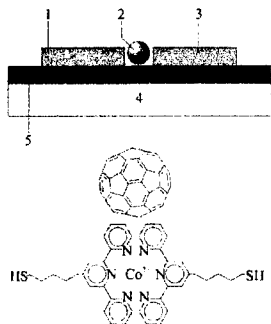


Рис. 14.40. Структура мезоскопічного гібридного транзистора в одномолекулярному виконанні. 1 – стік; 2 – молекула фулерену або бістолу; 3 – виток; 4 – кремнієва підкладка; 5 – оксид кремнію

самоорганізації формується бістолова плівка. Прикладання електричного потенціалу на затвор цього молекулярного транзистора спричиняє струм між електродами стоку і виток. Так, прикладання на затвор цього молекулярного транзистора напруги $-0,2$ В викликає зростання струму між стоком і виток на 5 порядків. Слід зауважити, що канална товщина даного транзистора при нарузі на затворі $-0,2$ В становить 5 нм. Отже, в струмопроходженні задіяно лише декілька тисяч молекул бістолу.

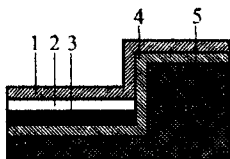
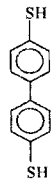


Рис. 14.39. Моношар бістолу сформований між двома золотими електродами: 1 – стік, 2 – витік, 3-бістол, 4 – плівка диоксида кремнію 5- кремнієвий затвор

Вартою уваги є конструкція, представлена на рис. 14.39. Такий польовий транзистор інтегрує моношар з бістолу (II) з трьома електродами. Використовуючи традиційну фотолітографію з анізотропним витравлюванням кремнієвої підкладки формують рельєфну поверхню, після чого на поверхні підкладки формують плівку діоксида кремнію товщиною 30 нм з наступним напиленням золотої плівки, на поверхні якої методом



молекула бістолу

Перехід від приладів, робота яких базується на об'ємній адресації (одночасне задіяння багатьох молекул для виконання однієї і тієї ж функції), до приладів, робота яких базується на функціонуванні окремої молекули, вимагає розробки нових концептуальних технологічних засад, зокрема, необхідності індивідуального формування контактів до молекули.

Перспективним підходом до створення одномолекулярних приладів є формування нанорозмірних проміжків в металевих об'єктах з подальшим розміщенням окремих молекул в цих проміжках, як показано на рис. 14.40. Така технологічна стратегія дозволяє формувати нанорозмірні транзисторні структури, еквівалентні до звичайних транзисторів. Як видно з рис. 14.40, молекула охоплюється двома золотими електродами. Спочатку методом електронно-променевої літографії формують лінійну конфігурацію діелектричного шару SiO_2 на золотій стрічці, осадженій на поверхню кремнієвої підкладки. Потім сфокусованим потоком електронів великої потужності утворюють нанопроміжок в золотій стрічці; при цьому ширина стрічок становить ~ 100 нм при їх товщині ~ 15 нм.

Скануючий електронно-мікроскопічний аналіз вказує на наявність певної шорсткості торцевих поверхонь роз'єднаної стрічки. Вольтамперні вимірювання показують, що розміри найменшого нанопроміжку становлять ~ 1 нм. Якщо перед локальним випалюванням золотої стрічки на поверхню останньої осадити слабкий толуоловий розчин фулерену C_{60} , то отримаємо з'єднання з підвищеною провідністю. Молекула C_{60} має розмір $\sim 0,7$ нм у діаметрі і може бути осаджена в нанопроміжок в результаті наскрізного пропалювання золотої стрічки. Така структура конфігурації сформованого приладу дає можливість електронам проходити крізь фулеренову молекулу C_{60} .

Функціональна структура, зображена на рис. 14.40, відтворює роботу звичайного транзистора в одномолекулярному виконанні. Два золотих контакти формують стоковий і витоковий контакти цього нанотранзистора, а кремнієва пластинка слугує затвором. При температурі 1,5 К і малому значенні напруги

на затворі провідність каналу такого транзистора є незначною і стрибкоподібно зростає зі збільшенням напруги на затворі. Скінченність зміни провідності зумовлена лімітуванням окисно-відновного потенціалу фулерену C_{60} . Слід зауважити, що рівень нульової провідності каналу можна міняти прикладанням напруги до затвора.

14.6. Пристрої спітроніки

Хоч у ХХ ст. було відомо, що електрони володіють власним магнітним моментом, однак в кінетичних ефектах цей факт не використовувався. З настанням нового тисячоліття появилася нова галузь науки – *магнітоелектроніка* або, як тепер прийнято її називати, *спітроніка*. В її основі лежить спін електрона. У відповідності до цього за принципом квантування проєкції спіна на вибрану вісь електрони розділяють на два типи носіїв струму: електрони зі спіном-„вверх” і електрони зі спіном-„вниз” ($1/2$ або $-1/2$).

Нині спітроніка вивчає магнітні і магнітооптичні взаємодії в металічних і напівпровідникових *наногетероструктурах*, динаміку і когерентні властивості спінів в конденсованих середовищах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру. Поряд з раніше відомими магнетиками по мірі розвитку спітроніки появились нові – магнітні напівпровідники, речовини, в яких можна контролювати магнітні, напівпровідникові і оптичні властивості.

Експериментальна техніка спітроніки включає в себе магнітооптичну спектроскопію з високою часовою роздільною здатністю, мікромеханічну магнітометрію, атомно- і магнітосилову скануючу мікроскопію субатомної роздільної здатності, спектроскопію ядерного магнітного резонансу та інше. Хімічні, літографічні і молекулярно-кластерні технології дозволяють створювати для спітроніки різноманітні наноструктури з необхідними магнітними властивостями.

Металічні спін-електронні структури. Значні успіхи в отриманні і дослідженні тонких металічних плівок, досягнуті в кінці ХХ ст., призвели до відкриття цілого ряду нових явищ, дослідження яких залишається актуальним і в теперішній час. Розвиток технологій дозволив синтезувати зовсім нові багатокомпонентні матеріали з контрольованими властивостями. Наноструктури можуть бути сформовані із почергових квантових шарів або квантових точок. При цьому істотно проявляється ряд нових фізичних явищ, таких як спін-залежне розсіювання електронів провідності, поверхнева магнітна анізотропія.

Трансформації магнітних і магніторезистивних властивостей в шаруватих структурах зумовлені непрямим обмінним зв'язком, який виникає між тонкими феромагнітними шарами і осцилює при зміні товщини немагнітного прошарку. Тому за певних умов звичайна феромагнітна структура може бути переформована в антиферомагнетик, з антипаралельним напрямом магнітних моментів. Наприклад, для мультишарів Co/Cu такі магнітні фазові переходи відбуваються з періодом, рівним $\approx 1,0$ нм. При цьому, керуючи структурою інтерфейсів і прошарку, можна міняти кут між магнітними моментами в суміжних шарах від 0 до 180° .

Магнітна анізотропія виникає внаслідок порушення симетрії на межах розділу між феромагнітними і немагнітними матеріалами і появи напруг із-за невідповідності параметрів кристалічних ґраток. Відповідно, змінюючи товщини шарів і підбираючи відповідні матеріали, можна отримати шаруваті наноструктури, в яких магнітні моменти будуть напрямлені паралельно чи перпендикулярно до поверхні плівки. Більш того, наявність сходинок чи терас на поверхнях розділу, а також неоднорідностей в структурі прошарку може створити умови для формування багатоосової магнітної анізотропії.

Мультишарові структури. Найбільш відомим ефектом, виявленим в металічних багатошарових структурах, став ефект гігантського магнітоопору, зумовлений спіновою залежністю розсіювання електронів провідності від типу

магнітного впорядкування суміжних шарів. Незважаючи на те, що гігантський магніторезистивний ефект виявлений порівняно недавно, першим явищем спітроніки можна вважати відкриття магнітоопору 1857р. Було встановлено, що питомий опір магнітних матеріалів залежить від кута θ між напрямками намагніченості і струму.

Через 100 років в мультишарах, що складаються з феромагнітних шарів, розділених немагнітними прошарками, було виявлено набагато більший за величиною ізотропний магнітоопір, який назвали *гігантським* (GMR). Цей ефект зумовлений спин-залежним розсіянням електронів провідності. У феромагнітних металах виділяють електрони провідності зі спіном-„вверх” (спін паралельний до магнітного моменту в феромагнетик) і зі спіном-„вниз” (спін антипаралельний до магнітного моменту). Тому струм в феромагнітному металі можна подати у вигляді суми струмів електронів зі спінами двох типів. Магнітоопір, що визначається цими струмами, залежить від напрямку намагніченості в феромагнітних шарах. Так, в мультишарах Co/Cu ймовірність розсіювання електронів зі спіном, паралельним до напрямку намагніченості, менша, ніж для електронів зі спіном антипаралельним до напрямку намагніченості.

Найбільш зручними об'єктами для дослідження трансформацій магнітних і магніторезистивних властивостей в структурах з GMR є трьохшарові плівки (рис.14.41). При паралельній орієнтації магнітних моментів суміжних

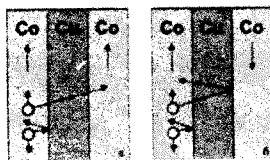


Рис.14.41. Принципова схема провідності в багатошарових магнітних плівках демонструє різну провідність через різне спінове розсіяння для паралельної (а) і антипаралельної (б) орієнтації векторів намагнічування в шарах

феромагнітних шарів з гігантським магнетоопором провідність структури вища, ніж при антипаралельному. Антиферомагнітне впорядкування магнітних

моментів суміжних шарів (з однаковою величиною коерцитивної сили H_c) виникає завдяки непрямій взаємодії. Зміни магнітної структури, викликані антиферомагнітним зв'язком, впливають не тільки на магніторезистивні, але і на магнітні властивості багатошарових наноструктур.

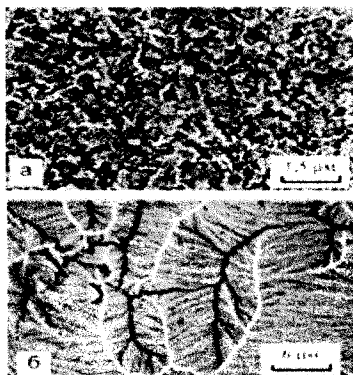


Рис. 14.42. Електронно-мікроскопічні зображення доменної структури плівки $Co/Cu/Co$ з непрямым антиферомагнітним (а) та феромагнітним (б) обмінним зв'язком

На сьогоднішній день механізми впливу непрямого обмінного зв'язку на магнітну анізотропію і доменну структуру в багатошарових плівках вивчені недостатньо. Однак на прикладі багатошарових плівок $Co/Cu/Co$ було показано, що в металічних плівкових наноструктурах з непрямым АФМ зв'язком індукується багатоосьова анізотропія. Показані на рис.14.42 трансформації доменної структури (зменшення

розмірів доменної структури $\approx 0,43\mu\text{м}$) в зразках свідчать про можливість застосування цих плівок в якості середовищ для магнітного запису інформації. Це дозволить не тільки значно збільшити густину запису інформації, але і підвищити термостабільність магнітних носіїв.

Спінкові вентиля. Наступним кроком на шляху вдосконалення структур з гігантським магнетоопором були *спінкові вентиля*. Вони складаються із двох магнітних шарів, розділених немагнітним прошарком. Однак намагніченість одного із шарів фіксована обмінною взаємодією зі суміжним антиферомагнітним шаром, в той час як напрям намагніченості другого шару може змінюватися під дією зовнішнього магнітного поля. Так як феромагнітні шари слабо зв'язані, то зміна конфігурації магнітних моментів від антипаралельної до паралельної проходить при низьких магнітних полях, що забезпечує високу чутливість цих структур. На основі таких елементів створені

зчитуючі магнеторезистивні елементи в жорстких дисках з густиною запису вищою, ніж 100 Гбіт/дюйм².

Відомо, що величина магніторезистивного відношення в процесі перемагнічування спінових вентилів залежить від двох факторів: максимальної величини магніторезистивного ефекту і магнітних властивостей. Комбінуючи матеріали, товщину і послідовність шарів, можна оптимізувати магнітні і електричні властивості таких наноструктур і розширити області їх практичного застосування. За декілька років, що минули з моменту відкриття спінових вентилів, було створено і досліджено біля 11 їх видів з різною структурою. Так, додавання тонкого прошарку Ru підвищує термостабільність сенсорів. Використання кобальтового фериту, як ізолюючого магнітотвердого шару зменшує шунтуючий ефект, що збільшує величину гігантського магнетоопору.^{*} Впровадження в шарувату структуру нанооксидних шарів і антиферромагнетиків дозволяє збільшити магніторезистивне відношення і чутливість спінових вентилів.

Магнітний тунельний перехід. До наступного покоління спінтроніки відносять структури на основі *магнітного тунельного переходу*. Така структура складається із двох шарів феромагнетика, розділених ізолятором (Al_2O_3). Товщина ізолятора настільки мала (<2нм), що електрон може тунелювати і зумовлений хвильовою природою електрона. У феромагнітному матеріалі, як зазначалося, енергія електронів з орієнтацією спіна „вверх” чи „вниз” різна. Це призводить до спін-залежного тунельного ефекту. Якщо магнітні моменти суміжних шарів напрямлені паралельно, провідність магнітного тунельного переходу велика, а якщо намагніченості антипаралельні, то ймовірність тунелювання мала. Максимальна величина магніторезистивного ефекту, спостережуваного в таких структурах, становить 50% при кімнатній температурі.

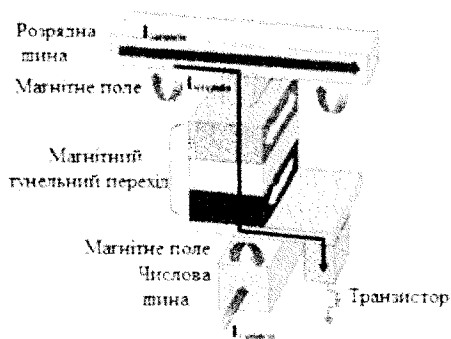


Рис. 14.43. Елементарна комірка магніторезистивної оперативної пам'яті

Вже отримані високоякісні магнітні тунельні переходи з гладким і суцільним бар'єрними шарами AlO_x . Були досліджені потенціальні можливості і інших матеріалів, наприклад Ta_2O_5 , $GaAs$, ZnS , MgO .

Магнеторезистивна

Наноструктури з магнітним тунельним переходом застосовуються як зчитувачі головок в жорстких дисках і як базові елементи магнеторезистивної оперативної пам'яті. Магнеторезистивна оперативна пам'ять виглядає досить перспективною і багатообіцяючою порівняно з іншими типами пам'яті. Так, час вибірки даних у магнеторезистивній оперативній пам'яті може складати < 10 нс, що у 5 разів нижче, ніж у флеш-пам'яті, а час запису < 2 нс (на три порядки менше, ніж у тій самій флеш-пам'яті). При цьому енергоспоживання магніторезистивної пам'яті вдвічі нижче.

Сьогодні більшість розробників зупинились на магнеторезистивній пам'яті з магнітним тунельним переходом. Схема комірки пам'яті, в якій перемагнічування здійснюється за методом розробленим в компанії Motorola, зображена на рис.14.43. Комірка пам'яті сформована на перетині розрядної і числової шин. Кожна комірка складається зі структури з магнітним тунельним переходом, яка відповідає за зберігання інформації, і транзистора, з допомогою якого організована адресація. Існують схеми, в яких транзистор може бути замінений діодом або бути відсутнім. При записі струм через розрядну і числову шини створює перехресне магнітне поле, яке змінює магнітний стан вільного шару. При зчитуванні через комірку пропускають струм. Величина

цього струму залежить від орієнтації векторів намагнічування магнітних шарів структури: при паралельній конфігурації опір переходу мінімальний. Це відповідає логічному „0”. При антипаралельній орієнтації намагніченостей опір великий, тунельний струм малий – це логічна „1”.

Гранульовані гігантсько-магнеторезистивні структури. Гранульовані структури отримують шляхом одночасного розпилення двох металів, які не змішуються (часто використовується пропорція 20 : 80) і подальшого відпалу структури, в процесі якого утворюються феромагнітні гранули „вкраплені” в парамагнітну матрицю. Така структура частіше всього поводить себе як суперпарамагнітна і володіє гігантським магнетоопором. У ній ефект гігантського магнетоопору виникає через те, що за відсутності магнітного поля кут між магнітними моментами суміжних феромагнітних гранул може бути довільним. У сильному магнітному полі магнітні моменти гранул розташовані вздовж поля ефект визначається тим, що гігантський магнетоопір $\sim [\cos(\theta_{ij})] \sim [\cos(\theta_{ij})]^2 \alpha M^2$,

де θ_{ij} – кут між магнітними моментами i і j гранул, θ_j – кут між магнітним моментом гранули j і прикладеним магнітним полем. Іншими словами - ефект гігантського магнетоопору пропорційний косинусу кутів між магнітними моментами і змінюється як квадрат намагніченості в залежності від зовнішнього магнітного поля.

Магнітні напівпровідники і спінові нанотранзистори. Одне з основних завдань спітроніки - інтеграція магнітних систем в напівпровідникову мікроелектроніку. Легке керування спінами електронів в напівпровідниках вже сьогодні дозволяє створювати два нових класи гібридних матеріалів: магнітні напівпровідники (гібридна структура феромагнетик/напівпровідник) і спін-електронні нанотранзистори.

Широкі перспективи використання наногетероструктур зумовлені тим, що електронні спіни напівпровідника можна використовувати в якості детектора, що реагує на зміну магнітного стану в феромагнетику. Так, при

інжекції крізь контакт феромагнетика і напівпровідника електрони приймають нерівноважний спін, якому характерна інформація про спін електронів в феромагнетику. Для визначення спінової орієнтації електронів в напівпровіднику можна використовувати як оптичні, так і електричні методи детектування.

Магнітні напівпровідники. Спільним для всіх пристроїв, описаних попередньо, є те, що в їх основі лежить метал. Суттєвий недолік такого підходу – неможливість підсилювати сигнали. Очевидні металічні аналоги традиційним напівпровідниковим транзисторам, в яких відтік електронів із бази транзистора дозволяє десяткам іншим поступати від емітера в колектор, сьогодні відсутні. Знайти матеріали, які володіли би властивостями як феромагнетиків, так і напівпровідників, - давня мрія дослідників. Але вона важкодосяжна, через різницю в характері хімічних зв'язків. Феромагнітні напівпровідники, з одного боку, були би джерелами спін-поляризаційних електронів, а з другого – легко інтегрувались би з традиційними напівпровідниковими пристроями. Зонна структура магнітного напівпровідника відрізняється від двохзонної структури звичайних напівпровідників, металів і діелектриків наявністю особливої, третьої зони, яка утворюється *d*- і *f*-електронами атомів перехідних чи рідкоземельних елементів. Ідеальний феромагнітний напівпровідник повинен мати температуру Кюрі T_c (вище якої феромагнетик втрачає спонтанну намагніченість) вище кімнатної температури і допускати створення зон з *n*- і *p*-провідністю в одному монокристалі.

Сьогодні більшу увагу привертають так звані розбавлені напівпровідники, в яких окремі атоми випадково замінюються атомами з магнітними властивостями, наприклад Mn^{2+} . Найвища температура Кюрі, $T_c=110$ К, досягнута в магнітному твердому розчині *GaMnAs* з *p*-провідністю. Цей матеріал був використаний як спіновий інжектор (включаючи і нульове зовнішнє магнітне поле) в електролюмінесцентному діоді з немагнітною квантовою ямою *InGaAs/GaAs*.

Останнім часом ведеться інтенсивний пошук нових феромагнітних напівпровідників з більш високою температурою Кюрі, які могли би бути використані в якості спінових інжекторів при температурах близьких до кімнатної і при слабкому зовнішньому магнітному полі. Найбільш цікаві результати в цьому напрямі пов'язані зі спостереження феромагнетизму при $T=320\text{K}$ в напівпровіднику із структурою халькопіриту $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$.

Спіновий транзистор Джонсона. Розвиток мікроелектроніки сприяв швидкому переходу від двох контактних спін-електронних пристроїв до трьох контактних систем, що складаються з двох феромагнітних шарів, розділених парамагнітним прошарком, яким властивий ефект гігантського магнітоопору. Такий пристрій було названо *транзистором Джонсона* в честь його винахідника, який підключив третій контакт до парамагнітного шару.

Якщо говорити мовою біполярних транзисторів, то транзистор Джонсона (рис.14.44) складається із бази (парамагнетик), емітера і колектора (феромагнетики). Якщо на колектор подається потенціал, в колі емітер-база відбувається накопичення електронів з орієнтацією спіна „вверх”/„вниз”. Струм

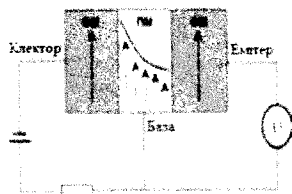


Рис.14.44 Схема спінового транзистора Джонсона

колектора тепер буде залежати від того, чи паралельний його магнітний момент, чи антипаралельний до вектора намагніченості емітера. Феромагнітний емітер в даному випадку відіграє роль поляризатора для накопичення спінів. Зрозуміло, що для зміни потенціалу в колі емітер-база необхідно прикласти зовнішнє магнітне поле, яке „перемкне” вектор магнітного моменту або колектора, або емітера на протилежний напрям.

Гібридна спітроніка. Транзистор Джонсона робочий, але він має обмеження у використанні. Вимірювані значення напруг досить малі, і збільшити їх без залучення додаткових пристроїв неможливо. Основний

недолік даних структур в тому, що всі контакти між шарами є омичними, так як всі компоненти структури металічні. Тому постало питання про створення нового класу структур - *гібридних спін-електронних пристроїв*. Ці пристрої - інтеграція магнітних матеріалів з напівпровідниками. Феромагнетика поляризують спіни, а напівпровідники дозволяють використовувати ефекти блокування напруги, струмової дифузії і тунелювання.

Транзистор Монсма. Перший гібридний спін-електронний пристрій – це транзистор Монсма, що являє собою спін-вентиль між шарами кремнію. Два контакти приєднані до шарів кремнію (емітер і колектор), а третій – до спін-вентилля (база) (рис.14.45). Спін-вентиль в даній структурі може складатися із багатократно повторюваних магнітних і немагнітних металічних шарів.

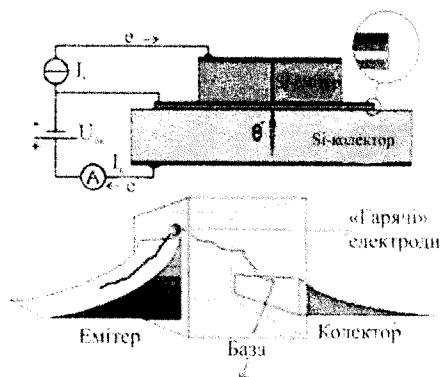


Рис.14.45. Схематичний переріз спін-вентильного транзистора $Si/SiO_2/Si/SiO_2$ розташованій на кремнієвій підложці.
Рисунок подас зовну структуру такого транзистора

В інтерфейсах між кремнієм і металом формуються бар'єри Шоткі, які поглинають напруги зміщення, прикладені між парами контактів (рис. 14.45). Бар'єр Шоткі колектора – обернено зміщений, а емітера – з випереджуючим зміщенням. Це дозволяє інjektувати неполяризовані „гарячі” електрони від напівпровідникового емітера в металічну базу з енергією вищою від енергії Фермі. Виникає запитання: чи зможуть гарячі електрони пройти крізь спін-вентиль і зберегти достатньо енергії для подолання бар'єра Шоткі колектора?

Якщо ні, то вони залишаються в базі і переходять в зовнішнє коло. Змінюючи магнітну конфігурацію бази, можна встановити скільки енергії втрачають „гарячі” електрони при проходженні крізь базу. Якщо магнітні моменти суміжних шарів спін-вентилля упорядковані антиферомагнітно, то різноспінові електрони зазнають однакового розсіювання на магнітних шарах. Якщо до спін-вентилля прикласти зовнішнє магнітне поле, яке вирівнює всі магнітні моменти шарів, то один тип спінів (спіни-„вниз”, або „мінорні”) розсіюється сильно, в той час, як інший (спіни-„вверх”, або „мажорні”) проходять без розсіювання через всю магнітну структуру. Густина таких електронів в залежності від розсіювання показана на рис.14.46.

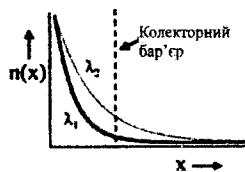


Рис. 14.46. Густина спін-„вверх” станів „гарячих” електронів з енергією вищою, ніж енергія бар'єра Шоткі, як функція місця розташування в базі. Нижня крива відповідає антиферомагнітному стану спін-вентилля, а верхня – феромагнітному

Видно, що при феромагнітному розташуванні магнітних моментів більша кількість спінів з енергією вищою від енергії бар'єра колектора проходить через базу. Тобто, і як у випадку з транзистором Джонсона, ми маємо справу з транзистором, електричними характеристиками якого можна керувати зміною магнітного поля. Але в транзисторі Монсма робоча напруга і чутливість до магнітного поля набагато вища, що розширює його практичне застосування.

Транзистор Монсма це важливий крок в еволюції спінтроніки. Це перша комбінація спін-електронних пристроїв з напівпровідниками. Варто зазначити, що напівпровідники тут долучаються тільки для створення енергетичних бар'єрів і екранування спін-залежної частини пристрою від електричного поля. Для розкриття всього потенціалу гібридних пристроїв необхідно задіяти і напівпровідникові шари в процес спін-залежного транспорту.

SPICE-транзистор. Новий крок в спінтроніці -- створення *SPICE-транзистора* (транзистора з інжектуванням спін-поляризаційного струму емітера в електрично екрановану область пристрою (рис.14.47). У результаті отримано пристрій з попереднім підсиленням потужності. Електричними характеристиками *SPICE-транзистора* можна керувати зміною зовнішнього магнітного поля. Дизайн *SPICE-транзистора* може бути різним. Для прикладу, міжфазні межі емітера і колектора можуть бути реалізовані *p-n* переходами, бар'єрами Шоткі або спін-тунельними переходами.

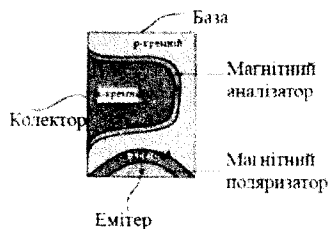


Рис.14.47. *SPICE-транзистор*

Спін-польовий транзистор Датта-Даса. 1990 р. Датта і Дас розглянули можливість створення спінового польового транзистора, що ґрунтується на релятивістському ефекті. Пристрій має конструкцію, подібну до звичайного польового транзистора з контактами витoku і стoku (феромагнетика) і затвором (напівпровідник). Спін-поляризаційні носії покидають виток зі спінами, паралельними до вектора намагніченості феромагнетика, і прецесіюють при русі завдяки *ефекту Раїсба* (рис. 14.48).

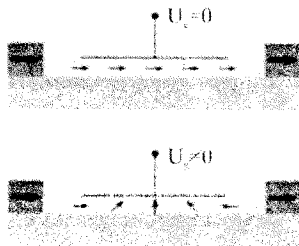


Рис.14.48. Принцип дії спінового польового транзистора

При цьому електрони повинні рухатися зі швидкістю $\sim 1\%$ від швидкості світла у вакуумі. При достатній величині напруженості магнітного поля (швидкість руху електронів в даному випадку досить суттєва) спіни електронів міняють орієнтацію на протилежну. В результаті опір каналу зростає і струм зменшується. При зміні потенціалу на затворі можна змінювати провідність пристрою. Даний пристрій веде себе як звичайний польовий транзистор з тією особливістю, що диференціальна намагніченість його контактів (і, відповідно, його електричних характеристик) чутлива до зовнішнього магнітного поля.

Нові ефекти в спітроніці: спінова блокада. В кінці минулого століття відкритий новий ефект в пристрої, схема якого зображена на рис. 14.49. Спін-блокуюча система складається із кобальтових контактів, між якими розміщуються феромагнітні острівки кобальту, здатних міняти напрям намагніченості під дією зовнішнього магнітного поля. Величина магнеторезистивного ефекту складає 25% при $T = 20\text{K}$, що є безпрецедентним

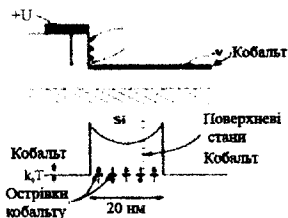


Рис. 14.49. Схематичне зображення (верхній рисунок) і енергетична діаграма (нижній рисунок) спін-блокуючого пристрою

для пристроїв на основі кремнію. Зонна структура складається із бар'єра Шоткі, по краях якого поміщено ряд магнітних острівки, між якими встановлюється антиферомагнітний зв'язок (і, відповідно, вони блокують вхідні спіни) у відсутності зовнішнього магнітного поля. В магнітному полі вектори намагніченості острівки орієнтуються вздовж поля і опір структури зменшується через перескокову тунельну провідність між суміжними острівцями. Дія оптичного випромінювання збільшує опір структури, так як фотони активізують електрони острівців, внаслідок чого зростає густина

енергетичних станів. Геометрія такої системи мало чим відрізняється від геометрії транзистора з високою рухливістю електронів, в якому пропускна здатність головного струмового каналу керується локалізованими станами в суміжних, але фізично розділених областях пристрою.

Перспективні напрямки розвитку спінтроніки. Високошвидкісне перемикання магнітного стану. Одна з основних характеристик спін-електронних пристроїв – його пропускна здатність, яка визначається часом відгуку на електричні і магнітні збудження. Досить добре вивчені питання, пов'язані зі швидкістю дифузії, збереженням заряду, паразитною ємністю в звичайній електроніці і їх спінових аналогах в спінтроніці. Проте час перемикання магнітного моменту парамагнетиків (окремих магнітних доменів) слабо вивчений, хоча деякі аналоги можуть бути взяті як швидкодіючі записуючі пристрої. Високошвидкісне перемикання намагніченості інтенсивно досліджується, і, як уже відомо, час зміни магнітного стану істотно залежить від форми пристрою і зв'язку режиму перемикання з хвильовим спектром спінів. Час зчитування/запису в пристроях з магнеторезистивною оперативною пам'яттю складає декілька наносекунд, однак в майбутньому бажані більш високі швидкості перемикання магнітного стану. Вищеперелічені ідеї можуть бути об'єднані для створення нового типу тунельного запам'ятовуючого елемента магнеторезистивної оперативної пам'яті, що складатиметься із феромагнітної плівки, спінового магнітного ізолятора і металу перехідної групи. Тоді б час запису визначався б магнітними властивостями металів і ізолятора.

Спін-електронні сенсори позиціонування і руху. Сенсори на основі гігантського магнетоопору вже знайшли широке застосування при зберіганні і зчитуванні інформації, в авіаційній техніці, електронному машинному керуванні і автомобільних активних системах безпеки. Останніми роками основними тенденціями розвитку світового автопрому вважаються покращення керування двигуном внутрішнього згорання, гальмівної системи, пристроїв

безпеки. Оскільки ці технології швидко розвиваються, на перше місце виступає вдосконалення спінових магнітних сенсорів: збільшення чутливості, стабільності, надійності.

Спіновий діод.

Ідея спінового двохконтактного діода вперше була запропонована Метьюсом. Діод складається з п'ятишарової магнітної системи, в якій три феромагнітні шари розділені шарами парамагнетика. Одна із найбільш вдалих спроб практичної реалізації спінового діода була здійснена 2004 р. В майбутньому планується використовувати спінові діоди як елементарні комірки магніторезистивної оперативної пам'яті.

Когерентна квантова спітроніка.

Когерентна квантова спітроніка важлива у пристроях з настільки малими розмірами, що квантова когерентність хвильової функції електрона зберігається поперек пристрою, поєднуючи вхідні і вихідні електричні сигнали. Нанотехнології досягли такого рівня, здатного створювати пристрої з розмірами ~ 1 нм.

Квантовий комп'ютинг.

Дослідники передбачають широке використання розробок спітроніки і у сфері квантового комп'ютингу. Вважається, що наступним суттєвим етапом розвитку спітроніки стануть пристрої, в яких інформація буде передаватися не безпосередньо спінами електронів, а з використанням складних кубітових пар. Наприклад, багатоконтактні спінові пристрої, які можуть бути сформовані на потоках заплутаних кубітових пар. Практично реалізувати схожий пристрій можна на базі спин-електронних транзисторів.

14.7. Наноконденсатори та нанофотоакумулятори

Високочастотні наноконденсатори. Інтеркаляція, як своєрідна кристалоінженерія, не тільки впливає на складові поляризованості, але й може викликати нові унікальні ефекти, що видозмінюють процеси поляризації

вихідного кристала – “господаря”. Тут різноманітні поєднання в наноструктурах “гість– господар” відкривають широкий простір цілеспрямованого формування конденсаторних структур. Так, виявлене явище істотної зміни діелектричної проникливості в наноструктурах з почерговими напівпровідниковими прошарками та прошарками нелінійних діелектриків може бути покладене в основу розробки конденсаторних наноструктур з почерговими нецентроінверсійними фазами. Низькі значення тангенса кута діелектричних втрат ($tg\delta = 0,07\dots 0,1$) були отримані на зразках $InSe$ з нітритом калію (KNO_2). Проблема малості $tg\delta$ у поєднанні з високою питомою ємністю є надзвичайно актуальною в конденсаторобудуванні. Для її подолання може добре прислужитися коінтеркаляція як метод формування нових видів систем – комбінованих гетеронаноструктур. Було виявлене більш ніж десятикратне зниження $tg\delta$ в структурах такого класу – $InSe<NaNO_2+CuSO_4>$ у порівнянні з $InSe<NaNO_2>$ без суттєвої зміни величини діелектричної проникності. В $GaSe<NaNO_2+CuSO_4>$ $tg\delta$ також значно менший, ніж в $GaSe<NaNO_2>$, але при цьому менша і питома ємність. В результаті подальших досліджень встановлена доцільність інтеркаляційного формування комбінованих гетерофазних наноструктур – $NaNO_2$ або KNO_2 з формамідом ($HCONH_2$). Залежність параметрів високочастотних конденсаторних наноструктур від їх виду добре ілюструється даними, наведеними в таблиці 14.1.

Таблиця 14.1

Параметри високочастотних наноконденсаторів

№ партії	$InSe<KNO_2>$		$InSe<KNO_2+HCONH_2>$		$GaSe<NaNO_2>$		$GaSe<NaNO_2+HCONH_2>$	
	С, мкФ/см ³	$tg\delta$	С, мкФ/см ³	$tg\delta$	С, мкФ/см ³	$tg\delta$	С, мкФ/см ³	$tg\delta$
1	37		9300	5	5,5	2,2	850	1,3
2	16		4000	3	8,4	1,9	500	0,42
3	4264	20	7250	2,6			900	0,83
4	3024	3,9	7500	1,9			1125	0,8
5	19		215000*	2,4			400	0,4

(* – зразок виявився нестабільним)

Зрозуміло, що це розкриває широкі можливості конденсаторобудування в напрямку подальшого покращення характеристик. З рисунків 14.50, 14.51 видно, що з підвищенням температури ємність інтеркалатних наноконденсаторів на базі $GaSe$, інтеркальованого нітритом натрію, збільшується, а з ростом частоти – зменшується, що є характерним для більшості традиційних конденсаторних систем. Найменше значення діелектричних втрат спостерігається при низьких температурах. При цьому цікаво зазначити, що після β – опромінення вздовж C -осі – кристалографічної осі поперек шарів – інтеркалатної наноструктури $GaSe<NaNO_2>$ її діелектрична проникність зменшувалася майже на два порядки, а в $GaSe<NaNO_2+CuSO_4>$ збільшувалася майже в 64 рази. В цьому разі енергія електронів складала 18 кеВ. Енергетична доза керувалася величиною струму розжарювання електронної гармати і тривалістю процесу, які змінювалися в межах 1,0...0,3 А та 1...8 с, відповідно (середня інтенсивність пучка швидких електронів складала $(2...3) \cdot 10^{17}$ електронів/см²). Це ще раз підкреслює перспективність запропонованих підходів в технології височастотних конденсаторів.

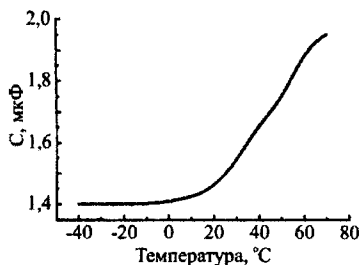


Рис. 14.50. Температурні залежності ємності конденсаторів на базі $GaSe<NaNO_2>$

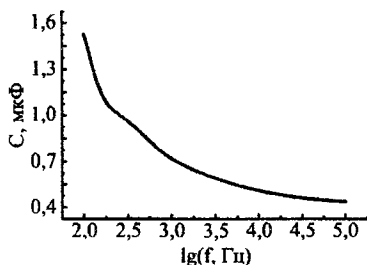


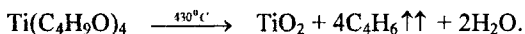
Рис. 14.51. Частотні залежності ємності конденсаторів на базі $GaSe<NaNO_2>$

Наноструктури оксидно – напівпровідникових конденсаторів. Відомо, що одним зі способів підвищення питомої ємності оксидно-напівпровідникових конденсаторів є збільшення активної поверхні електродів. З цієї метою в наш час створюються так звані *об'ємно-пористі конденсатори*. Окрім того, що

такий шлях має свої принципи обмеження щодо ефективного розвинення поверхні, виготовлення їх поєднується зі значними технологічними труднощами і суттєвими матеріально-енергетичними затратами. Ліквідувати такі складнощі є можливим завдяки запровадженню інтеркаляційних нанотехнологічних методик, які полягають в наступному.

1. В якості базового матеріалу вибираються шаруваті напівпровідники (наприклад, *InSe* або *GaSe*), які ефективно інтеркалюються як іонами, атомами або молекулами, так і розчинами електролітів. При цьому були встановлені умови виведення “гостьових” компонентів, тобто показана можливість їх деінтеркаляції. Незавжди зауважити, що такі процеси дуже ефективні для використання – *активування* – великої “внутрішньої” поверхні шаруватих кристалів.

2. Інтеркаляційно активовані зразки підлягають, надалі, окисдуванню одним із відомих методів – електрохімічним або піролітичним. У першому випадку використовують водний розчин сульфанілової кислоти концентрації 50 г/л (режими окисдування: густина струму $\sim 0,5$ А/дм², тривалість – 0,5...0,75 год.). Піролітичне окисдування полягає в осадженні, наприклад, діоксиду титану шляхом піролітичного розкладу реінтеркальованого в структуру матриць тетрабутоксититану за схемою:



3. Друга обкладка конденсатора формується за рідинним варіантом шляхом реінтеркаляції розчину електроліту в окисдовані зразки. Вибір електроліту залежить від типу окисдної плівки і здійснюється за відомими канонами.

4. Завершальною стадією є розміщення всієї системи в герметичний корпус. Наочно вищеописаний принцип побудови нового покоління об'ємно-пористих конденсаторів ілюструється рисунком 14.52.

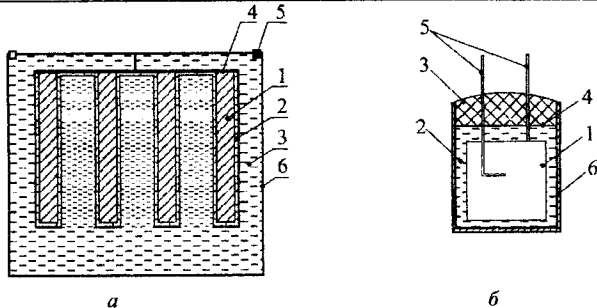


Рис. 14.52. Схематичне зображення фрагменту наноструктури об'ємно-пористих конденсаторів а: 1 – монокристалічна матриця; 2 – оксидна плівка; 3 – електроліт; 4 – металічний струмовивід; одного з варіантів макроскопічного виконання: б: 1 – активна конденсаторна наноструктура; 2 – рідинний струмовивід; 3 – компаунд; 4 – прокладка; 5 – металічний струмовивід; 6 – корпус

Беручи до уваги, що кубічний сантиметр шаруватого кристала містить близько $2 \cdot 10^3$ м² площі, і, враховуючи явище розсування шарів при активуванні, можна отримати величину густини ємності $\sim 0,2$ Ф/см³ (це, в принципі, навіть і в мегагерцовому діапазоні!). Десятикратне збільшення діелектричної проникності сформованого діелектричного прошарку призведе до десятикратного росту густини ємності (2 Ф/см³).

Реалізація такої технології дасть змогу, зокрема, позбутися таких кропітких операцій в традиційному конденсаторобудуванні, як високо-температурне спікання у вакуумі, багатократна підформовка діелектричної плівки, міднення. Результати вимірів різних систем на частоті 50 Гц приведені в таблиці 10.2 (об'єм зразків знаходився в

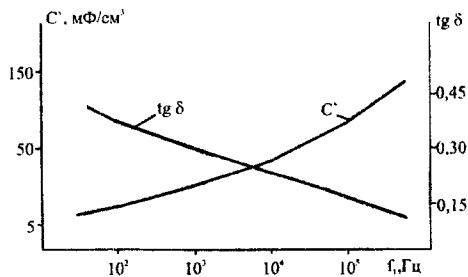


Рис. 14.53. Частотні залежності параметрів конденсатора з ОПК - наноструктурою

межах $1...5 \text{ мм}^3$), а на рис. 14.53 – однієї з них – $\text{In} | \text{InSe} | \text{МФ}$ (МФ – метилформамід).

Таблиця 14.2

Параметри наноструктур OH – конденсаторів

Наноструктура	Струммовид	C , мкФ	$\text{tg } \delta$
$\text{In} \text{GaSe} \text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	3,6	0,4
$\text{In} \text{GaSe} \text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	15,5	0,82
$\text{In} \text{GaSe} \text{ДМФ}$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	5,2	0,49
$\text{In} \text{GaSe} \text{ДМФ}$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	4,9	0,57
$\text{In} \text{GaSe} \text{МФ}$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	2,7	0,41
$\text{In} \text{GaSe} \text{МФ}$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	9,3	0,7
$\text{Ag} \text{InSe} \text{TiO}_2$	$\text{Ni} \text{KOH}(25\% \text{ в } \text{H}_2\text{O})$	42,8	3,2

Накопичувальний нано-суперконденсатор. У наш час відомі способи виготовлення накопичувальних конденсаторів, які базуються на явищі поляризації об'ємного заряду подвійного електричного шару, що виникає на межі розділу електроліту з електродами, розташованими на відстані, співмірними з макроскопічними розмірами конденсатора. Класична схема їх побудови – два електроди, розділені електролітом з необхідним корпусуванням,

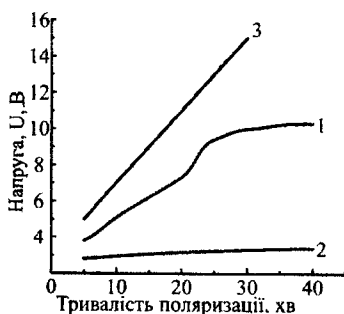


Рис. 14.54. Гальваностатичні поляризаційні криві інтеркалатних наноструктур $\text{InSe} < \text{KNO}_2 >$ (1), $\text{InSe} < \text{KNO}_2 + \text{HCONH}_2 >$ (2), і $\text{InSe} < \text{KNO}_2 + \text{CuSO}_4 >$ (3)

передбачають обмеження певною ступінню мініатюризації, а також відносно низькі значення питомої ємності і робочої напруги одиничного елемента. Новий підхід до створення накопичувальних конденсаторів із забезпеченням їх нанорозмірності полягає в наступному. Структура з почерговими нанопрошарками

напівпровідника і сегнетоелектрика поляризується вздовж кристалографічної осі С в гальваностатичному режимі. При цьому напруга зростає до деякого значення з тенденцією виходу на насичення. Після припинення поляризації реєструється напруга відкритого кола в цьому ж кристалографічному напрямку. При підключенні такого зразка до опору, по зовнішньому колу протікає струм. Вид зарядних кривих для кожного типу наноструктури представлений на рис. 14.54. Розраховані за цими кривими ємності зведені в таблицю 14.3, де також вказані отримувані значення питомої ємності при кулонівській ефективності циклів $\sim 85\%$. Враховуючи при цьому, що аномальне накопичення зарядів в зазначених наноструктурах (механізм якого до кінця ще не з'ясований) спостерігалось і при значеннях напруги аж до 16 В, можна говорити про започаткування нового, нетрадиційного підходу до проблеми створення високовольтних накопичувачів енергії.

Таблиця 14.3

Параметри монокристалних суперконденсаторів

Інтеркалатна наноструктура	Ємність, Ф	Густина ємності, Ф/см ³
InSe <KNO ₂ +HCONH ₂ >	3,2	800
InSe <KNO ₂ >	0,23	92
InSe <KNO ₂ +CuSO ₄ >	0,16	39,5

Нанофотоакумулятор. Ідея використання протонно-інтеркальованого зразка в області джерел струму в якості наноакумулятора (без рідинофазної підсистеми) виникає після аналізу фотополяризаційних процесів

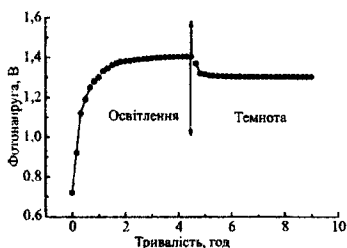


Рис. 14.55. Залежність фото-ЕРС перпендикулярно до шарів наноструктури від тривалості освітлення та затемнення

в інтеркалатних наноструктурах. Стало зрозуміло, що експериментально виявлені в них електретний і фотоелектретний стани з однією з областей

термодеполяризації в інтервалі кімнатних температур можуть бути використані для генерування струму і фотоструму, при якому розділення зарядів відбувається всередині наноструктури на почергових межах наночарів реального заряду чи гетерозаряду. При освітленні такої структури перпендикулярно до шарів відбувається поступове збільшення е.р.с. за рахунок виходу збуджуваних світлом нерівноважних електронів і дірок з асиметричної потенціальної ями, що і призводить до збільшення електретної різниці потенціалів. При виключенні освітлення час релаксації фотонапруги визначається десятками діб, що свідчить про утворення фотоелектретного стану за рахунок міграції нерівноважних носіїв по структурі і їх захоплення рівнями прилипання. На рис. 14.55 показана зміна фото – е.р.с. при освітленні сонячним світлом. Максимальне значення електрорушійної сили $E = E_m + \Delta E$ сягало 1,41 В при опроміненні світлом з потужністю $0,1 \text{ Вт/см}^2$ через тепловий фільтр впродовж 4,5 год. Після вимкнення освітлення ΔE , незначно (на 8...10 %) зменшившись у момент вимкнення, залишалась постійною. Після віддачі в зовнішнє коло накопиченої при освітленні енергії, вона може бути поповнена подальшим опроміненням сонячним світлом. Деградація параметрів при цьому не спостерігалася. Саморозряд у режимі фотоакумулятора (накопиченої енергії сонячного випромінювання) становив ~5% за добу. Принципово важливим є те, що така наноструктура може бути легко акомодована як функціональний блок в довільну наноструктуру, сформовану по висхідній технології.

14.8. Оптико-механічні перетворювачі і наномашини

Наноелектромеханічні системи (MEMS). Незважаючи на те, що мікроелектромеханічні системи формально не належать до нанотехнології, корисним буде коротко розглянути їх, оскільки вони дають уяву про досить розвинуту технологію, яка часто може використовуватися і в нанотехнології.

Обширна інфраструктура, створена для виробництва кремнієвих інтегральних схем, дала змогу розробляти машини і пристрої, до складу яких

входять компоненти нанометрових розмірів. Для створення МЕМС використовуються літографічні методи, описані в попередніх розділах, а також процеси фізичного і хімічного осадження металів. За визначенням мікроелектромеханічні системи повинні мати справу з механічними відгуками на електричне збудження або, навпаки, з електричними відгуками на механічну деформацію. Насправді їхні можливості набагато ширші.

Головні переваги МЕМС-пристроїв – це мініатюрність, простота виготовлення і розміщення у великих кількостях на одному чіпі, а також можливість їх інтеграції в мікроелектроніку. Простота і невисока собівартість у випадку серійного виробництва дозволили, наприклад, створити сенсори нанометрових розмірів для активації повітряних подушок безпеки в автомобілях. Якщо колись відповідний електромеханічний пристрій мав розміри пляшки, то сучасні сенсори на основі МЕМС-пристроїв мають розміри десятикопійкової монети. Розміри і способи виготовлення МЕМС-пристроїв дозволяють інтегрувати їх безпосередньо в мікроелектронний чіп. Далі буде розглянуто кілька прикладів МЕМС-пристроїв і описано їхню роботу. Однак, перш ніж перейти до цього, розглянемо відмінності між механічною поведінкою машин у макро- та наносвіті.

Оскільки в наномасштабних об'єктах відношення площі поверхні до об'єму деталі набагато більше, ніж у пристроїв звичайних розмірів, то це підвищує роль тертя порівняно з інерцією. В макросвіті більярдна куля продовжує котитися після удару, оскільки тертя між шаром і столом менш істотне, ніж інерція її руху. В нанокomпонентах відношення площі поверхні до об'єму може бути настільки великим, що й суто поверхневі ефекти стають дуже значними.

В мікро- і наносвіті на механічну поведінку деталі можна суттєво впливати, змінивши тонкий шар матеріалу на її поверхні. Нижче будуть описані МЕМС-сенсори, побудовані на цьому принципі. Ще одна особливість мікро- і наномашин полягає в тому, що молекулярні сили притягання між

наномасштабними об'єктами або областями можуть перевищувати пружні сили відштовхування. В результаті, наприклад, зонд атомно-силового мікроскопа може захоплюватися і прилипати до поверхні в процесі зближення, що пізніше вимагатиме значних зусиль для його відриву. Щоб запобігти цьому, на деякі елементи мікромашин, можливо, доведеться наносити спеціальні покриття, що перешкоджають налипанню. У випадку великих двигунів і машин використовуються електромагнітні сили, нехтуючи електростатичними. На противагу до цього, електромагнітні сили стають занадто малими, коли елементи мотора набувають мікронних розмірів, тоді як електростатичні сили стають вагомими. Тому електростатичні сили часто використовуються для приведення в дію мікромашин. Близько розташовані елементи заряджають однойменними зарядами, і відштовхувальна електростатична сила між ними примушує їх рухатися. (Нижче буде описано наномеханічний привід, який використовує електростатичну взаємодію між зарядженими вуглецевими нанотрубками). Зі зменшенням розмірів відмінності між мікро-/наномашинами та макромашинами стають все більш суттєвими. Розроблено багато пристроїв машин з деталями мікронних і навіть нанометрових розмірів. Приведемо ще кілька прикладів мікромасштабних аналогів, а потім детальніше обговоримо досягнення, проблеми і перспективи в області створення нанопристроїв і машин.

Рис. 14.56 ілюструє принцип МЕМС-сенсора для активації повітряних подушок безпеки в автомобілях. На рис. 14.56, а зображено початковий стан пристрою, який складається з горизонтальної кремнієвої балочки довжиною кілька мікрон, прикріпленої до двох вертикальних порожнистих стійок, що мають гнучкі стінки. Коли автомобіль, який рухається зліва направо, різко гальмує внаслідок зіткнення, горизонтальна балочка продовжує по інерції рухатися вправо, що викликає зміну проміжку між пластинами конденсатора, як показано на рис. 14.56, б.

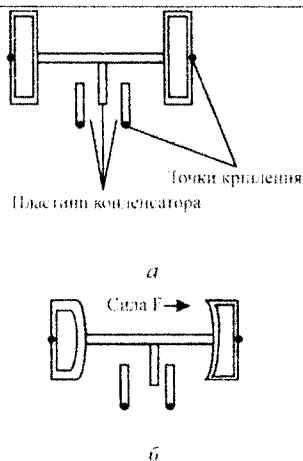
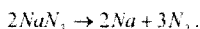


Рис. 14.56. Схема МЕМС-пристрою (а) для приведення в дію подушки безпеки в автомобілі під час його зіткнення з перешкодою. Автомобіль рухається зліва направо.

В момент зіткнення горизонтальна балочка продовжує рухатися по інерції вправо (б) і змінює проміжок між пластинами конденсатора, ініціюючи імпульс електричного струму, який приводить у дію механізм подушки безпеки

Це призводить до зміни електроємності конденсатора, який, своєю чергою, за допомогою електроніки ініціює імпульс електричного струму через нагрівну спіраль, поміщену в капсулу з азидом натрію (NaN_3). Миттєве нагрівання спірчинняє вибухопо-дібний розклад вмісту капсули відповідно до реакції



Газоподібний азот, що виділяється при цьому, надуває подушку безпеки. Кантилевери з різними покриттями є основою для ряду сенсорів, що входять до складу МЕМС. Кантилевер – це закріплена одним кінцем консольна балочка мікронних або субмікронних розмірів, що може згинатися під впливом різних факторів. Найпростіший з таких пристроїв складається з набору закріплених кремнієвих кантилеверів з різним відношенням довжини до ширини. Балочки встановлюються так, щоб вони могли осцилювати під дією механічного, електричного або теплового збудження. Для вимірювання частоти і амплітуди коливань можуть використовуватися оптичні та інші методи. Як показано на рис. 14.57, частота коливань дуже чутлива до довжини балочки.

На цій основі розроблені термічні сенсори, під час виготовлення яких на кантилевер наносять шар матеріалу з коефіцієнтом теплового розширення, істотно відмінним від значення для матеріалу самого кантилевера (переважно кремнію). Під час нагрівання балочки через різницю коефіцієнтів розширення покриття і кремнію вона вигинається, а її резонансна частота змінюється. Чутливість такого пристрою настільки висока, що його можна використовувати в якості детектора інфрачервоного випромінювання.

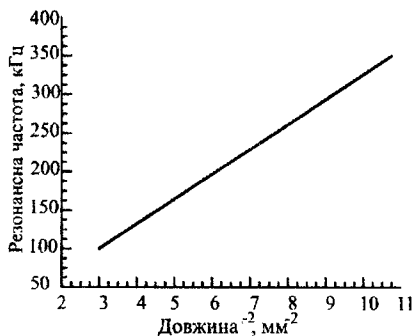


Рис. 14.57. Графік залежності резонансної частоти об'ємно-пористі конденсатори МЕМС-кантилевера від квадрату оберненої довжини балки

На рис. 14.58 зображено наноструктуру з атомів заліза на поверхні міді, що називається *квантовим загонем*, зібрану за допомогою СТМ-маніпуляції. Хвильова структура всередині загону – це поверхневий розподіл електронної густини в квантовій ямі. Він відповідає трьом квантовим станам цієї двовимірної круглої потенціальної ями, що дає візуальне підтвердження розподілу електронної густини, передбаченого квантовою теорією. Через низьку продуктивність, складність побудови тривимірних структур, а також необхідність охолодження підкладки рідким гелієм і підтримування високого вакууму СТМ-маніпуляція поки що не може вважатися технологією, придатною для масштабного виробництва наноструктур. Однак важливо те, що вона демонструє можливість поатомного конструювання складних об'єктів і може бути використана для створення структур типу квантового загону, цікавих з точки зору фізики.

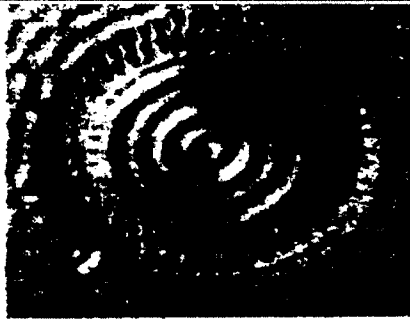


Рис. 14.58. Кільце з атомів заліза на поверхні міді, що утворює "квантовий завіг" зібране за допомогою СТМ-вістря, як описано в тексті. Хвильова структура всередині завігу – це поверхневий розподіл електронної густини, що виникає через наявність невеликої кількості дискретних квантово-механічних енергетичних рівнів у круглій двовимірній потенціальній ямі

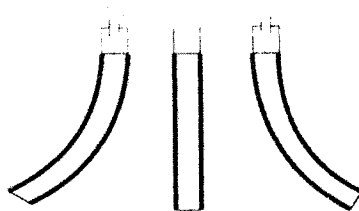
Пієзоелектричні і наномашини. Актуатори – це пристрої, що перетворюють електричну енергію в механічну і навпаки. Відомо, що одношарові вуглецеві нанотрубки після надання їм електричного заряду деформуються. На основі цього створено актуатор, до складу якого входить лист з одношарових вуглецевих нанотрубок, поздовжні осі яких лежать у площині листа, випадковим чином розорієнтовані одна відносно одної. Він складався зі смуг розміром 3 x 20 мм і товщиною 25...50 мкм. Дві смужки з'єднувались одна з одною за допомогою двосторонньої клейкої стрічки, як показано на рис. 14.59. Ізолюючий пластиковий затискач скріплював листи зверху і фіксував електричні контакти. Листи занурювати в електроліт з одномолярного розчину *NaCl*. Кілька вольт прикладеної напруги спричиняють відхилення кінця актуатора до сантиметра, яке міняє свій напрям на протилежний у випадку зміни полярності напруги, як показано на рис. 14.59.

Підключення змінної напруги спричиняє коливання кантилевера. Цей тип актуатора називається *біморфним п'єзокантилеверним*, тому що відгук пристрою залежить від деформації протилежних електродів. Точніше, цей актуатор не є МЕМС-пристроєм через великі розміри електродів. Однак він

працює завдяки ефекту заряджання окремих вуглецевих нанотрубок і демонструє можливість створення нанорозмірних актуаторів, що використовують всього три одношарові вуглецеві нанотрубки.

Дві зовнішні трубки повинні бути металічними, а внутрішня – ізолюючою, щільно виставленими між собою паралельно до осей.

Незважаючи на те, що електронно-променевою літо-графією можна використувати для отримання кремнієвих структур розміром 10 нм і менше, виробництво наномашин у значних кількостях досі не організоване. Перш ніж буде досягнутий істотний прогрес у технології, необхідно подолати ряд труднощів. Перша з них – це зв'язок з нанопристроєм і визначення його положення. Друга полягає в дуже малій кількості інформації про механічну поведінку об'єктів, у яких до 10% атомів знаходиться на поверхні або поблизу неї. Розглянемо деякі питання наномеханіки докладніше.



Від'ємна напруга Напруга відсутня Додатня напруга
Рис. 14.59. Схема актуатора, який складається з двох листів одношарових нанотрубок, що утримуються разом за допомогою двосторонньої клейкої стрічки. Стає при додатній напрузі (справа), нейтральний стан (у центрі) та при від'ємній напрузі (зліва)

Резонансна частота f балки, закріпленої одним кінцем, визначається з виразу

$$f_0 = \left[\frac{E}{\rho} \right]^{1/2} \frac{b}{L^2},$$

де E — модуль Юнга, ρ — густина, b — товщина балки, а L — її довжина. В мікрометровому діапазоні частоти становлять сотні кілогерц. Тоді балка завдовжки 10 нм і завтовшки 1 нм матиме резонансну частоту в 10^5 разів вищу, тобто ~20...30 ГГц. Зі зменшенням розмірів і ростом частоти амплітуда коливань зменшується, так що в цьому частотному діапазоні зміщення вільного кінця балки будуть в інтервалі від пікометрів (10^{-12} м) до фемтометрів (10^{-15} м).

Настільки малі амплітуди коливань та ще й на таких високих частотах детектувати дуже складно. Оптичні методи, що використовуються в мікрометровому діапазоні для реєстрації зміщення кінчика кантилевера в скануючій зондовій мікроскопії не можуть використовуватися внаслідок дифракційної межі. Вона настає, коли розмір об'єкта, від якого відбивається світло, стає меншим, ніж довжина хвилі. Для реєстрації переміщення в МЕМС-пристроях переважно використовують спеціальний первинний перетворювач. В згаданому приладі деформація пружних елементів детектується за зміною ємності, вимірної за допомогою електричної схеми. Неясно чи можна побудувати перетворювач, здатний визначати зміщення всього 10^{-15} – 10^{-12} м на частотах до 30 ГГц. Це є істотною проблемою для розвитку МЕМС-пристроїв.

Існує, однак, кілька переваг МЕМС-пристроїв, що визначають хорошу перспективу їх подальшого розвитку. Мала ефективна маса нанометрової балки робить її резонансну частоту надзвичайно чутливою до незначних змін маси. Було показано, наприклад, що власна частота мікрокантилеверів може реагувати на адсорбцію невеликої кількості атомів або окремих молекул на поверхні. Це стало принциповою основою для численних сенсорів з дуже високою чутливістю.

За відсутності тертя вантаж на пружині коливався б нескінченно довго з постійною амплітудою. Однак через опір повітря і внутрішнє тертя в пружині цього не відбувається. Здебільшого сила тертя (демпферна сила) пропорційна до швидкості dx/dt осцилюючої маси m . Рівняння руху пружини записується як

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\delta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0,$$

де $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ – частота власних коливань осцилятора (K – жорсткість пружини), $\delta = \frac{b}{2m}$ – коефіцієнт загасання (b – коефіцієнт тертя).

Розв'язком такого рівняння є вираз

$$x(t) = A_m \cos(\omega t + \varphi_0),$$

де $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$ – частота загасаючих коливань, а A_m - амплітудне значення.

Якщо тертя мале, $\omega \approx \omega_0$.

Зміщення x як функція часу показано на рис. 14.60, а на рис.14.61 частотні залежності A_m для різних випадків сили тертя – так звані резонансні криві.

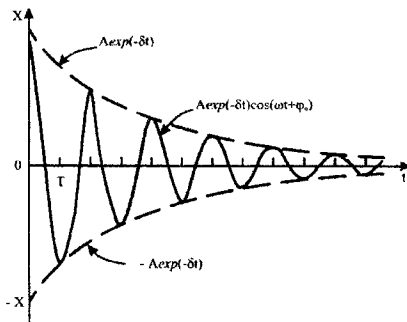


Рис. 14.60. Часова залежність загасаючих коливань маятника

Для закріпленої балки міліметрового розміру, яка коливається, головним джерелом демпфування є опір повітря, пропорційний до площі балки.

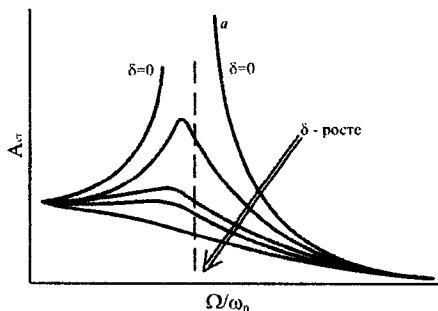


Рис. 14.61. Частотна залежність амплітуди коливань A_m гармонічного осцилятора під дією вимушуючої сили: *a* – випадок коливань за відсутності тертя; останні криві – коливання в залежності від частоти вимушуючої сили Ω для системи з різними значеннями δ – коефіцієнтами загасання

Для випадку нанометрового кантилевера ця площа буде дуже малою, а отже й малий коефіцієнт загасання δ . Важливою характеристикою коливань є добротність Q – відношення накопиченої енергії до розсіяної протягом циклу енергії, у зв'язку з чим обернена величина добротності $1/Q$ є мірою розсіювання енергії. Нанорозмірні кантилевери мають дуже високі значення добротності Q і під час коливань розсіюють мало енергії. Прилади на їх основі мають низький рівень термомеханічних шумів, що означає можливість досягнення високої реальної чутливості приладу. В звичайних електричних пристроях добротність зі значенням у кілька сотень вважається високою, тоді як МЕМС-осцилятори можуть мати Q в 1000 раз більшу. Інша перевага МЕМС-приладів – дуже мала енергія споживання. Потужність у піковат (10^{-12} Вт) достатня для роботи МЕМС-приладу з низьким відношення сигнал/шум.

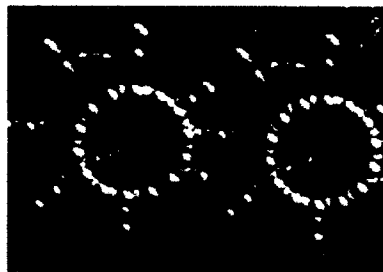


Рис. 14.62. Ілюстрація методу висотоклення шестерінок шляхом прикріплення молекул бензолу до зовнішнього боку вуглецевих нанотрубок

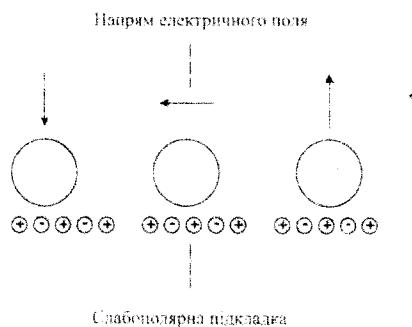


Рис. 14.63. Схема перекошування адсорбованої молекули C_{60} (великі кола) поверхнею іонного кристала зі знакзмінними зарядами атомів (маленькі кола) за допомогою зовнішнього обертового електричного поля (стрілки)

Для оцінки потенціалу різних варіантів наномашин використовувалось комп'ютерне моделювання. Рис. 14.62 демонструє ідею виготовлення шестерень з нанотрубок. Зубцями шестерні можуть бути молекули бензолу, приєднані з зовнішньої сторони нанотрубки. Ведуче зубчасте колесо в лівій

частині рисунка заряджене так, щоб дипольний момент був орієнтований впоперек осі трубки. Прикладання змінного електричного поля може примусити цю шестерню обертатися. Ключовою частиною будь-якої наномашини є спосіб приведення ведучої шестерні в рух. Так, для перекочування молекули C_{60} по поверхні (рис. 14.63) ідеально плоского іонного кристала (наприклад, хлориду калію) було запропоновано використовувати електричне поле, що не вимагає контакту з наноструктурою. Прикладання електричного поля поляризуватиме молекулу C_{60} , переміщуючи позитивні і негативні заряди на протилежні сторони сфери, як показано на рисунку. Через високу здатність молекули поляризуватися та великий діаметр індукується великий електричний дипольний момент. Якщо взаємодія між дипольним моментом і прикладеним електричним полем більша, ніж взаємодія між молекулою і поверхнею матеріалу, обертання вектора електричного поля спричинить перекочування молекули C_{60} поверхнею.

Атомна силова мікроскопія використовує гостру голку, встановлену на кінчику кантилевера, яким сканують поверхню матеріалу на невеликій висоті, вимірюючи прогин кантилевера. Кантилевери виготовляють із кремнію, двоокису кремнію чи нітриду кремнію. Їх типові розміри ~ 100 мкм завдовжки та ~ 1 мкм завширшки, а жорсткість – від $\sim 0,1$ до $1,0$ Н/м². Високої чутливості і розділення можна досягти, працюючи в режимі квазіконтакту голки з поверхнею. При цьому вимірюють зміну амплітуди зміщень кінчика кантилевера, який осцилює поблизу резонансної частоти, легко торкаючись зондом поверхні. Єдина складність полягає в тому, що голка може зламатися в результаті дотику, якщо поверхня занадто тверда. Група з Rice University показала, що використання в якості матеріалу голки вуглецевих нанотрубок може стати вирішенням цієї проблеми. Нанотрубка прикріплювалась до голки звичайного кремнієвого кантилевера збоку за допомогою м'якого акрилового клею, як показано на рис. 14.64. Якщо під час удару нанотрубки об поверхню

сила удару більша, ніж критична сила поздовжнього згину, виникає нестійкість Ейлера; нанотрубка згинається, але не ламається, і потім повертається в початкове положення.

Схильність нанотрубок до складання замість руйнування робить пошкодження кінчика малоюмовірним. Нанотрубка, що використовується в якості зонда для атомно-силового мікроскопу, має ще одну корисну властивість: вона є демпфером, який пом'якшує удар у момент дотику до поверхні. Такий зонд можна використовувати і в контактних режимах вимірювання нормальної і латеральної компоненти сил взаємодії з поверхнею. Завдяки малому поперечному перерізу і великому відношенню довжини до діаметра такого зонда, він може проникати в глибокі канавки на поверхні, недоступні для звичайних зондів. Електропровідні нанотрубки можуть використовуватися і як зонди для скануючої тунельної мікроскопії.

Молекула азобензолу, зображена на рис. 14.65, а під час опромінювання світлом з довжиною хвилі 313 нм може змінити свою конформацію з транс-ізомерної на цис-ізомерну. Ізомери – це молекули, що

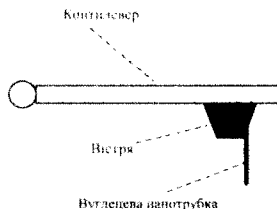


Рис. 14.64. Схема розміщення одношарової вуглецевої нанотрубки на кантилєвері атомного силового мікроскопа

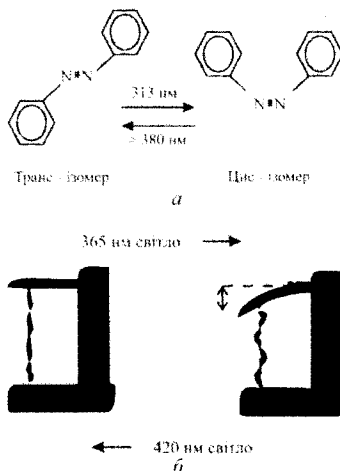


Рис. 14.65. а – індукована ультрафіолетовим світлом цис-транс ізомеризація азобензолу; б – молекулярна машина на основі індукованих світлом ізомерних перетворень азобензольного полімеру, який скорочується під час переходу в цис-форму, викликаючи вигин кантилєвера

складаються з однакових атомів і мають однакову кількість зв'язків, але різну рівноважну конфігурацію. Опромінюючи цис-ізомер світлом з довжиною хвилі більшою ніж 380 нм, можна повернути цис-форму в початкову транс-форму. Ці дві форми відрізняються оптичним спектром поглинання. Відзначимо, що цис-ізомер коротший, ніж транс-ізомер. Азобензол можна полімеризувати, і в полімерній формі він також може зазнавати транс-перетворення під дією випромінювання з довжиною хвилі 365 нм. Коли це відбувається, довжина полімерного ланцюжка скорочується. Група з Мюнхенського Університету побудувала молекулярну машину на основі фотоізомеризації азобензольного полі-меру. Вони прикріпили молекулу полімеру в транс-формі до кантилевера в атомному силовому мікроскопі, а потім опромінили його світлом з довжиною хвилі 365 нм, примусивши полімер стиснутися і вигнути балку. Опромінення світлом з довжиною хвилі 420 нм повертає полімер у транс-форму, а балку в початкове положення. Якщо по чергово опромінювати полімер імпульсами світла 420 і 365 нм, балка буде здійснювати коливання. Це – перша демонстрація штучної одномолекулярної машини, яка перетворює енергію світла у фізичну роботу.

Молекулярні шестерні і насоси. Валами шестерні в нанокоробці передає с вуглецеві нанотрубки, а зубцями є молекули бензола. Характерні частоти обертання шестерні складають декілька десятків гігагерц. Пристрої працюють або в високому вакуумі, або в інертному середовищі при кімнатній температурі. Інертні гази використовуються для охолодження пристроїв.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 14

1. Принцип роботи одноелектронного транзистора. Що таке кулонівські сходинки?
2. Опишіть принцип роботи одномолекулярної машини для перетворення енергії світла у фізичну роботу.

3. Дайте визначення магнітоопору та вкажіть умови, при яких він сягає гігантських значень. Приведіть приклад наноструктур з гігантським магніторезистивним ефектом.
4. Вкажіть три основні групи технологічних операцій, за якими Ви би формували “нанодріт”.
5. Перед Вами поставлена задача розробити та виготовити функціонально гібридний наноструктурний фотонно-магнітний сенсор. Вкажіть основні етапи та способи вирішення поставленої задачі.
6. Що таке актуатори? Назвіть переваги наноелектромеханічних систем над макроскопічними.
7. Опишіть принцип роботи перемикачів на нанотрубках для процесорів та їхню перевагу над сучасними пентіум-системами.
8. Визначити розмір наноострівця з арсеніду галію, при якому спостерігатиметься ступінчастий ріст струму кожний раз при зміні напруги між джерелом електронів та наноострівцем на 20 мВ. Знайти для цього випадку граничну температуру існування явища кулонівської блокади.
9. Перед Вами поставлена задача розробити та виготовити наноструктуру для живлення споживача постійним фотострумом. Приведіть схему архітектури наноструктури, сформованої по висхідній технології та вкажіть основні етапи та способи її виготовлення.
10. В чому полягає принцип роботи лазера на квантових точках? Наведіть енергетичну діаграму.
11. Наведіть принципову схему випрямляючого діода на вигнутій нанотрубці.
12. Наведіть схему польового транзистора на напівпровідниковій нанотрубці
13. Як формують катоди з вуглецевих нанотрубок?

14. Сформулюйте концептуальні підходи до створення молекулярних перемикачів і нанокomp'ютерів.
15. Приведіть операційну схему формування фотодіодів методом Ленгмюра – Блоджетт.
16. В чому полягає основний принцип створення спінових вентилів?
17. В чому полягає основний принцип роботи магнітного тунельного переходу?
18. Наведіть принципову схему спінового транзистора Джонсона.
19. Яка енергетична діаграма спін-вентильного транзистора?
20. В чому полягає принцип роботи спінових блокаторів?
21. В чому полягає відмінність природи струмоутворення для супрамолекулярних структур порівняно з дальтонітним та бертолітним механізмами?
22. Проведіть віртуальний дизайн електрохімічної системи з супрамолекулярними катодом і анодом.
23. На Вашу думку які хімічні зв'язки „господар-гість” при клатратному струмоутворенні будуть сприяти застосуванню супрамолекулярного ансамблю в якості Li -вмісного аноду, а які Li -вмісного катоду?

Розділ 15. СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ПРИСТРОЇ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Органічні світловипромінювальні діоди OLED (з англ. – Organic Light-Emitting Diode) є одними з базових елементів сучасних пристроїв відображення інформації. На їх основі створюють дисплеї для смартфонів, телефонів, відео- та фотокамер, GPS-навігаторів, MP3-плеєрів, автомобільної електроніки, електронні книги та газети, елементи освітлення та інших пристроїв електроніки, телевізори та 3D OLED-телевізори. Пристрої відображення інформації на основі органічних матеріалів характеризуються високою контрастністю, точним передаванням кольору за високої ефективності світловипромінювання, високою швидкістю (в тисячі разів вищою, ніж пікселі в рідкокристалічному екрані), що забезпечує якісне відображення рухомих об'єктів при високій яскравості та повнокутовому огляді. Вони малогабаритні, легкі та функціонують без використання додаткового підсвічення при низькому енергоспоживанні. Для забезпечення певного кольору свічення (довжина хвилі світловипромінювання) в OLED використовують широку гаму різноманітних органічних електролюмінесцентних матеріалів.

На основі OLED можна створювати надтонкі дисплеї на гнучкій підкладці з електронною схемою керування на основі гнучких тонкоплівкових транзисторів, зокрема оксидних транзисторів на основі галій-індій цинкового або гафній-цинк індієвого оксидів, транзисторів на основі низькотемпературного полікремнію чи нанотрубок, органічних тонкоплівкових транзисторів.

15.1. Сучасний стан розвитку органічних світлодіодів, галузі їх використання

Базовою структурою OLED є тонкоплівкова сандвіч-структура системи анод/органічний матеріал/катод. Загальна товщина функціональних плівок структури OLED ~50–200 нм, тобто OLED – це надтонкі, нанорозмірні

пристрої, однак конструктивно вони формуються на скляних або органічних підкладках, зокрема на гнучких ПЕТ (поліетилен терефталат) підкладках завтовшки 0,2–3 мм, які забезпечують механічну міцність елементів. Показано можливість створення дійсно надтонких елементів OLED з використанням графену в якості підкладки та анода. Графен характеризується оптичним 90%-им пропусканням при електропровідності 20 Ом^{-1} , при цьому товщина його плівки дорівнює товщині моношару вуглецю. Для створення надтонких OLED-елементів товщина плівки вуглецевих мультинанотрубок становить ~100 нм.

Класифікацію OLED можна провести за фізичними параметрами світловипромінювання, за хімічною будовою використовуваних електролюмінісцентних матеріалів, за технологічними особливостями формування їхньої структури та за особливостями використання OLED у пристроях відображення інформації чи освітлення.

За фізичними параметрами світловипромінювання виділимо:

1. Флюорисцентні та фосфоресцентні OLED різного кольору свічення;
2. OLED з екситонною, ексимерною, ексиплексною або електроплексною природою свічення;
3. OLED з свіченням в ближній інфрачервоній та ближній ультрафіолетовій областях спектру випромінювання відповідно;
4. OLED білого свічення.

За хімічною будовою використовуваних електролюмінісцентних матеріалів:

1. OLED на основі органічних низькомолекулярних матеріалів;
2. OLED на основі полімерних або органічних високомолекулярних матеріалів.

За технологією формування:

1. OLED, створені вакуумними методами формування;
2. OLED, створені на основі методів друку – з розчинів матеріалів.

За структурно-конструктивним рішенням пристроїв відображення інформації:

1. OLED-дисплеї сформовані на пасивній або активній матриці схеми адресації.
2. TOLED (Transparent and Top-emitting OLED) –прозорі дисплеї та вищий рівень контрастності.
3. FOLED (Flexible OLED) – гнучкість OLED-дисплея.
4. SOLED (Stacked OLED) – структура дисплея, в якому пікселі розміщені вертикально.

Перший OLED на основі атрацену створено 1963 р., а 1982 р. опубліковано перший патент на створення OLED на основі органічних низькомолекулярних матеріалів. 1987 р. опубліковано інформацію про створення першого високоефективного багатошарового електролюмінісцентного пристрою на основі Alq_3 , сформованого методом термовакuumного наплення.

Від моменту створення першого OLED проводяться роботи щодо розроблення нових OLED зі свіченням у широкому діапазоні видимого випромінювання та ближніх ультрафіолетовій та інфрачервоній областях з використанням різних органічних та неорганічних матеріалів. Однак і сьогодні актуальною є розробка нових OLED для покращення їхніх електролюмінісцентних та експлуатаційних параметрів та характеристик, зокрема, кольору свічення чи спектра електролюмінісценції, яскравості, струмової ефективності та зовнішнього квантового виходу електролюмінісценції, напруги включення, густини струму живлення та надійності.

15.2. Базові структури та принципи функціонування OLED

В основу функціонування світловипромінювальних структур покладено явище електролюмінісценції (ЕЛ), яка може виникати внаслідок:

1. збудження люмінофора сильним електричним полем, яке переводить

електрони з валентної зони в зону провідності, з подальшою їх рекомбінацією, що й викликає електролюмінісцентне випромінювання;

2. збудження люмінофора електронним потоком (проходження струму), що призводить до іонізації та виникнення центрів люмінесценції;

3. прикладання електричного поля, що призводить до виникнення електронно-діркової рекомбінації на *p-n*-переході чи об'ємної електронно-діркової рекомбінації в органічному матеріалі інжегованих носіїв заряду з електродів.

Функціонування OLED переважно базується на електролюмінесценції третього типу. Прикладення постійної або змінної напруги призводить до інжекції носіїв заряду в структуру OLED електронів з катоду, а дірок з аноду. Інкєкція носіїв заряду (струмопроходження) в структурі OLED є одним з основних факторів, який визначає ефективність електролюмінесценції. А ефективність переносу носіїв заряду визначається рухливістю обох зарядових потоків в матеріалі, яка для органічних матеріалів є низькою ($10^{-3} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) при кімнатній температурі. Рухливість носіїв заряду визначається за формулою:

$$\mu_{n,p} = \mu_{0,n,p} \exp(\gamma_{n,p} \sqrt{E}) \quad (15.1)$$

де $\mu_{0,n,p}$ – це рухливість при низьких електричних полях, $\gamma_{n,p}$ – коефіцієнт пропорційності, який для більшості матеріалів визначається емпірично, E – напруженість електричного поля.

З наведеної формули видно, що рухливість носіїв заряду пропорційна до напруженості електричного поля в матеріалі, яка залежить від товщини структури та збільшується при її зменшенні. Тому товщину плівки електролюмінісцентного матеріалу в структурі OLED зазвичай вибирають мінімально можливою для кожного технологічного методу її створення (десятки нанометрів). Зазначимо, що для більшості електролюмінісцентних матеріалів рухливість електронів та дірок істотно відрізняється, що призводить

до дисбалансу електронного та діркового струмів (рис. 15.1) і, як наслідок, до низької квантової ефективності OLED.

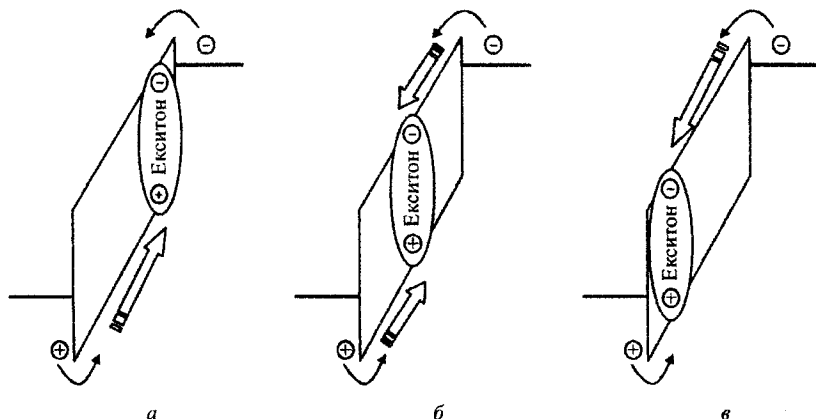


Рис. 15.1. Вплив рухливості інжектованих з електродів носіїв заряду на область формування заряджених комплексів а) $\mu_h \gg \mu_e$ б) $\mu_h \sim \mu_e$ в) $\mu_n \ll \mu_e$

Для зрівноваження інжекції носіїв заряду в світловипромінювальному шарі в OLED використовують додаткові органічні шари, які забезпечують узгоджені значення енергетичних рівнів HOMO та LUMO для використання всіх матеріалів.

Згідно з аналізом енергетичної діаграми (рис.15.2), першим, найпростішим але важливим критерієм вибору матеріалів для створення OLED структури є відповідність значень робіт виходу матеріалів електродів положенням HOMO та LUMO органічного матеріалу. Положення цих рівнів прийнято показувати на енергетичній діаграмі OLED структур. Вибираючи функціональні матеріали, необхідно забезпечити мінімальний енергетичний бар'єр між відповідними матеріалами. Анодні матеріали повинні характеризуватися великим значенням роботи виходу (> 4 eV) та високою оптичною прозорістю у видимій області спектра. Різниця між рівнем вакууму та рівнями HOMO та LUMO відповідає різниці між потенціалом іонізації та спорідненістю до електрона.

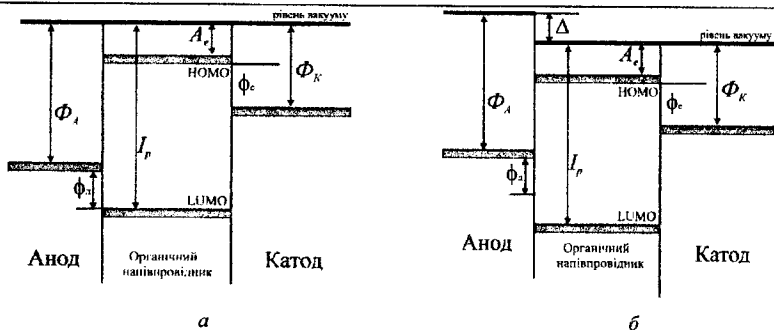


Рис. 15.2. Контакт метал/органічний напівпровідник (а) без урахування наявності диполів та з урахуванням дипольних ефектів (б) (HOMO – найвища зайнята молекулярна орбіталь, LUMO – найнижча незайнята молекулярна орбіталь, Φ_K – потенціальний бар'єр для дірок, Φ_e – потенціальний бар'єр для електронів, Φ_A – робота виходу катода, Φ_A – робота виходу анода, I_p – потенціал іонізації, A_e – спорідненість до електрона)

У базовій структурі OLED плівки органічних функціональних матеріалів розміщені між двома електродами. Анодом слугує один з електродів, здебільшого оптично прозорий, який формується на оптично прозорій підкладці. На поверхні цього електрода послідовно формуються плівки одного або декількох органічних матеріалів, поверх яких формується металевий катод та захисне покриття OLED.

Для виготовлення анода в структурі OLED найчастіше використовують прозорий провідний оксид індію легований оловом ITO (indium tin oxide), який характеризується високим оптичним пропусканням у видимій області спектра (85–90%) та низьким поверхневим опором. Робота виходу ϕ ITO становить ~ 4,5 eV.

Це забезпечує випромінювання світла в структурі OLED через оптично прозорий електрод та підкладку. Проте існують також структури - так звані *інвертовані OLED*, в яких випромінювання світла реалізоване через верхній електрод та структури з двостороннім оглядом.

Катодні матеріали, відповідно, повинні мати низьку роботу виходу для забезпечення формування омичних контактів. Для створення катода використовують метали та їхні сплави з низькою роботою виходу, що

забезпечує ефективну інжекцію електронів (*Mg, Al, Ba, Ca*) (табл. 15.1). Вибір матеріалу для катода є доволі проблемним, оскільки метали з низькою роботою виходу хімічно активні та швидко зазнають корозії під дією атмосфери, що призводить до деградації структури OLED. Тому існує необхідність використання додаткових електронно-транспортних та підкатодних шарів для зниження потенціального бар'єру для електронів та підвищення стабільності провідного металевого контакту. В якості таких шарів широко використовуються різноманітні сплави *Mg:Ag, Al:Li*, органічні сполуки, а також комбінація різних шарів *LiF/Al, CsF/Al, LiF/Ca/A* тощо.

Таблиця 15.1.

Значення робіт виходу для металів

Метал	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Li</i>	<i>Au</i>
Робота виходу, eV	4,2	2,9	3,7	2,95	5,1

Катод
Підкатодна буферний шар
Електронно-інжекційний шар
Електронно-транспортний шар
Дірково-блокуючий шар
Електролюмінісцентний шар
Електронно-блокуючий шар
Дірково-транспортний шар
Дірково-інжекційний шар
Анод
Підкладка

Рис. 15.3. Функціональні елементи та їх взаєморозміщення в OLED структурі


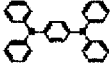
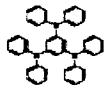
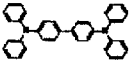
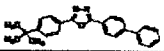
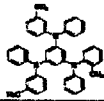
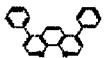
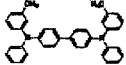

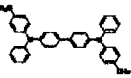
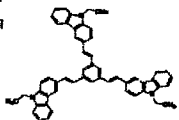
На рис 15.3. зображені можливі функціональні плівки та їх взаєморозміщення, що зазвичай використовуються в структурі OLED'у:

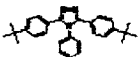
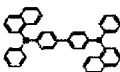

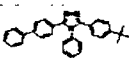

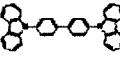

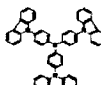

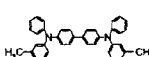
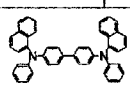
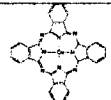
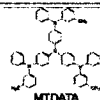
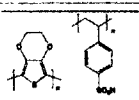

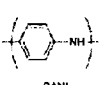
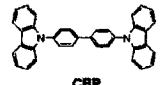
Світловипромінювальний матеріал EL – повинен ефективно випромінювати світло при електричному збудженні, тобто забезпечувати при цьому високі значення характеристик OLED – коефіцієнта

зовнішнього квантового виходу, яскравості, струмової ефективності тощо (табл. 15.2).

Дірково-інжекційні шари використовуються в структурі OLED для зниження енергетичного бар'єру між анодом та емісійним шаром. Існуюча різниця між енергетичним рівнем НОМО світловипромінювального матеріалу та роботою виходу анода призводить до зниження кількості інжекттованих дірок, які могли б узяти участь в електролюмінісценції.

Органічні матеріали для світловопромінювальних приладів

Електронно – транспортний шар		Дірково-транспортний шар			
2-(4-Біфеніліл)-1,3,4-оксадіазол,99% P8D [852-38-0] 		1,4-Біс (діфеніламіно) бензен,97% [14118-16-2] 		1,3,5-Тріс(діфеніламіно)-бензен,97% TDAB [126717-23-5] 	
257850-5G	5g	663271-1G	1g		
257850-25G	25g	663271-10G	10g		
2-(4-tert-Бутилфеніл)-5(4-біфеніліл)-1,3,4- оксадіазол, 99%		Тетра-N-фенілбензидін,97% TP8 [15546-43-7] 		663247-5G	5g
Бутил - P8D [15082-28-7] 				663247-10G	10g
B8378-5G B8378-100G		658812-5G	5g	1,3,5-Тріс[(3-метилфеніл)-феніламіно]бензен,97% [136143-23-4] 	
Батофенанеролін,97% Біфен [1662-01-7] 		N,N'-Біс(3-метилфеніл)- N,N'-діфенілбензидін TPD [65181-78-4] 		663239-1G	1g
133159-500MG 133159-1G		443263-1G	1g	663239-10G	10g
Батокупроїн,96% BCP [4733-39-5] 		N,N'-Діфеніл- N,N'-ди-р-толілбензен-1,4-діамін [138171-14-9] 		1,3,5-Тріс(2-(9-етилкабазил-3)етилен) бензен ТВСЕВ [846311-04-6] 	
140910-500MG	500mg	663263-1G	1g	661732-500MG	500mg
140910-1G	1g	663263-5G	5g		

Трис-(4-карбазол-9-іл-феніл)-амін 		N,N'-Di-[(нафтил)-N,N'-діфеніл]-1,1'-біфеніл)-4,4'-діамін,99% NPD [123847-85-8]		Купрум(II)фталоціанін, 99% CuPc [147-14-8] λ_{\max} : 678нм (CHCl ₂) λ_{\min} :404нм (плівка)	
685682-1G	1g				
Трис-(4-карбазол-9-іл-феніл)амін TAZ 		550696-500Mg		500mg	546674-1G
8-Гідроксикваїнолін алюміній салт,99,995% Alq3 λ_{\max} :259 нм λ_{\min} :512 нм [2085-33-8] 		4,4'-Біс(N-карбазол)-1,1'-біфеніл,97% C8P.DC8P [58328-31-7] 		Титаніл фталоціанін, 95% [26201-32-1] λ_{\max} :692 нм(хлоробензен) λ_{\min} : 392нм(плівка) 	
685720-1G		660124-1G		1g	404551-250MG
444561-1G		660124-5G		5g	404551-1G
444561-5G		Трис-(4-карбазол-9-іл-феніл)-амін,97% 		250mg	
					
Alq3 Алюміній трис(8-гідроксикваїнолін)		TPD N,N'-діфеніл-N,N'-біс(3-метилфеніл)(1,1'-біфеніл)-4,4'-діамін		NPB N,N'-діфеніл-N,N'-біс(1-нафтил)(1,1'-біфеніл)-4,4'-діамін	
					
CuPc Купрум Фталоціанін		4,4'-трис-N-3-метилфеніл-N-феніламіно трифенламін MTDATA		PEDOT PSS полі(3,4-етилен діоксид-2,4-тіофен)полістирен сульфонат	
					
Bphen		PANI		CBP	

Покращення інжекції дірок підвищує стабільність роботи OLED при нижчих напругах живлення. Для того, щоб матеріал дірково-інжекційних шарів ефективно виконував свої функції, значення енергії НОМО цього матеріалу має перебувати в діапазоні між роботою виходу анода та НОМО світловипромінювального матеріалу емісійного шару. Крім того, дірково-інжекційного шару матеріали повинні мати високу (порівняно з емісійними шарами) діркову провідність та рухливість, високу оптичну прозорість, наноструктуровану морфологію, бути технологічно сумісними з іншими компонентами OLED.

Серед додаткових плівок у структурі OLED можна назвати (табл. 15.2):

Дірково-транспортні шари використовують для перенесення дірок від аноду до емісійного шару. Матеріали для дірково-транспортних шарів повинні відповідати вимогам, морфологічної стабільної та технологічності – мати низький потенціал іонізації енергетичних рівнів та високу діркову рухливість.

Електронно-блокуючі шари використовують для перешкоджання проходженню електронів (які не брали участь у рекомбінації) з емісійного шару до анода. Матеріали для електронно-блокуючих шарів повинні мати нижче (порівняно з емісійними шарами) значення енергетичного рівня LUMO, не перешкоджаючи при цьому проходженню дірок до емісійного шару, та відповідати вимогам, які ставляться до всіх функціональних матеріалів OLED.

Електронно-інжекційні шари використовують для підвищення інжекції електронів, що дає змогу знизити робочу напругу та покращити стабільність OLED. Вони знижують інжекційний бар'єр на інтерфейс катод/емісійний шар. Електронно-інжекційні шари – це переважно тонкі плівки органічних матеріалів з рівнем LUMO між рівнем LUMO емісійного шару та рівнем Фермі катода. При цьому використання електронно-інжекційні шари забезпечує підвищення інжекції електронів з катода до рівня LUMO емісійного шару. Це призводить, крім зниження напруги включення та робочої напруги, до

збільшення максимально допустимого значення густини струму та, відповідно, збільшення яскравості свічення при ефективній роботі OLED.

Електронно-транспортні плівки забезпечують перенесення електронів від катода до емісійного шару.

Крім розглянутих плівкових функціональних матеріалів у структурі OLED, використовують додаткові *буферні шари*, що покращують інтерфейсні параметри (згладжують поверхню) між структурою OLED та металевим електродом, а також додаткові керуючі електроди між органічними плівками.

На сучасному етапі проводяться інтенсивні пошуки спеціальними методами синтезу нових матеріалів для OLED з метою підвищення яскравості, забезпечення стабільності роботи, зниження споживаної електричної потужності, створення принципово нових OLED тощо.

Параметри OLED переважно визначаються властивостями використаних матеріалів, структурою OLED, а також технологією створення як окремих функціональних шарів, так і пристрою загалом.

Розробка OLED починається з вибору структури та матеріалів, з яких буде формуватися структура загалом. Такий вибір матеріалів базується на аналізі їхніх основних параметрів, зокрема таких, як:

- фотофізичні – спектр поглинання та випромінювання, зовнішній квантовий вихід фотолюмінесценції, кінетичні параметри свічення.
- хімічні – хімічна реакційна здатність, розчинність.
- фізичні – температура силування, термостійкість.
- електрофізичні – рухливість носіїв заряду, електропровідність, енергетичні значення рівнів HOMO та LUMO.
- стабільність параметрів.

Залежно від кількості органічних функціональних шарів у структурі OLED розрізняють одно-, дво-, три- та мультишарові структури.

Одношарова структура OLED складається зі скляної підкладки з нанесеним на неї прозорим анодом, активної світловипромінювальної плівки

емісійного шару та напиленого зверху металевго катода (рис. 15.4. а). При прямому включенні пристрою з анода інjektуються в світловипромінювальну плівку дірки, а з катода – електрони (рис. 15.4. б) при цьому утворюються екситони та відбувається їх рекомбінація, що приводить до світловипромінювання (рис. 15.4. в).

Якщо полярність напруги змінюється, дірки рухаються до анода, а електрони в протилежний бік – до катода тому рекомбінація не відбувається. OLED не функціонує.

У багатьох випадках світловипромінювання в OLED структурі відбувається на межі розділу метал/органічний напівпровідник та органічний напівпровідник/органічний напівпровідник (рис. 15.4. в). На контакті метал/органічний матеріал потенціальний бар'єр для дірок ΔE_p та електронів ΔE_c визначається положенням енергетичних рівнів HOMO та LUMO щодо рівня Фермі електродів. Якщо припустити, що рівень вакууму вирівнюється, потенціальний бар'єр для дірок ΔE_p буде різницею між потенціалом іонізації I_p органічної плівки та роботою виходу анода φ_a , потенціальний бар'єр для електронів ΔE_c , відповідно, різницею між роботою виходу катода φ_c та значення спорідненості до електрона A_e органічного матеріалу (рис. 15.4. в):

$$\varphi_k = I_p - \varphi_m,$$

$$\varphi_c = \varphi_m - A_e.$$

Контакт гетеропереходу органічний напівпровідник/органічний напівпровідник, здебільшого, вирівнюється поблизу вакуумного рівня, що пояснюється слабкою взаємодією сил ван-дер-Ваальса між органічними матеріалами. Потенціальні бар'єри φ_h та φ_c оцінюються, як правило, за різницею I_p та A_e , відповідно, двох органічних матеріалів.

Згідно з енергетичною діаграмою, першим, найпростішим, але важливим критерієм відбору матеріалів для створення OLED структури є відповідність значень робіт виходу матеріалів електродів положенням HOMO та LUMO

органічного матеріалу. Функціональні матеріали потрібно підбирати так щоб енергетичний бар'єр між відповідними матеріалами був мінімальний. Анодні матеріали повинні мати велике значення роботи виходу, катодні матеріали, відповідно, мати малу роботу виходу.

Отже, для ефективної роботи пристрою (яскравості свічення тощо) необхідна збалансована інжекція носіїв заряду з електродів при низьких напругах. Для забезпечення цього енергетичні бар'єри між електродами та емісійним шаром (ΔE_p та ΔE_c) повинні бути мінімальними (рис. 15.4. в). Це ставить додаткові вимоги до вибору емісійного шару для одношарової структури.

Невідповідність емісійного шару вимогам призводить до функціонування одношарових OLED при вищих напругах живлення (порівняно з багатшаровими), що, своєю чергою, зумовлює низьку ефективність та швидку деградацію пристрою.

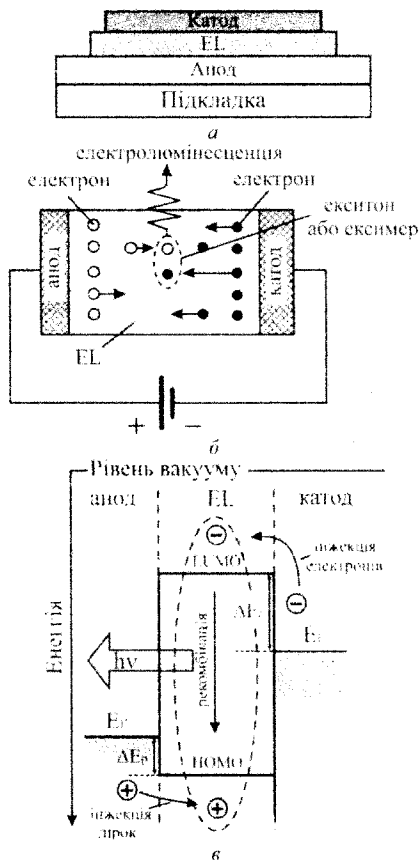


Рис. 15.4. Схематичне зображення одношарової структури OLED (а), його пряма включення (б) та рівноважна енергетична діаграма (в) зі схематичним зображенням процесу електролюмінесценції (EL-емісійний шар)

Ще одним істотним недоліком одношарової структури є проникнення атомів індію з боку анода та атомів металу з боку катода в органічний шар, які

формують центри гасіння люмінесценції (безвипромінювальні центри). Ці безвипромінювальні центри призводять до швидкої деградації структури, знижують люмінесценцію та збільшують напругу живлення

Використання додаткових функціональних матеріалів, які забезпечують більшу концентрацію носіїв заряду та їх збалансованість, дає змогу покращити характеристики OLED, підвищити його ефективність та знизити деградацію.

У двошаровій структурі OLED використовують додатковий шар, наприклад дірково-інжекційний, дірково-транспортний, електронно-інжекційний і електронно-транспортний (рис. 15.5 а та б).

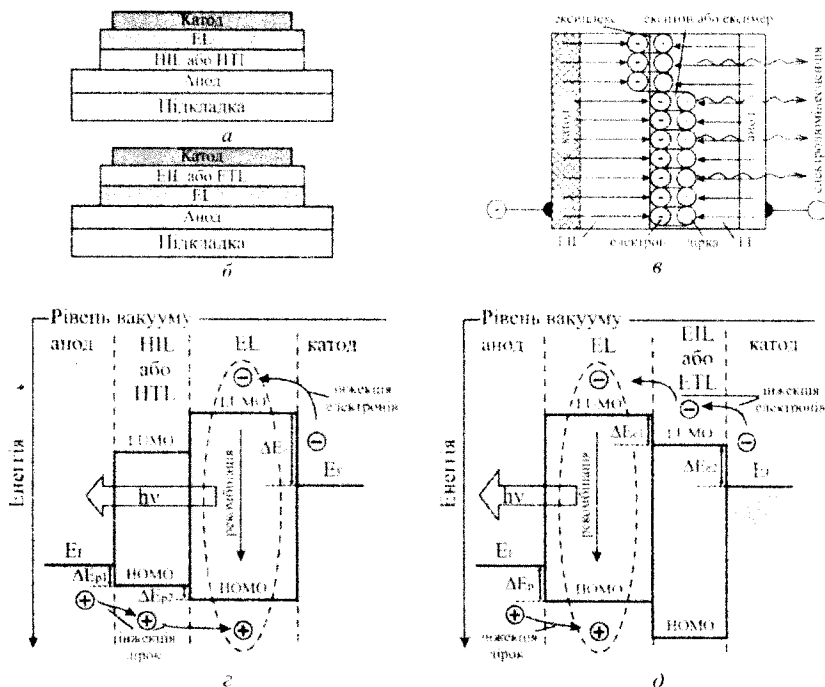


Рис. 15.5. Схематичне зображення двошарової структури OLED (а, б) його живлення (в) та енергетичні рівноважні діаграми (в, д) із зображенням процесу електролюмінесценції (HTL-дірково-інжекційний шар, HTL-дірково-транспортний шар, ETL-електронно-інжекційний шар, ETL-електронно-транспортний шар, EL-емісійний шар)

Зовнішня квантова ефективність визначається переважно ефективністю інжекції носіїв заряду та рекомбінацією, а також балансом кількості носіїв заряду електрон-дірка та залежить від електричних та оптичних властивостей структури пристрою.

$$\eta_{\text{вн}} = \chi_{\text{opt}} \beta \gamma \phi_{\text{фл}} \quad (15.3)$$

де χ_{opt} – оптичний фактор, який характеризує втрати світла органічного світлодіода, пов'язані з конструктивними особливостями структури; β – ефективність формування екситонів (синглетні та триплетні екситони формуються у співвідношенні 1:3 відповідно до спінової статистики); $\phi_{\text{фл}}$ – внутрішній квантовий вихід фотолюмінісценції матеріалу; γ – коефіцієнт, який враховує баланс носіїв заряду (електрон-дірка) всередині випромінювального шару, що визначається електричними властивостями пристрою. Відповідно до цього, ефективність флюоресценції обмежена до 25 %, а фосфоресценція теоретично може досягати 100%.

Квантовий вихід фотолюмінісценції $\phi_{\text{фл}}$ відображає ймовірність рекомбінації екситонів з випромінюванням світла та виражається:

$$\phi_{\text{фл}} = \frac{\text{кількість випромінюваних фотонів}}{\text{кількість генерованих екситонів}}$$

Величина інжекційного потенціального бар'єра та рухливість носіїв заряду впливають на величину параметра γ і здатні звести до мінімуму втрати електричної потужності.

Енергетична ефективність η_p (лм/Вт) визначається як відношення загального світлового потоку L_p (в люменах) до вхідної електричної потужності:

$$\eta_p = \frac{L_p}{I \cdot V} \quad (15.4)$$

Струмова ефективність η_c (кд/А) визначається як відношення сили світла (як правило, в перпендикулярному напрямку до підкладки) до величини струму

$$I \text{ через пристрій} \quad \eta_c = \frac{L}{J}$$

Типові характеристики OLED наведено на рис.15.8–15.11

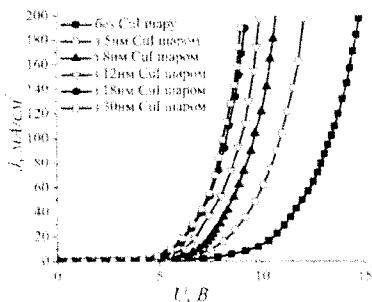


Рис.15.8. Вольт-амперні характеристики світловипромінювального пристрою на основі ITO/CuI/Alq₃/PEGDE/Al для різної товщини інжекційного шару йодиду міді

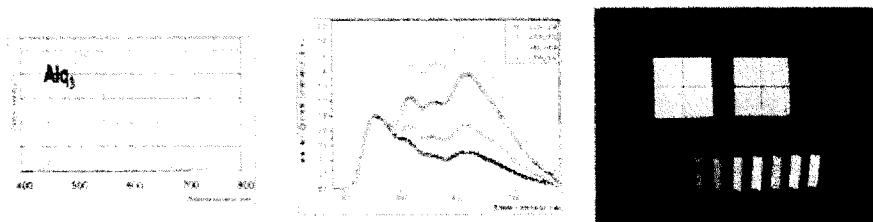


Рис.15.9. Спектри електролюмінесценції

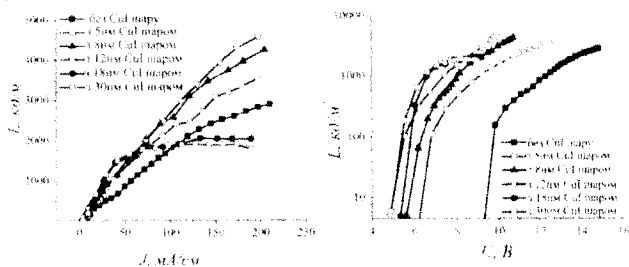


Рис.15.10. Яскравісні характеристики світловипромінювального пристрою на основі ITO/CuI/Alq₃/PEGDE/Al для різної товщини інжекційного шару йодиду міді

15.3. Органічні світлодіоди білого кольору свічення на основі структур з ексимерним та експлексним випромінюванням

Останнім часом багато уваги приділяється розробці органічних електролюмінесцентних діодів з випромінюванням білого світла (WOLED).

Один з методів отримання білого світіння (широкосмугового емісійного шару випромінювання) ґрунтується на змішуванні декількох кольорів, які випромінюються в результаті рекомбінації екситонів у різних функціональних плівках. Незважаючи на перспективність практичного застосування таких пристроїв, існуючі багат шарові WOLED характеризуються низькими світловипромінювальними параметрами та низькою надійністю порівняно з одноколірними світлодіодами. Для отримання високої ефективності WOLED вимагають високої напруги живлення.

Один із найпростіших, дешевих та технологічно концептуальних підходів до створення WOLED – це змішування молекулярного випромінювання (звичай синього) та ексиплексного чи електроплексного випромінювання (бімолекулярних збуджених комплексів), як правило, рожевого кольору. Однак отримати широку смугу червоного ексиплексного чи електроплексного випромінювання можна лише при високих значеннях прикладеної напруги (12–20 В), що призводить до підвищення температури світловипромінювальних пристроїв та, відповідно, зниження надійності їхнього функціонування. Існує новий підхід до створення WOLED, який полягає в змішуванні екситонного та ексиплексного випромінювання. Екситонне випромінювання генерується зіркоподібною похідною карбазолу, а ексиплексне – на межі розділу між плівкою зіркоподібного похідного карбазолу та відомого електронно-транспортного матеріалу *Alq3*.

Така структура WOLED ITO/THCA (рис.15.11) створена на основі періодичної плівки *Alq3*(10 нм)/*Ca*(140 нм)/*Al*(200 нм) (електролюмінісцентний пристрій) за допомогою методу вакуумного напилення.

Виготовлення цієї структури проводиться за такою технологічною послідовністю (рис.15.12). На підкладки з плівками ITO наноситься перша плівка THCA (рис. 15.12, а), а потім за допомогою спеціальної маски – плівка *Alq3* (рис. 15.12, б). Плівка *Alq3* наносилась таким чином, що вона не покривала

всю поверхню плівки ТНСА. Поверх такої структури формється електрод Ca/Al (рис. 15.12, в).

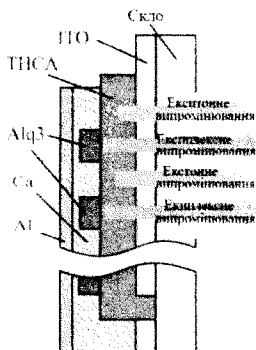


Рис. 15.11. Схематичне зображення ОСВС на основі ТНСА

Отже, в одному пристрої зі спільними електродами реалізовано дві структури: ІТО/ТНСА (24 нм)/ Ca (140 нм)/ Al (200 нм) та ІТО/ТНСА(24 нм)/ $Alq3$ (10 нм)/ Ca (140 нм)/ Al (200 нм).

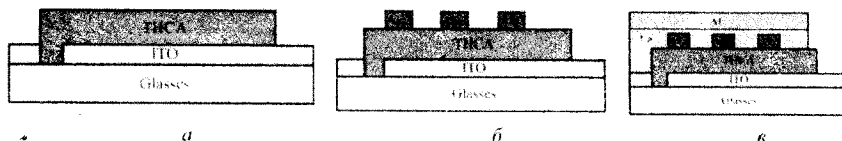


Рис. 15.12. Технологічна послідовність виготовлення ОСВС на основі ТНСА

Поєднання екситонного та ексиплексного випромінювання в органічних гетероструктурах дає змогу отримати електролюмінісентне світіння білого кольору. Такий WOLED є поєднанням ділянок синього (екситонного) та рожевого (ексиплексного) випромінювання в одній структурі. По суті, WOLED – це паралельне з'єднання багатьох дискретних синіх та оранжевих світлодіодів. У таких пристроях при низьких напругах живлення переважно спостерігається екситонна рекомбінація, а при високих – ексиплексна чи електроплексна рекомбінація. Отже, випромінювання білого кольору можна отримати при високих напругах живлення.

На рис. 15.13 зображено спектри ЕЛ WOLED на основі THCA при різних напругах живлення, з яких видно, що форма спектрів та інтенсивність максимумів залежать від величини прикладеної напруги.

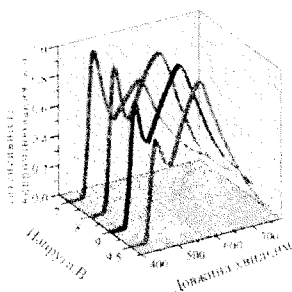


Рис. 15.13. Спектри електролюмінесценції WOLED на основі THCA при різних напругах живлення.

Відносна інтенсивність високоенергетичного максимуму зменшується зі збільшенням напруги живлення. У діапазоні прикладеної напруги 7...8 В координати ЕЛ змінюються від 0,36, 0,38 до 0,37, 0,41 (рис.15.14). Подальше збільшення напруги призводить до переважання оранжевого випромінювання (колірна координата CIE становить при цьому 0,40, 0,43).

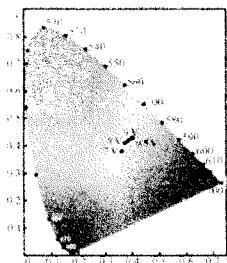


Рис. 15.14. Колірна діаграма CIE з координатами спектра ЕЛ WOLED на основі THCA

Яскравість структур з координатами CIE (0,36, 0,38), які дуже близькі до природного білого випромінювання (точці 0,33, 0,33), становить 300 кд/м^2 при 7 В (рис. 15.15), при струмовій ефективності $2,2 \text{ кд/А}$. Покращення яскравості та

спектральних характеристик, можна досягти, вводячи в структуру додаткову електронно-транспортну плівку.

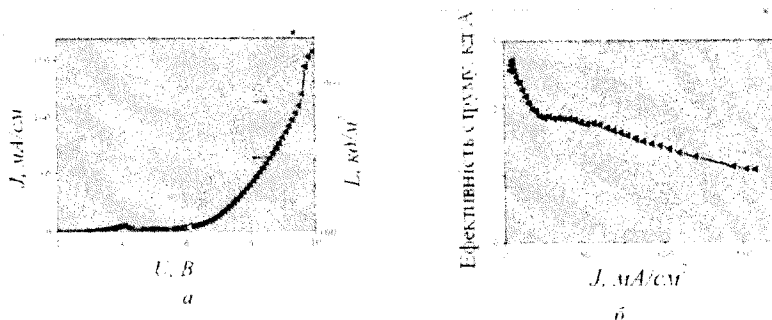


Рис 15.15. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики (а) та струмова ефективність (б) WOLED на основі THCA

На вольт-амперній кривій (рис. 15.15) цього пристрою спостерігається негативний диференційний опір в діапазоні при появі синього випромінювання.

Основні причини деградації OLED. Зараз основним обмежуючим фактором практичного використання OLED є їхня низька стабільність та короткий час функціонування за рахунок деградаційних процесів, що вимагає їх герметизації.

Якщо розглядати деградаційні процеси, то вони переважно пов'язані з дією зовнішніх чинників (кисню, вологи, хімічних реакцій на електродах, виділення джоулевого тепла, дифузії атомів кисню з ITO та атомів з металічного катоду тощо) прокласифікованих на рис.15.16.

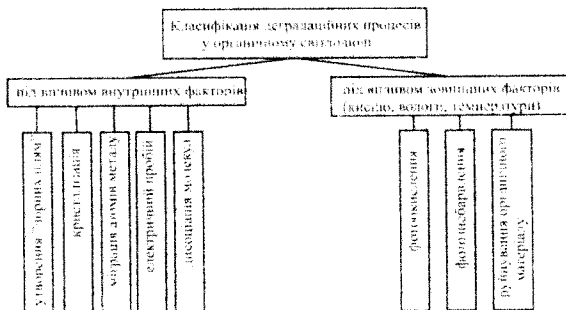


Рис 15.16. Класифікація деградаційних процесів в OLED структурах

Під їхньою дією відбуваються такі процеси: кристалізація плівок органічних напівпровідників, утворення «чорних плям», розшарування металевого катода, що призводить до підвищення порогової напруги та зменшення струмової ефективності.

Відомо, що кристалізація органічного матеріалу відбувається при кімнатній температурі та прискорюється з її підвищенням. Дослідження показали, що інтенсивність та ефективність люмінесценції до температури склування T_g слабо залежать від температури, а вище від неї відбувається процес кристалізації та спостерігається різке падіння ефективності світловипромінювання. Для уникнення перекристалізації використовують матеріали з високою температурою плавлення та склування або матеріали з непланарною молекулярною структурою, які запобігають цьому процесу.

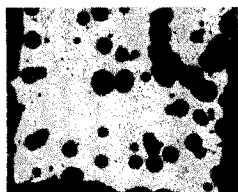


Рис 15.17 Витикнення «чорних плям» у структурі органічного світлодіода

Процеси формування безвипромінювальних «чорних плям» (рис. 15.17) та розшарування металу (рис.15.18) відбуваються під впливом кисню та вологи через електрохімічні реакції на межі метал/органічний матеріал. Крім цього, їх ріст збільшується під впливом електричного поля.

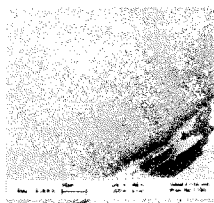
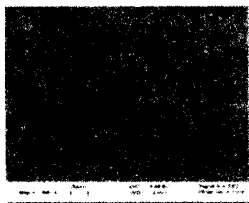


Рис. 15.18 Розшарування алюмінієвого катода світловипромінювальної структури.

Процеси фотоокислення і фотознебарвлення під впливом електричного поля та внутрішня дифузія молекул органічних шарів також призводять до деградації матеріалу.

Виявлено, що деградаційні процеси Alq_3 переважно пов'язані з утворенням нестабільних катіонів Alq_3 при струмопроходженні дірок, які відіграють роль центрів гасіння електролюмінесценції. Тому забезпечення максимального балансу носіїв заряду і зниження струмів в структурах на його основі буде сприяти зниженню деградації Alq_3 . Як і інші органічні напівпровідники, Alq_3 є нестабільний при впливі атмосферних чинників. Взаємодія молекул кисню та води з Alq_3 знижує ефективність світловипромінювання. Також плівки Alq_3 кристалізуються в процесі функціонування при підвищених температурах. Спад інтенсивності фотолюмінесценції плівок Alq_3 (рис. 15.19) з часом свідчить про процеси деградації в них.

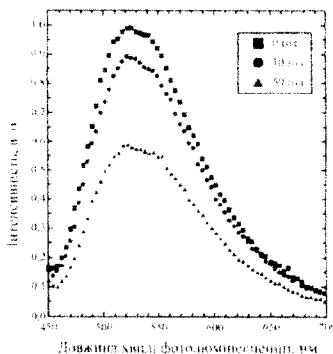


Рис. 15.19. Залежність зміни інтенсивності фотолюмінесценції при різних тривалостях роботи OLED структури

Під час роботи при підвищених температурах плівки Alq_3 кристалізуються. Це явище можна пригальмувати введенням дірково-транспортних шарів в OLED структури з Alq_3 .

Дифузія атомів і катода, зокрема алюмінію, також призводить до деградації світловипромінювальної структури. На рис. 15.20, а схематично зображено процес дифузії атомів алюмінію в світловипромінювальну плівку. Для зниження процесу окислення та проникнення атомів алюмінію в активну

область структури (рис.15.20, б) використовують тонкий підкатодний шар PEGDE.

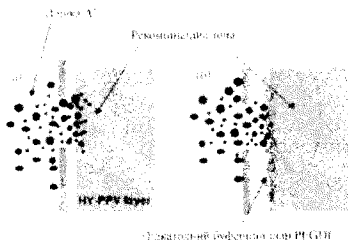


Рис.15.20. Процес дифузії атомів алюмінію в органічну плівку після нанесення у вакуумі (а), а також втиль підкатодного буферного шару на інтерфейс між катодом та органічним шаром (б)

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 15

1. Базова структура OLED та її основні параметри.
2. Фізичні процеси люмінесценції.
3. Вплив електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів на люмінесценції.
4. Енергетична діаграма системи анод-органічний напівпровідник-катод.
5. Базові світловипромінювальні матеріали та їх основні параметри.
6. Дірково-інжекційні шари, їх роль, параметри в структурі OLED.
7. Дірково-транспортні шари, їх роль, параметри в структурі OLED.
8. Електронно-інжекційні шари, їх роль, параметри в структурі OLED.
9. Електронно-транспортні шари, їх роль, параметри в структурі OLED.
10. Схематичне зображення одношарових структур OLED. Принцип функціонування.
11. Схематичне зображення двошарової структури OLED. Принцип функціонування.
12. Схематичне зображення трьохшарової структури OLED. Принцип функціонування.
13. Як проводиться оцінка ефективності світловипромінювання?

14. Квантовий вихід фотолюмінесценції. Як він визначається?
15. Визначення енергетичної та струменевої ефективності OLED.
16. Структура, конструкція органічного світловипромінювального OLED білого кольору.
17. Деградація структури OLED в процесі функціонування.
18. Типова вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристика OLED.
19. Базовий технологічний процес OLED.
20. Основні матеріали та технологія створення електропровідних прозорих електродів для OLED.
21. Методи збудження люмінофора.
22. Ексімерне та ексіплексне випромінювання BOLED.

Розділ 16. ОРГАНІЧНІ СОНЯЧНІ ФОТОЕЛЕМЕНТИ

Одним з актуальних напрямків сучасної науки та техніки є сонячна енергетика – альтернативне джерело енергії. Серед різних способів перетворення енергії Сонця –термодинамічних (теплових), фотоелектричних, хімічних – використання фотоелементів має ряд переваг, а саме: а) пряме перетворення енергії випромінювання в електричну енергію; б) різноманітність елементної бази для створення сонячних фотоелементів (СФЕ); в) відпрацьовані технології та можливість створення модульних систем різної потужності; г) можливість використання концентрованого (до 1–2 тисяч разів) сонячного випромінювання тощо. Відносні недоліки фотоелементів пов'язані з високою токсичністю при виробництві матеріалів для фотоелементів («сонячного» кремнію, кадмію, миш'яку, селену, телуру та ін.) і високою собівартістю СФЕ та батарей на їх основі. Для подолання цих недоліків розробляються нові напівпровідникові, зокрема, органічні матеріали, нові конструкції СФЕ на основі гетеропереходів та сучасні технології їх виготовлення. Увага до органічних матеріалів в електроніці викликаний рядом їхніх переваг. Створення тонких плівок з органічних матеріалів реалізується низькотемпературними режимами осадження, що зберігають молекулярний склад матеріалу після наплення. Використання органіки допускає створення пристроїв великої площі, зокрема на гнучких підкладках, що робить їх стійкими до механічних ушкоджень, а згинання не порушує роботи пристроїв на їх основі.

Дослідження сонячних елементів на основі органічних матеріалів проводяться протягом останніх десятиліть, результатом чого за останнє десятиліття стало підвищення коефіцієнта корисної дії (ККД) органічних сонячних елементів. І хоча їхній ККД досяг значення 11 %, він залишається низьким порівняно з фотовольтаїчними елементами неорганічної електроніки. Тому пошуки нових матеріалів та конфігурацій пристроїв, які б забезпечували

високе значення ККД органічного сонячного фотоелемента, є основною проблемою сучасної фотоелектроніки.

16.1. Фотоелектричні методи перетворення сонячної енергії

Під час опромінення світлом фоточутливого матеріалу відбувається перерозподіл електронів та дірок на відповідних електродах фотоелемента. Наприклад, у неорганічних напівпровідниках фотоелементах розділення зарядів здійснюється за допомогою *p-n* або гетеропереходу. Без опромінення напівпровідникового фотоелемента його вольт-амперна характеристика (ВАХ) має вигляд типовий для діода (рис. 16.1, а), тоді як після опромінення набуває вигляду, зображеного на рис. 16.1, б.

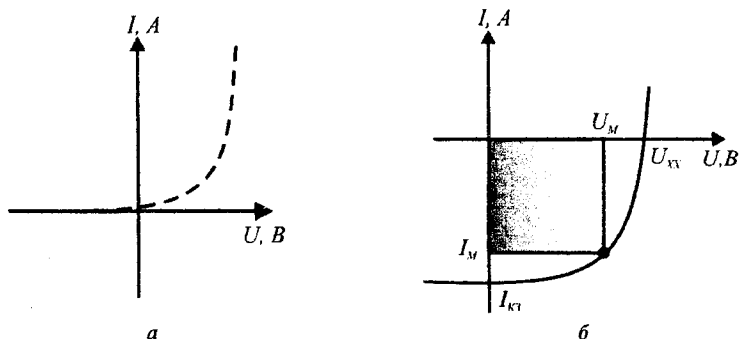


Рис. 16.1. Типові вольт-амперні характеристики фотоелемента в темряві (а) та під дією світла (б) (точка на рисунку (б) показує максимальну ефективність перетворення потужності $P_M = I_M U_M$)

Максимальна електрична потужність фотоелемента в розрахунку на одиницю його площі визначається трьома основними параметрами, які визначаються з ВАХ фотоелемента: напругою холостого ходу (U_{KK}), струмом короткого замикання (I_{KT}) і фактором заповнення (FF) (рис. 16.1).

Напруга холостого ходу (U_{KK}) – це максимально можлива напруга сонячного фотовольтаїчного елемента за відсутності зовнішнього навантаження.

Струм короткого замикання (I_{K3}) – це струм, який тече через сонячний фотоелемент під дією сонячного випромінювання за відсутності зовнішнього опору (коли електроди закорочені). Струм короткого замикання є максимальним струмом, який може виробляти пристрій. Під зовнішнім навантаженням струм пристрою завжди буде менший, ніж I_{K3} .

Точка максимальної потужності P_M – точка ($I_M V_M$) на ВАХ де досягається максимальна потужність. Потужність є добутком струму та напруги ($P=I \cdot U$) і показана на рисунку як площа прямокутника, утвореного між точкою на кривій та осями. Точка максимальної потужності є точка на ВАХ, при якій площа прямокутника є найбільшою.

Крім вищеописаних параметрів, важливими для характеристики сонячного фотоелемента є фактор заповнення, ефективність перетворення потужності та квантова ефективність.

Фактор заповнення (FF) – відношення фактичної максимальної вихідної потужності сонячного фотоелементу до його теоретичної вихідної потужності. Це є ключова величина досліджень роботи сонячних фотоелементів. Формула для розрахунку фактора заповнення має такий вигляд:

$$FF = \frac{I_M U_M}{I_{K3} U_{XX}}$$

Ефективність перетворення потужності (η) – відношення вихідної потужності до вхідної. Іншими словами, η визначає кількість виробленої енергії сонячним фотоелементом відносно потужності від сонячного випромінювання (P_{BX}). Формула для визначення ефективності перетворення потужності має такий вигляд:

$$\eta = \frac{I_M U_M}{P_{BX}} = \frac{I_{K3} U_{XX} FF}{P_{BX}}$$

де P_{BX} – потужність сонячного випромінювання що падає на поверхню сонячного елемента.

Квантова ефективність – це ефективність приладу як функція від енергії чи довжини хвилі падаючого випромінювання і є кількісною мірою світлової чутливості.

Зараз зростає інтерес до органічних матеріалів для створення нових типів сонячних фотоелементів. Стимулом для дослідників є унікальний орієнтир - природні фотосинтетичні органічні системи в рослинах і бактеріях, які чудово справляються з задачею перетворення сонячної енергії. Зелений листок – справжня мініфабрика вироблення енергії з сонячного випромінювання, де хлоропласти забезпечують ККД до 8–9%. Тому є надія створення їхніх штучних аналогів на основі органічних і гібридних (поєднання органічних та неорганічних) матеріалів. Аналіз зміни ККД різних типів сонячних фотоелементів з моменту їх появи, а також екстраполяцію отриманих залежностей до 2050 року, приведено на рис. 16.2.

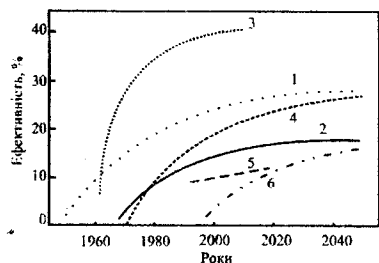


Рис. 16.2. Зміна ефективності різних типів напівпровідникових перетворювачів сонячної енергії: 1 – кристалічний Si; 2 – аморфний Si; 3 – $A^{III}B^V$ сонячні фотоелементи; 4 – сонячні фотоелементи CdInSe; 5 – комірки Гречеля; 6 – органічні сонячні фотоелементи.

З рис. 16.2 видно, що найбільші значення ККД сонячних фотоелементів були досягнуті для систем на основі $A^{III}B^V$, тоді як для решти напівпровідників ККД на сьогодні не перевищує 20–25%. Порівняно з наведеними цифрами, можливості сонячних фотоелементів на основі органічних і гібридних напівпровідникових матеріалів дещо скромніші (~5–10%). Проте не слід забувати, що активна робота над ними ведеться не більше 15 років, а їхня собівартість може бути значно нижчою від собівартості вискоефективних фотоелементів на основі неорганічних матеріалів. Саме тому спостерігається така велика увага до цього напрямку в цілому світі.

16.2. Фоточутливість органічних напівпровідників

Явище фотопровідності спостерігається в органічних напівпровідниках з низькою електропровідністю, в яких поглинання світла викликає збудження молекул, які можуть мігрувати по кристалу у вигляді екситонів. Утворення носіїв струму під дією світла пов'язано з розпадом екситонів на поверхні кристалу, дефектами його структури, домішками, взаємодією екситонів один з одним, а також з автоіонізацією збуджених молекул. В органічних напівпровідниках рухливість носіїв струму, як правило, низька, крім того поряд із зонним механізмом електропровідності здійснюється стрибковий механізм.

Поглинання світла в органічних напівпровідниках характеризується показником поглинання α , який чисельно дорівнює значенню зворотної відстані від поверхні напівпровідника, на якій початкова потужність падаючого випромінювання $P_{пад}$ ослабляється в e разів:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{P(x)}{P_{пад}}$$

де $P(x)$ – потужність випромінювання на глибині x від поверхні кристала. Залежність коефіцієнта поглинання α від довжини хвилі падаючого випромінювання λ називають *спектром поглинання*. Типовий спектр поглинання показаний на рис.16.2, де ділянка 1 відповідає власному поглинанню. Енергія що поглинається на ділянці 1, витрачається на розрив валентного зв'язку і перехід електрона з валентної зони напівпровідника в зону провідності. Цей процес є оберненим до міжзонної рекомбінації. Для перенесення електрона з валентної зони в зону провідності необхідно, щоб енергія поглинутого фотона E_{ph} перевищувала ширину забороненої зони напівпровідника E_g

$$E_{ph} = h\nu \geq E_g,$$

де $h=6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка, ν – частота електромагнітних коливань падаючого світла.

Іншими словами, частота збуджуючого фотона повинна перевищувати так звану *червону межу фотоефекту*, коли його енергія дорівнює ширині забороненої зони. Зі зменшенням довжини хвилі випромінювання в області можуть спостерігатися непрямі переходи, коли в поглинанні беруть участь фотони і екситони, яким для іонізації потрібна менша енергія фотона.

Оскільки енергія іонізації атомів домішки $\delta E_d \ll E_g$, то спектр домішкового поглинання зміщений в інфрачервону область. Електрони атомів домішки можуть перебувати в основному та збуджених станах, тому в спектрі поглинання маємо декілька ділянок домішкового поглинання.

Поглинання екситона відповідає такому поглинанню енергії фотона, коли електрон у валентній зоні не відривається від атома, а переходить у збуджений стан, утворюючи з діркою електричний диполь – *екситон*. Спектр його поглинання складається з вузьких ліній. При ґратковому поглинанні кванти світла генерують фонони та збільшують теплову енергію напівпровідника. Можливе також поглинання випромінювання вільними носіями заряду, пов'язане з їх переходами на інші енергетичні рівні всередині зони. Спектр поглинання при цьому практично неперервний через незначну величину щілин між рівнями зони.

Вивчення спектральної залежності фотопровідності показало, що в дуже тонких шарах або в монокристалі максимальні значення фотоструму збігаються з максимумами в спектрах поглинання. Проте для звичайних полікристалічних об'єктів в області максимуму поглинання спостерігається мінімум фотоструму. Це пояснюють тим, що інтенсивне утворення носіїв фотоструму під дією світла, яке поглинається в об'ємі речовини, може не викликати зростання фотоструму через інтенсивну рекомбінацію цих носіїв на поверхні внаслідок освітлення.

Генерація нових носіїв заряду при опроміненні напівпровідника призводить до зміни його електропровідності – *фоторезистивний ефект*.

Загальна провідність напівпровідника в цьому разі може бути задана формулою

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ph}$$

де $\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)$ – власна темнова провідність напівпровідника, σ_{ph} – фотопровідність напівпровідника, μ_p і μ_n – рухливість дірок та електронів, n_0 і p_0 – рівноважні концентрації електронів та дірок, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – елементарний електричний заряд.

Численні дослідження показали, що спектри фотопровідності здебільшого мають велику схожість зі спектрами поглинання. Наприклад, на товстих шарах спостерігається зменшення фотоелектричної чутливості в максимумі поглинання: для появи фотопровідності необхідна наявність розвиненої поверхні. Носії заряду, очевидно, утворюються на поверхні фоточутливого матеріалу, куди дифундує екситон.

Фотогенерація носіїв заряду в органічних напівпровідниках. Існують різні механізми фотогенерації носіїв заряду. Їх можна розділити на дві групи: 1) коли для генерації одного носія достатньо одного кванта світла, і 2) коли необхідно декілька квантів.

У першому випадку збудження переводить електрон із валентної зони у зону провідності і призводить до утворення електронно-діркової пари; відбуваються спонтанна іонізація екситона, термічна іонізація екситона, іонізація екситона зовнішнім полем, зіткнення екситона з центром дисоціації; звільнення захопленого пасткою носія заряду фотоном чи екситоном. У другому випадку під час двоквантового поглинання відбуваються взаємодія фотона та екситона; зіткнення двох екситонів.

Ефективність поглинання світла оцінюється квантовим виходом напівпровідника η_{ph} і задається співвідношенням

$$\eta_{ph} = \frac{\Delta n + \Delta p}{N_{погл}}$$

де Δn і Δp – кількість надлишкових носіїв, що виникають в напівпровіднику при поглинанні світла, $N_{\text{погл}}$ – кількість поглинутих фотонів.

В ідеальному випадку $\eta_{\text{ph}} \approx 1$ тобто поглинутий фотон генерує одну електронно-діркову пару.

У більшості органічних твердих тіл квантовий вихід η дуже малий, оскільки існує багато інших способів релаксації збудженого стану. В загальному випадку вираз для η містить у явному вигляді константу швидкості для пересікання термів триплетного стану (k_T) і константу швидкості для безвипромінювальних переходів нульового порядку (k_n). Припускається, що інші процеси гасіння характеризуються кінетикою першого порядку (з константою швидкості k_Q). Концентрація відповідних центрів гасіння рівна $[Q]$. Якщо k_c – константа швидкості генерації вільних носіїв, то

$$\eta = \frac{k_c}{(k_c + k_n + k_T + k_Q[Q])}$$

Коефіцієнт підсилення ξ визначається як відношення кількості носіїв, що пройшли через зовнішній контур, до кількості фотонів, поглинутих напівпровідником за той самий проміжок часу. Величина ξ може бути на декілька порядків нижча від квантового виходу через локалізацію носіїв на пастках в об'ємі матеріалу.

Оскільки органічні напівпровідники мають низьку діелектричну проникність, то необхідна для розділення вихідної пари іонів енергія може перевищувати енергію, необхідну для електронного збудження однієї молекули.

Щоб визначити залежність ймовірності генерації носіїв заряду від енергії, використовують наближення Онзагера. Вважається, що процес проходить у декілька стадій. Спочатку молекула поглинає фотон, і до початку всіх процесів релаксації зі збудженого стану вивільняється носій з деякою кінетичною енергією.

Кінетична енергія носія значною мірою залежить від довжини хвилі падаючого фотона, оскільки його надлишкова енергія пов'язана з енергією падаючого фотона. Цю енергію носій втрачає під час зіткнення з навколишніми атомами. Між зарядом носія та протилежно зарядженим іоном, що перебуває на відстані r_0 , існує кулонівська взаємодія, потенціальна енергія якої

$$E = -qq' / \chi r_0,$$

де χ – діелектрична проникність.

Вільний носій може або віддалитись від іона протилежного знаку за рахунок дифузії, або рекомбінувати з ним. Вільний носій заряду утворюється якщо теплова енергія kT перевищує енергію кулонівської взаємодії. Отже, r_0 - довжина термалізації визначається співвідношенням:

$$r_0 \geq -qq' / \chi kT.$$

Квантовий вихід генерації вільних носіїв у багатьох органічних речовинах визначається рекомбінацією вільних носіїв з їх іонами протилежного знака (парна рекомбінація). Взаємодії між зарядами різного знаку істотні на великих відстанях, а їхня роль зростає за рахунок низьких величин діелектричної проникності органічних матеріалів. Вплив парної рекомбінації носіїв падає у разі прикладання до органічного матеріалу зовнішнього електричного поля.

Однак деякі органічні матеріали (наприклад, фталоціаніни) мають дуже низьку залежність квантового виходу від довжини хвилі збуджуючого випромінювання. В таких матеріалах практично вся надлишкова енергія збудження переходить у тепло і тільки невелика її частина йде на генерацію вільних носіїв.

Істотним визначальним фактором фотоелектричної чутливості речовини є потенціальні бар'єри на межах між макромолекулами. У зв'язку з цим росте роль випадкових зв'язків, що зумовлюють зшивання макромолекул. У толуолах і поліацетиленідах виявлене явище спектральної сенсibiliзації фотоелектру

барвниками, такими, як метиленовий блакитний, хлорофіл, фталоціаніни, родамін тощо. Подібно до барвників поводить себе йод, сліди якого можуть збільшувати фотопровідність. При сенсibilізації фотоефекту органічних напівпровідників спостерігаються закономірності, властиві неорганічним напівпровідникам.

16.3. Фізика функціонування органічних сонячних фотоелементів

Можливим варіантом розділення фотоносіїв заряду в об'ємі органічних матеріалів є наявність потенціального бар'єру між органічним матеріалом і металевим електродом. Традиційно органічні шари розміщують між двома металевими електродами з різними роботами виходу (рис. 16.3). Генеровані носії заряду розділяються на потенціальному бар'єрі і пара електрон-дірка рухається до протилежних електродів: електрони до електрода з нижчою роботою виходу, а дірки – до електрода з більшою роботою виходу (рис. 16.4).

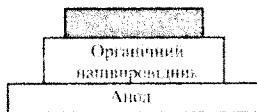


Рис. 16.3. Структура органічного фотоелемента

При цьому екситони повинні залишатися незмінними доволі довго, щоб досягти електрода та дисоціювати. Призвести до утворення струму зможуть тільки ті екситони, які досягають електрода.

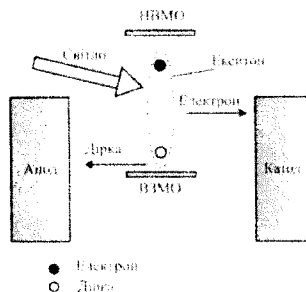


Рис. 16.4. Принцип роботи органічного сонячного елемента. НВМО – нижча вакантна молекулярна орбіталь. ВЗМО – вища зайнята молекулярна орбіталь

Важливим параметром при перетворенні енергії органічними сонячними елементами є довжина дифузії екситонів, яка характеризує віддаль, на яку можуть дифундувати інжектовані носії заряду впродовж часу життя. Більшій дифузійній довжині відповідає більша ймовірність того, що екситон досягає межі розділу донор/акцептор, що підвищує утворення електронів і дірок.

Один з підходів до вирішення проблеми короткої довжини дифузії носіїв заряду та збільшення ефективності їх розділення – це використання гетероструктури – контакту двох шарів різних органічних матеріалів з різною електронною спорідненістю (рис.16.5).

Використання гетероструктури забезпечує:

- збільшення генерації носіїв заряду. Використовуються матеріали з поглинанням у різних спектральних діапазонах;
- збільшення розділення носіїв заряду. В гетероструктурі межа розділення генерованих носіїв заряду знаходиться в об'ємі структури, що збільшує кількість розділених пар електрон-дірка;
- зменшення рекомбінації носіїв заряду. Дірки, рухаючись через один матеріал, а електрони через інший, зменшують ймовірність рекомбінації, а генеровані екситони сприяють збільшенню фотоструму.

Крім того, характерною особливістю органічних напівпровідників є низька ефективність генерації вільних зарядів при поглинанні кванта світла, оскільки нижніми збудженими електронними станами в органічних напівпровідниках є екситони. Тому для генерації вільних зарядів необхідна додаткова енергія на дисоціацію екситонів E_b (енергія зв'язку), яка міститься в діапазоні 0,2...1 eВ для різних органічних напівпровідників. Використання гетеропереходів може призвести до ефективної генерації зарядів за рахунок дисоціації екситонів на межі двох органічних напівпровідників, які виконують функції донора та акцептора (рис. 16.5).

Якщо екситон збуджується в донорному напівпровіднику і різниця енергій нижчих вакантних молекулярних орбіталей (НВМО) донора і акцептора

перевищує енергію зв'язку екситону ($E_g(\text{HВМО}) - E_e(\text{HВМО}) > E_e$), то він з високою ймовірністю буде дисоціювати на вільні заряди e^- і h^+ , внаслідок чого електрон e^- виявиться на донорі, а дірка h^+ – на акцепторі. Далі розділені заряди повинні рухатись до відповідних електродів (рис. 16.6).

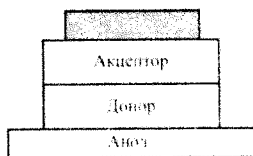


Рис. 16.5 Структура сонячного фотоелемента на основі гетеропереходу

Використовуючи цей принцип планарного гетеропереходу, Танг у 1986 р. продемонстрував двошаровий органічний фотоелемент на основі фталоціаніну та похідної перилену з ККД близько 1%. Зазначимо, що напруга холостого ходу $U_{\text{вх}}$ органічного сонячного фотоелемента залежить від різниці енергетичних рівнів $E_g(\text{HВМО}) - E_e(\text{ВЗМО})$ і не може перевищувати її:

$$eU_{\text{вх}} \leq E_g(\text{HВМО}) - E_e(\text{ВЗМО}).$$

де e – заряд електрона. Тому сильна нерівність $E_g(\text{HВМО}) - E_e(\text{HВМО}) > E_e$ приведе до відповідного зменшення $U_{\text{вх}}$.

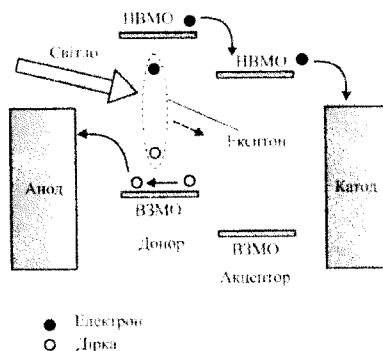


Рис. 16.6. Принцип роботи фотоелемента на основі гетеропереходу

Водночас характерна відстань, яку проходять екситони за час їхнього життя, тобто довжина дифузії, в органічних плівках зазвичай порядку 10 нм. В

результаті контакту донор-акцептор досягають тільки екситони, збуджені безпосередньо біля нього. Відповідно, вклад у фотострум можуть дати тільки фотони, поглинуті на характерній довжині дифузії екситонів поблизу площини гетеропереходу. На рис. 16.6 позначений пунктиром екситон, фотозбуджений у базі донора, дифундує до межі донор-акцептор (штрихова стрілка) та дисоціює там на пару електрон-дірка. Враховуючи, що характерна довжина поглинання в органічних матеріалах ~ 100 нм, видно, що в двошарових фотоелементах тільки незначна частина (менше 10%) поглинутих фотонів може дати внесок у фотострум.

За допомогою концепції *об'ємного гетеропереходу* можна подолати обмеження на ККД органічних сонячних фотоелементів, пов'язане з малою довжиною дифузії екситонів. Схема об'ємного гетеропереходу показана на рис. 16.7 *а*, а його впорядкованого варіанту – на рис. 16.7 *б*. Ідея об'ємного гетеропереходу полягає в поширенні межі донор-акцептор по всьому об'єму робочого шару так, щоб екситон, збуджений у будь-якій точці об'єму гетеропереходу, міг досягти межі розділу напівпровідників і дисоціювати на вільні заряди. При цьому електрони повинні мати можливість рухатися в шарі акцептора до катода фотоелемента, а дірки – в шарі донора до анода. Як видно з рис. 16.7, лише в упорядкованому гетеропереході (рис. 16.7 *б*) всі генеровані заряди можуть досягти електродів, тоді як у невпорядкованому гетеропереході (рис. 16.7 *а*) значна кількість зарядів може виявитися ізольованою від відповідних електродів, тобто не всі дірки (електрони) можуть досягти анода (катода).



Рис. 16.7. Об'ємний гетероперехід (*а*) і впорядкований об'ємний гетероперехід (*б*)

На практиці об'ємний гетероперехід можна реалізувати, змішуючи матеріали донора і акцептора. В оптимальному об'ємному гетеропереході досягають характерного розміру розділення фаз донора і акцептора, що приблизно дорівнює довжині дифузії екситонів (~10 нм). При цьому більша частина екситонів, збуджених в об'ємі робочого шару, встигає протягом часу свого життя досягти межі донор-акцептор. Потім електрони (дірки) у шарі акцептора (донора) рухаються по відповідних перколяційних шляхах до катода (анода) фотоелемента. Матеріали органічних сонячних фотоелементів повинні мати достатню рухливість зарядів, щоб генеровані носії заряду досягали електродів до рекомбінації. Вважають, що необхідна величина рухливості зарядів має перевищувати 10^{-3} — 10^{-4} см²/Вс, причому електронна рухливість матеріалу акцептора та діркова рухливість донора мають бути близькими. У разі різкої їх відмінності в робочому шарі фотоелемента нагромаджуватиметься просторовий заряд, що обмежить ефективність накопичення носіїв заряду на електродах.

Для ефективного збору фотоіндукованих зарядів рівні Фермі електродів сонячних фотоелементів мають узгоджуватися з транспортними енергетичними рівнями дірок і електронів так, щоб катод (анод) утворював омичний контакт з матеріалом акцептора (донора). У простому випадку рівень Фермі електрода, що збирає дірки (анода), повинен збігатися із ВЗМО матеріалу донора, а рівень Фермі електрода, що збирає електрони (катода), — із НВМО акцептора. Здебільшого омичний контакт утворюється при різниці рівня Фермі та енергії відповідної граничної орбіталі нижчої від 0,3 еВ. Отже, для ефективної роботи органічного сонячного фотоелемента необхідні: сильне поглинання світла робочим шаром, оптимальна різниця енергетичних рівнів НВМО (ВЗМО) донора і акцептора, достатня рухливість електронів (дірок) у фазі акцептора (донора) та омичні контакти акцептора (донора) з катодом (анодом).

Серед органічних сонячних фотоелементів розрізняють полімерні, полімерно-фулеренові, молекулярні та гібридні СФЕ. До цього часу

724

найуспішнішим з них є полімерно-фулеренові СФЕ, які містять суміші полімерів в якості донорного матеріалу та похідні фулерену в якості акцепторного матеріалу.

Для покращення параметрів СФЕ використовують як структурні, так і технологічні методи, зокрема, використання додаткових тонких шарів між активним шаром та електродами, застосування різних методів змішування матеріалів, відпал плівки і готових структур, контроль морфології активного шару тощо. З погляду хімії робота щодо підвищення ефективності СФЕ зосереджена на покращенні властивостей донорних та акцепторних матеріалів, що реалізуються насамперед через синтез нових матеріалів – похідних фулеренів, фталоціанінів та ін. Такі методи не є універсальними і можуть використовуватись тільки для певних матеріалів.

Ефективність перетворення енергії СФЕ залежить від структури та параметрів матеріалу. При цьому необхідна висока провідність електродів. Крім того, один з них обов'язково має бути оптично прозорим, що забезпечує проникнення оптичного випромінювання до активного шару СФЕ. Зараз таким матеріалом з прозорістю в широкому діапазоні довжин хвиль і високою електропровідністю є суміш оксидів індію та олова (ІТО). Але, оскільки майже всі пристрої з використанням ІТО електрода формуються на скляних підкладках, це істотно збільшує їхній розмір, а також ускладнює технологію обробки.

Як правило, органічні сонячні елементи – це багат шарові фотовольтаїчні структури. На рис. 16.8 наведено структуру багат шарового СФЕ на основі широкозонних та вузькозонних напівпровідникових матеріалів. Формування багат шарових структур на основі низькомолекулярних матеріалів можна здійснювати повністю в вакуумі або при формуванні першої плівки з розчину, а решти – у вакуумі. Створення багат шарових структур повністю з розчину можливе при використанні полімерів та ретельному виборі розчинників для запобігання розчиненню попередньої плівки.

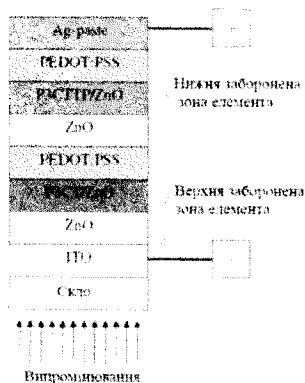


Рис. 16.8. Схематичне зображення тандемного полімерного сонячного елемента.

Відомі фотоелементи із зігнутою рефлексивною структурою забезпечують простоту при формуванні плівки органічного матеріалу (рис. 16.9).

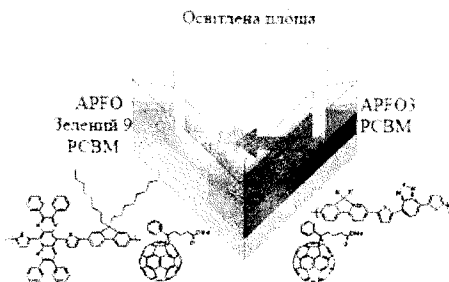


Рис. 16.9. Схематичне зображення фотоелемента з зігнутою рефлексивною структурою.

Використання ITO в поєднанні з дірково-транспортною плівкою PEDOT:PSS передбачає використання верхніх електродів із матеріалів з низькою роботою виходу (таких як алюміній або кальцій), плівки на їх основі створюють методами вакуумного напылення. Під час синтезу нових органічних матеріалів враховують їхню сумісність з конкретними матеріалами електродів, наприклад ITO-PEDOT:PSS та алюмінію (або кальцію).

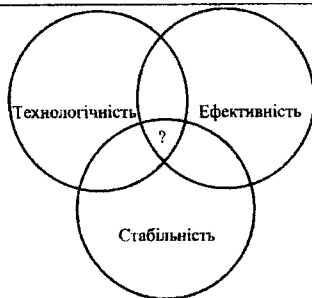


Рис. 16.10. Діаграма Венна - узагальнення процесу вдосконалення СФЕ при використанні однакових матеріалів та структури пристрою, де складність полягає в знаходженні умов, які поєднували б у собі ефективність, технологічність і стабільність.

Для створення стабільних, ефективних та недорогих сонячних батарей необхідно зосередитися на трьох факторах – ефективності перетворення сонячної енергії, технологічності та стабільності роботи СФЕ (рис. 16.10).

16.4. Структура органічних сонячних фотоелементів

Вибір донорних та акцепторних матеріалів для створення сонячних фотоелементів має велике значення. Вони повинні мати таку ширину оптичної забороненої зони, щоб ефективно збуджуватися сонячним випромінюванням. Більшість цього випромінювання продукується в видимій та ІЧ областях та має довжину хвиль понад 450 нм, що відповідає ширині забороненої зони $< 2,72$ еВ. Тому матеріали для сонячних фотоелементів повинні мати широку смугу спектру поглинання. Молекули донора мають стабілізувати транспорт дірок, а акцепторні молекули – регулювати транспорт електронів. Комбінацію донора й акцептора необхідно вибирати з урахуванням зміщення між ВЗМО та НВМО.

Матеріали донора, крім поглинання випромінювання в видимій та ІЧ області спектра для перетворення фотонів в екситони, мають забезпечувати переміщення екситона до межі розділу донор–акцептор. Для дисоціації екситону необхідна різниця між енергетичними рівнями донора ВЗМО та акцептора НВМО. Після дисоціації дірки повинні стабілізуватися та переміщатися до анода. Основною вимогою до акцепторних молекул є

здатність збалансовувати вільні електрони. Цього можна досягти додаванням груп, електронно-споріднених з акцептором.

Напівпровідникові спряжені полімери є органічними матеріалами, що використовуються в органічних сонячних фотоелементах, оскільки вони можуть активувати механізми перетворення енергії світла в електричний струм. Коли використовується поєднання донорних та акцепторних матеріалів утворюється гетероперехід, що є основою функціонування органічних сонячних фотоелементів.

Найбільший інтерес викликають сонячні фотоелементи на основі напівпровідникових спряжених полімерів, які можуть бути гнучкими і виготовляться за допомогою недорогих технологій, розвинених у полімерному виробництві. Для реалізації об'ємного гетеропереходу необхідний композит полімеру (донора) з акцепторним матеріалом. В якості акцептора найчастіше використовують похідні фулеренів, полімерні та низькомолекулярні акцептори.

Сполучені π -системи або спряжені матеріали широко використовуються в якості донорних та акцепторних матеріалів, вони також часто згадуються в якості органічних напівпровідників. Як правило, спряжені матеріали мають широкий спектр поглинання, але, оскільки товщина органічних напівпровідників повинна бути 20–100 нм через коротку дифузійну довжину екситона, падаюче світло поглинається неефективно. Проте, коли органічний напівпровідник може досягати впорядкованої твердої кристалічної структури, його смуга поглинання розширюється з очевидними перевагами щодо сонячної ефективності. Молекулярні структури та їх поєднання мають впливати на спектр поглинання.

Залежно від використовуваних матеріалів у структурі СФЕ, існують різні типи типів фотоелементів (рис. 16.11). Деякі розглянемо далі більш детально.

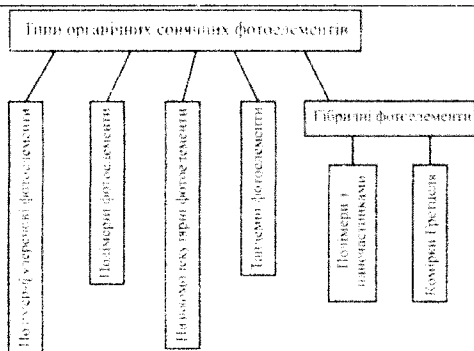
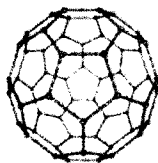
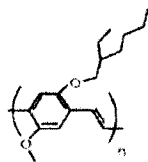


Рис. 16.11. Класифікація органічних сонячних фотоелементів

Полімер-фулеренові фотоелементи. Додавання фулерена C_{60} в спряжений полімер [2-метокси-5-(2'етилгексилоркс)-1,4-феніленвінілен] (МЕН-PPV) (рис. 16.13) на декілька порядків збільшує ККД фотоелемента.



Фулерен C_{60}



МЕН-PPV

Рис. 16.12. Структурні формули фулерену C_{60} та МЕН-PPV

Значна частина фулерену в композиті необхідна для досягнення балансу рухливості електронів і дірок в об'ємному гетеропереході. Максимальне значення ККД для активного шару на основі похідних PPV та високорозчинного металофулерену C_{60} РСМВ становить 2,5–2,9%, при оптимізації співвідношення компонентів суміші, товщини та морфології композиту.

Відомі сонячні фотоелементи на основі об'ємного гетеропереходу з полі[3-гексилтіофену] (РЗНТ) та РСМВ з ККД в діапазоні 4–5%. Хімічні формули РЗНТ та РСМВ представлені на рис. 16.13. Фотогенерація електронів та дірок при фотозбудженні активного шару та їх переміщення до електродів в

об'ємному гетеропереході РЗНТ/PCBM виконується з доволі високою ефективністю. Зовнішня квантова ефективність сонячного фотоелемента, тобто кількість носіїв заряду зібраних на електродах, у розрахунку на падаючий фотон досягає 70%.



Рис. 16.13. Хімічні формули РЗНТ та PCBM

При цьому ефективність дисоціації зв'язаної електронно-діркової пари на вільну досягає 90%. Такі високі цифри отримані шляхом оптимізації морфології об'ємного гетеропереходу РЗНТ/PCBM і досягнення розділення фаз донора (РЗНТ) та акцептора (PCBM) з характерним масштабом у десятки нанометрів. Оскільки практично кожний поглинутий фотон в активній плівці РЗНТ/PCBM дає пару зарядів на електродах, значення ККД (~4%) є майже граничним для цих матеріалів, тому значне підвищення ККД потребує розробки нових матеріалів. Ретельні дослідження сонячних фотоелементів на основі РЗНТ/PCBM показали, що найбільший ККД в цьому разі трохи вищий від 4%.

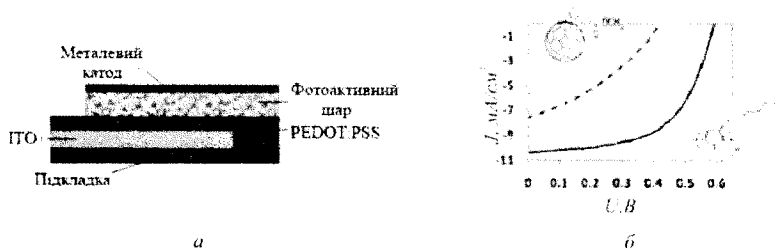


Рис. 16.14. Експериментальна структура на основі композиту РЗНТ:PCBM (а) та її ВАХ (б)

Структура та вольт-амперна характеристика пристрою на основі композитної плівки РЗНТ:PCBM представлені на рис. 16.14. У цьому разі

основні параметри фотоелемента мають доволі високі значення, а саме $U_{XX} = 0,6$ В та $I_{КЗ} = 10$ мА/см², що свідчить про порівняно високу ефективність перетворення енергії фотовольтаїчною структурою на основі органічних напівпровідників РЗНТ та РСВМ.

Іноколи, незважаючи на вдале поєднання донорів та акцепторів, ефективність сонячного елемента є низькою. В цьому разі для його підвищення пропонують вводити в систему барвник. Наприклад, згаданих вище пристроях на основі РЗНТ:РСВМ ККД становить 4-5%. Однак суттєвим недоліком РЗНТ є недостатній збіг його спектра поглинання та спектра сонячного випромінювання. Поглинання РЗНТ обмежується довжиною хвилі 650 нм і, як наслідок, цей матеріал може поглинути ~ 20% фотонів. Введення барвників в таку систему може покращити роботу пристрою (див.рис. 16.15).

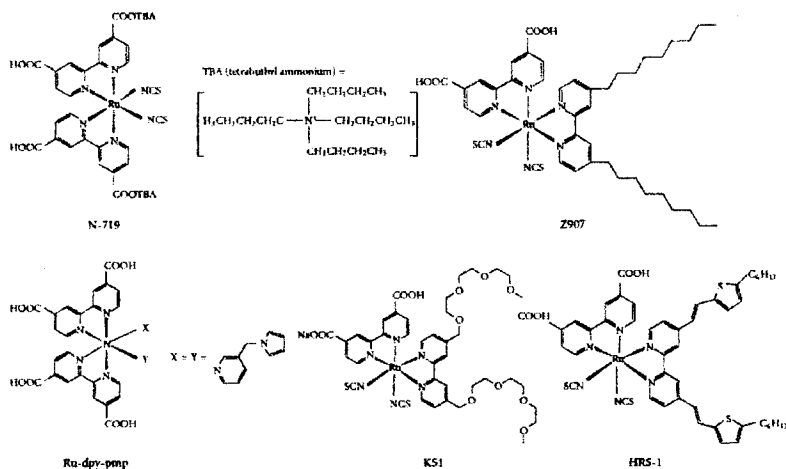


Рис. 16.15. Хімічні формули барвників, використовуваних у структурі СФЕ.

Зокрема, 9,10-дифенілантрацен (DPA) (рис. 16.16), як барвник у сонячних елементах на основі РЗНТ:РСВМ, забезпечує збільшення фотоструму в 3,7 рази за рахунок покращення поглинання світла та перенесення носіїв заряду між РЗНТ і РСВМ.

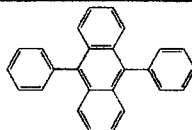


Рис. 16.16. Структурна формула DPA

Для підвищення ККД полімер-фулеренових сонячних фотоелементів необхідне розширення спектра поглинання донорно-акцепторного наноконструктиву для збільшення струму короткого замикання ($I_{КЗ}$) і зменшення різниці енергій $E_D(NBMO) - E_A(NBMO)$ для збільшення напруги холостого ходу ($U_{ХХ}$).

Розширення спектра поглинання можна досягти за допомогою вузькозонних напівпровідників в спряжених полімерів, оскільки порівняно велика їхня оптична ширина забороненої зони (наприклад, у політіофенів та поліпарафениленвеніленів становить ~ 2 еВ) унеможливує поглинання в червоній та ІЧ-області сонячного спектру.

У найбільш придатних вузькозонних полімерах PCPDTBT для сонячних фотоелементів мономерна ланка містить донорний та акцепторний фрагменти, що дозволяє досягти оптичної ширини забороненої зони 1,46 еВ (край поглинання 850 нм). СФЕ на основі наноконструктиву вузькозонного напівпровідникового полімеру полі[[2,6-(4,4-біс (2-етилгексил)- 4Н - циклопента [2,1-би;3,4-б] дитіофен)-алт-{4,7-(2,1,3-бензотиодіазол)}] (PCPDTBT) з метанофулереном PCBM[C_{70}] забезпечив ККД 5,5%. PCPDTBT має високу діркову рухливість – $2 \cdot 10^{-2}$ см²/В·с. Досягти ККД на рівні 7% вдалося за допомогою оптимізації наноморфології композитної плівки PCPDTBT:PCBM. Помітні втрати напруги полімер-фулеренових СФЕ відбуваються через відмінність енергетичних рівнів донора та акцептора. Зменшити різницю між ними і, тим самим, збільшити $U_{ХХ}$ можна шляхом розробки зв'язаних полімерів з вищим потенціалом іонізації. $U_{ХХ}$ лінійно залежить від NBMO для органічних похідних фулеренів. Проте для них складно збільшити NBMO, більше ніж на

0,1 eВ. З іншого боку, істотно збільшити *НВМО* можна за рахунок хімічної модифікації, приєднуючи металокомплексний фрагмент до фулеренової сфери. Металокомплекси фулеренів мають більше оптичне поглинання в червоній області спектра, ніж органічні похідні фулеренів, що можна використати для збільшення фотоструму полімер-фулеренових СФЕ.

Один з недоліків фулерену C_{60} та його органічних похідних, що обмежує поглинання полімер-фулеренового композиту — низьке поглинання у видимій області спектра. Окрім цього фулерени недостатньо стабільні. Наноморфологія полімер-фулеренового композиту міняється з часом — оптимальне розділення фаз полімеру та фулерену може порушуватись, погіршуючи параметри гетеропереходу. Тому залишається питання пошуку акцепторних матеріалів для полімерних СФЕ. У якості акцепторів досліджуються похідні пергелену нанотрубки, фулеренові димери, олігомери та інші речовини чи наночастинки. Одним із способів підвищення поглинання світла може бути використання міжмолекулярних комплексів із перенесенням заряду, між спряженим полімером та акцепторами. Такі комплекси на основі модельного зв'язаного полімеру МЕН-PPV можуть ефективно поглинати в червоному діапазоні сонячного спектра, генерувати вільні заряди та використовуватися для оптимізації морфології донорно-акцепторного композиту. Крім того, полімерні комплекси з перенесенням заряду забезпечують досить високу фотостабільність.

Полімерні фотоелементи. Для використання в сонячних фотоелементах у якості фоточутливої плівки активно досліджуються поєднання двох полімерів. За допомогою двох відповідних зв'язаних полімерів можна зробити композит з поглинанням, що відповідає спектру Сонця. Перший повністю полімерний об'ємний гетероперехід на основі донорної і акцепторної похідної PPV був запропонований Френдом 1995 р., ККД такого СФЕ становив близько 1,5–1,9%, що є нижчим від ККД в полімер-фулереновому фотоелементі. Проте $V_{ХХ}$ в

таких СФЕ вдалось отримати до 1,4 В за рахунок оптимізації різниці енергій граничних орбіталей полімерного донора й акцептора.

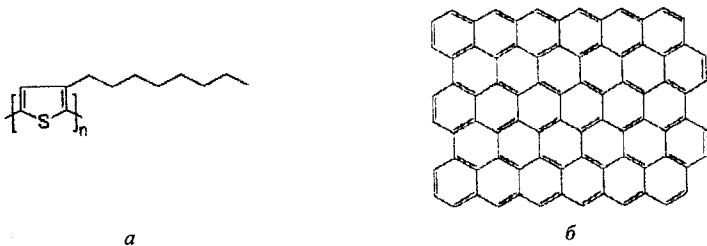


Рис. 16.17. Структурні формули P3OT (а) та графену (б)

Наприклад, фотоелемент на основі композитної плівки графену та полі(3-октилтіофен-2,5-діл) (P3OT) (рис. 16.17) залежно від вмісту графену в структурі характеризується ККД до 1,4 %.

Актуальною проблемою в області полімерних СФЕ залишається розробка акцепторного полімеру з доволі високою рухливістю електронів та оптимізацією наноморфології донорно-акцепторного композиту.

Сонячні фотоелементи на основі низькомолекулярних матеріалів. Перший органічний СФЕ з ККД на рівні 1% був отриманий на основі планарного гетеропереходу з низькомолекулярних сполук методом термічного наплення у вакуумі. Цей метод нанесення дає широкі можливості для оптимізації структури таких пристроїв. Наприклад, можна легко наносити додаткові шари для оптимального транспортування носіїв заряду та зниження при цьому небажаних каналів рекомбінації (введення блокуючих плівок). У СФЕ такого типу ефективність екстракції зарядів, що дисоціювали на гетеропереході, наближається до 100%.

Основне обмеження планарного гетеропереходу — неможливість генерування зарядів фотонами, поглинутими по всій товщині шарів гетеропереходу. Перший ефективний об'ємний гетероперехід, отриманий спільним випаровуванням фталоціаніну міді (CuPc) та діїмиду перилену

(PTCVD) після відпаду, мав ККД вдвічі вищий, ніж у відповідного планарного гетеропереходу. Підбираючи умови випаровування $CuPc$ та PTCVD, можна створити істотно ефективніший впорядкований об'ємний гетероперехід з ККД – 2,7%.

Для сонячних елементів відомі гетероструктури на основі пентацену та похідної перилену ITO/пентацен/DiMe-PTCDI/Al, створені шляхом почергового вакуумного напилення на скляні підкладки з ITO. Схематичне зображення такої гетероструктури представлено на рис.16.18.

Вибір пентацену в цій гетероструктурі зумовлений його широким використанням в органічних фотовольтаїчних пристроях. За рахунок високої концентрації дірок півки пентацену переважно використовуються як інжектор дірок з ITO в активний шар органічних фотовольтаїчних комірок з високим, як для органічних напівпровідників, значенням рухливості носіїв заряду – $\sim 1 \dots 3 \text{ см}^2/\text{В}$, низькою вартістю, а також механічною пластичністю, що дає змогу створювати на його основі гнучкі прилади перетворення сонячної енергії.



Рис.16.18. Схематичне зображення перерізу гетероструктури ITO/пентацен/DiMe-PTCDI/Al

Експериментально встановлено, що для якісної відтворюваності напилених плівок пентацену оптимальна швидкість осадження становила 0,8 нм/с. Швидкість напилення плівок DiMe-PTCDI визначалась так само, як для пентацену і становила 0,5 нм/с. Сумарна товщина сформованих плівок перебуває в межах 80–100 нм. Концентрація дірок в пентацені та електронів у DiMe-PTCDI становить $N_p=9.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і $N_n=10^{17} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Вибір алюмінію та ITO, як контактів до гетероструктури, зумовлений тим, що вони утворюють квазіомічний контакт з плівкою DiMe-PTCDI та пентацену відповідно (рис.16.20).

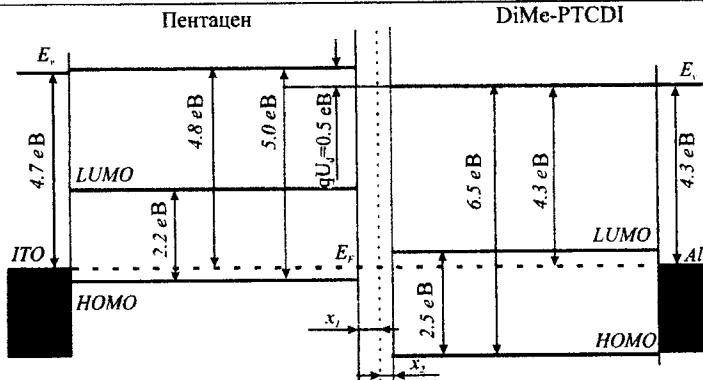


Рис.16.20. Енергетична зонна діаграма гетероструктури ІТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al

Темнові ВАХ гетеропереходу ІТО/пентацен/DiMePTCDI/Al зображено на рис.16.21. Прямá гíлка ВАХ відповiдає прикладанню позитивного потенціалу до ІТО. ВАХ цієї структури задовiльно описується рiвнянням:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(U - IR_b)}{nkT}} - 1 \right) \quad (16.1)$$

де, I_0 – струм насичення, q – заряд електрона, n – фактор iдеальностi, U – прикладена напруга, R_b – об'ємний опiр.

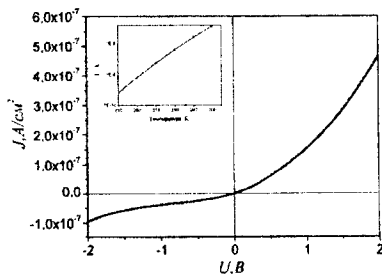


Рис.16.21. Вольт-амперна характеристика гетероструктури ІТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al. Вставка – температурна залежність струму відсікання.

Експоненційний характер температурної залежності $I_0(T)$ (вставка рис. 16.21) підтверджує висновок про термоіонний механізм проходження струму в гетероструктурі.

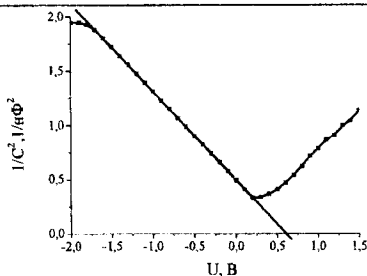


Рис. 16.22. ВФХ гетеропереходу, знята на частоті 80 Гц.

Для знаходження величини ємнісної напруги відсікання, що визначає контактну різницю потенціалів гетероструктури, та встановлення характеру переходу проводять ємнісні дослідження. На рис. 16.22 зображено вольт-фарадну характеристику (ВФХ) цієї структури при кімнатній температурі. На ній спостерігається ділянка лінійної залежності $1/C^2=f(U)$, яка свідчить про різкий характер гетеропереходу. Встановлено, що ємнісна напруга відсікання, визначена екстраполяцією лінійної ділянки кривої на нульову ємність, дорівнює $U_d \approx 0.6$ В. Це значення близьке до повної контактної різниці потенціалів, наведеної на рис.16.20.

Використовуючи знайдене значення ємнісної напруги відсікання, товщину області об'ємного заряду $x = x_1 + x_2$ (рис. 16.20) можна визначити зі співвідношень:

$$x_1 = \left[\frac{2N_d \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0^2 (U_d - U)}{qN_d (\epsilon_1 \epsilon_0 N_d + \epsilon_2 \epsilon_0 N_a)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16.2)$$

$$x_2 = \left[\frac{2N_d \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0^2 (U_d - U)}{qN_a (\epsilon_1 \epsilon_0 N_d + \epsilon_2 \epsilon_0 N_a)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

де ϵ_1 і ϵ_2 – відносні діелектричні проникності для пентацену і DiMe-PTCDI відповідно, ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму. Враховуючи, що $\epsilon_1=3.2$ та $\epsilon_2=2$, область об'ємного заряду становить $x=69$ нм при $x_1=47$ нм $x_2=22$ нм, при зміщенні 0.5 В.

Додаткову інформацію про релаксаційні процеси, об'ємні та інтерфейсні характеристики гетероструктур на основі органічних матеріалів можна отримати, використовуючи електричну імпедансну спектроскопію. На рис. 16.23 зображено залежність між реальною $Re(Z)$ та уявною $-Im(Z)$ частинами комплексного імпедансу гетероструктури ITO/пентацен/DiMe-PTCDI/Al у діапазоні частот від 10 Гц до 1 МГц, при зміщенні 1 В. Така залежність має вигляд двох слабо виражених півкіл, відповідно до еквівалентної діючої схеми заміщення вона складається з двох послідовно ввімкнених RC ланок та послідовного опору R_s (вставка рис. 16.23) і характеризує об'ємні параметри гетероструктури (R_B і C_B) та параметри бар'єра (R_J і C_J) між двома органічними напівпровідниками.

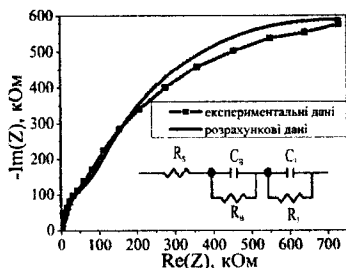


Рис. 16.23. Залежність $-Im(Z)$ від $Re(Z)$ гетеропереходу ITO/пентацен/DiMe-PTCDI/Al при зворотному зміщенні 1 В. На вставці еквівалентна схема гетероструктури.

В еквівалентній схемі збіднений шар x (рис. 16.23) представлений ємністю переходу C_J та опором переходу R_J . Між ним та електродами (Al та ITO) існує об'ємна область, яка представлена в еквівалентній схемі ємністю C_B та опором R_B . Опір R_C характеризує сумарний опір контактів ITO та Al.

У низькочастотній області опір гетероструктури значний, і переважно визначається сумарною реальною складовою опору $R_B + R_J$. При цьому ємність переходу вносить значний вклад у процеси струмопроходження. Низькочастотний максимум (див. рис. 16.23) відповідає RC ланці (див. вставку на рис. 16.23), що характеризує бар'єр гетеропереходу. Зазначимо, що за умови рівності уявної та реальної складових імпедансу можна легко визначити

значення ємності переходу. У нашому випадку величина ємності переходу $C_J = 82$ нФ при $R_J = 640$ кОм. Зі збільшенням частоти ємність переходу C_J обмежує протікання струму через гетероперехід, отже, впливом RC -ланки, що відповідає за гетероперехід, можна знехтувати. Домінуючу роль у струмопроходженні починає відігравати $R_B C_B$ -ланка, а при виконанні співвідношення $R_B = 1/(2\pi f_B C_B)$ (рис. 16.23) спостерігається другий максимум. Відповідно знаходимо значення об'ємної ємності $C_B = 28$ нФ, при опорі $R_B = 99$ кОм. В ідеальному випадку з подальшим зростанням частоти опір гетероструктури повинен прямувати до нуля. Однак, за рахунок наявності квазіомічних контактів (ІТО з пентаценом та Al з DiMe-PTCDI), опір набуває значення 772 Ом, що відповідає значенню R_C .

Значення об'ємного опору, визначеного з еквівалентної схеми, на кілька порядків менше від величини об'ємного опору приладу, визначеного з ВАХ (рис.16.21). Ця розбіжність пов'язана з частотною залежністю електропровідності органічних напівпровідників.

Перспективними у фотовольтаїчних пристроях, що працюють у видимій області спектра, є композитні донорно-акцепторні систем на основі пентацену p -типу провідності та органічного напівпровідника n -типу провідності, похідного перилену PTCDI- C_{13} . На жаль, такі композитні структури мають дуже вузьку спектральну fotocутливість, а під час їх вивчення недостатньо уваги приділено дослідженню впливу інтерфейсу на струмопроходження.

Досліджено fotocутливі властивості гетероструктури на основі p -пентацен та n -DiMe-PTCDI. На рис. 16.24. зображена ВАХ та значення напруги холостого ходу, струму короткого замикання та фактора заповнення гетеропереходу ІТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al під час опромінення ксенонною лампою з боку ІТО (75 мВт/см²).

Значення напруги холостого ходу ($0,55$ В) корелює з величиною контактної різниці потенціалів в області гетеропереходу, визначеною з вольт-фарадних залежностей та енергетичної зонної діаграми (рис.16.20). Струм

короткого замикання складає $0,8 \text{ мкА/см}^2$. Значення фактору заповнення, обчисленого за формулою $FF = U_{\text{max}} I_{\text{max}} / U_{\text{xx}} I_{\text{кс}}$, становить 0,31.

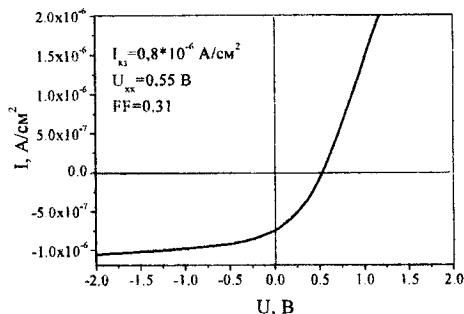


Рис. 16.24. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу ІТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al при освітленості 75 мВт/см^2 .

Спектр фотовольтаїчної чутливості гетероструктури ІТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al має три піки в околі 1.86, 2.2 і 2.5 eV (рис. 16.25, а). Пік на 1.86 eV приписують наявності екситонів Френкеля в плівці пентацену, на 2,2 та 2.5 eV – прямим зона-зона переходам ВЗМО–НВМО пентацену та DiMe-PTCDI (рис. 16.25). Можна припустити, що наявність області фоточутливості в діапазоні 2.3–2.7 eV зумовлена переходами з ВЗМО зони на незаповнені молекулярні орбітальні рівні над дном зони НВМО пентацену та DiMe-PTCDI.

Ширина спектральної фотовольтаїчної чутливості гетероструктури ІТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al (рис. 16.25, а) забезпечується оптимізацією технології почергового напилення плівок під час їх формування. Повільне напилення плівок органічних напівпровідників дає змогу формувати плівки контрольованої товщини, близькі до товщини області об'ємного заряду. Для оптимізації ефективності поглинання випромінювання в заданому діапазоні спектра товщини плівок підбирають такими (80–100 нм), щоб була забезпечена максимальна генерація та розділення носіїв зарядів. Крім того, пентацен, значною мірою прозорий в області поглинання DiMe-PTCDI (450–550 нм) (рис.

16.25), що створює вікно прозорості в області максимальної (ВЗМО–НВМО) fotocутливості DiMe-PTCDI.

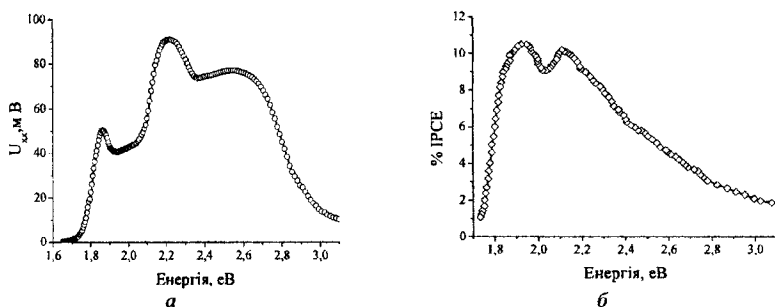


Рис. 16.25. Спектральна залежність фотовольтаїчної чутливості гетероструктури ITO/пентацен/DiMe-PTCDI/Al (а); та квантової ефективності композитної структури ITO/пентацен/PTCDI- C_{13} /Al [128] (б).

Зазначимо, що спектральна фотовольтаїчна чутливість сформованої гетероструктури ширша від спектра квантової ефективності композитної структури ITO/пентацен/PTCDI- C_{13} /Al (рис. 16.25. б), сформованої одночасним напленням пентацену та похідних перилену (PTCDI- C_{13}). Обмеженість спектральної чутливості цієї структури пояснюється значними розмірами доменів PTCDI- C_{13} у композиті, що перевищують екситонну довжину, в результаті чого об'ємна рекомбінація носіїв заряду в PTCDI- C_{13} , переважає над розділенням носіїв на донорно-акцепторному інтерфейсі, а домінуючий вклад у спектр квантової ефективності такої структури вносить пентацен.

Низькомолекулярні сполуки мають певні недоліки, що обмежує їх використання у СФЕ в якості активних шарів, а саме, неефективне поглинання сонячного світла, низьку рухливість носіїв зарядів. Подолання цих недоліків є актуальною проблемою.

Тандемні фотоелементи. Тандемні СФЕ – це послідовно сформовані в одній структурі два та більше гетеропереходів. Для підвищення ефективності СФЕ різні гетеропереходи оптимізовані на поглинання різного діапазону

спектра сонячного випромінювання. Найпростішим методом отримання такого типу сонячних фотоелементів є термовакuumне напilenня. Інтенсивно проводяться роботи зі створення тандемних полімер-фулеренових фотоелементів з ККД понад 6% на основі гетеропереходів PCPDTBT/PCBM та P3HT/PCBM[C₇₀] (рис. 16.26).

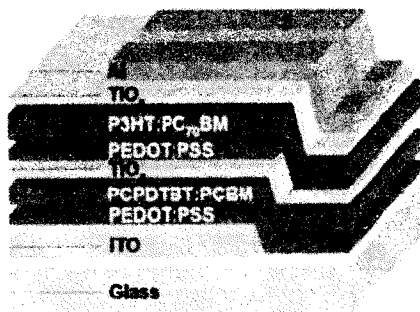


Рис. 16.26. Структура тандемного СФЕ на основі PCPDTBT/PCBM та P3HT/PCBM[C₇₀]

З'єднання між собою окремих комірок шарами прозорого оксиду титану є ключовим моментом підвищення ефективності багатошарової системи. Оксид титану сприяє перенесенню електронів і є акумулюючим шаром першої сонячної комірки. Крім цього, шар оксиду титану є стабільною основою, на якій формується друга комірка, завершуючи формування тандемного сонячного елемента. СФЕ на основі PCPDTBT/PCBM та P3HT/PCBM[C₇₀] характеризуються покращенням основних параметрів порівняно з СФЕ на основі одного гетеропереходу.

Гібридні фотоелементи. Органічні матеріали мають відносно низьку рухливість носіїв заряду, що обмежує основні параметри сонячних фотоелементів (струм короткого замикання, напругу холостого ходу). Уникнути цього можна, використовуючи гібридні матеріали, в яких поєднані переваги органічних та неорганічних напівпровідників при мінімумі їхніх недоліків. Як органічний компонент сонячних фотоелементів переважно

використовують органічні барвники чи спряжені полімери, як неорганічні компоненти – наночастинки напівпровідників (халькогеніди та оксиди цинку тощо) Крім того, використовуються наночастинки, які мають високу стабільність та хороші електропровідні властивості.

Створено гібридний фотоелемент на основі гетеропереходу ПЕДОТ:ПСС/*ZnSe*, нанесенням полімерної плівки ПЕДОТ:ПСС на монокристалічні пластинки *ZnSe* з електронною провідністю $\sigma_n \approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полімер має вищу провідність $-\sigma_p \approx 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ та «вікно» прозорості у видимій та ультрафіолетовій областях спектру для *ZnSe* з шириною забороненої зони 2.67 еВ. Полімерні плівки на основі ПЕДОТ:ПСС з роботою виходу 5.2 еВ широко використовуються як джерело дірок в органічних світловипромінювальних та електрогенеруючих пристроях.

Пластини товщиною ~ 0.5 мм монокристалічного *ZnSe* *n*-типу провідності з питомим опором 10 Ом·см та механічно полірують, травлять в 1% розчині бромметанолу протягом 20...30 с, потім занурюють у хромовий травник для зняття з поверхні залишків бромметанолу. На зворотну поверхню зразка методом електронно-променевого напилення наносять тонку плівку індію товщиною 1 мкм, що слугує омічним контактом до *ZnSe*.

Другий контакт формується методом центрифугування ПЕДОТ:ПСС на лицевому боці. Товщина плівки ПЕДОТ:ПСС становить $\sim 300 \dots 400$ нм.

На рис. 16.27 представлена енергетична зонна діаграма гетероструктури ПЕДОТ:ПСС/*ZnSe*, побудована з використанням даних про ширину забороненої зони та роботу виходу ПЕДОТ:ПСС і *ZnSe* і оцінок положення рівня Фермі в ПЕДОТ:ПСС і в *ZnSe*, на підставі відомих співвідношень для невідроджених неорганічних напівпровідників. Видно, що контактна різниця потенціалів між ПЕДОТ:ПСС та *ZnSe* становить 0,9 еВ.

Для встановлення механізму проходження струму в гетероструктурах ПЕДОТ:ПСС/*ZnSe* проводять дослідження температурних залежностей ВАХ.

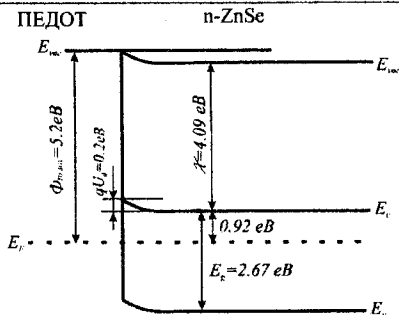


Рис. 16.27. Енергетична зонна схема гетероструктури ПЕДОТ-ПСС/ZnSe

На початковій ділянці ВАХ при різних температурах, представлений рис. 16.28, можна зауважити слабку температурну залежність нахилу кривих, що характерно для тунельного механізму проходження струму:

$$I = I_s e^{(aU+bT)}, \quad (16.3)$$

де a та b – незалежні від температури параметри, I_s – струм відсікання при $U=0$. Для нашого випадку $I_s=8 \cdot 10^{-8}$ А. При постійній напрузі $\ln(I)=f(T)$ з формули (16.3) апроксимується прямою (вставка на рис. 16.28).

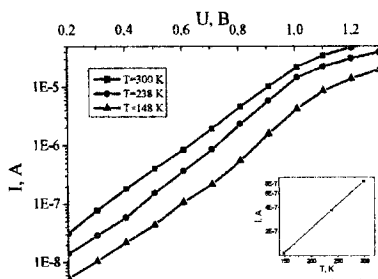


Рис. 16.28. Прямі гілки вольт-амперних характеристик гетероструктури ПЕДОТ-ПСС/ZnSe при різних температурах. На вставці – температурна залежність прямого струму при $U = 0.6$ В

Експериментальні значення параметрів a та b для цих структур становлять $4,68 \text{ В}^{-1}$ і $5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ відповідно. Така залежність $I(U)$, можливо, зумовлена одноступеневою чи багатоступеневою рекомбінацією через локальні

рівні та серії послідовних тунельних переходів з рівня на рівень через області об'ємного заряду.

При доволі великих прямих зміщеннях можливе надбар'єрне проходження носіїв

$$I = I_0 e^{eU/kT}, \quad (16.4)$$

де I_0 – струм насичення.

Однак істинний хід $I(U)$ в області великих U спотворюється падінням напруги на послідовному опорі гетероструктури. В результаті прямий струм зростає значно повільніше, ніж вимагає залежність (16.3). Враховуючи, що напруга, прикладена до зразка, $U = U_0 + IR_s$, де U_0 – прикладена напруга, R_s – послідовний опір гетероструктури, логарифмуючи (16.4), маємо

$$\ln I - \frac{eU}{kT} = \ln I_0 - \frac{eR_s I}{kT} \quad (16.5)$$

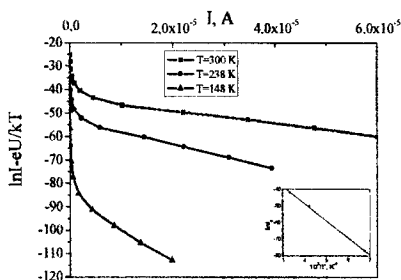


Рис. 16.29. Порівняння прямої гілки ВАХ гетеропереходу в області великих струмів з формулою (16.5) при різних температурах

На рис. 16.29 представлені експериментальні результати в зручних координатах для порівняння з формулою (16.5). Всі залежності в досліджуваному температурному інтервалі мають лінійні області, а відхилення експериментальних точок від лінії в області малих зміщень зумовлене впливом тунельного струму. Струм насичення легко знайти за допомогою екстраполяції прямолінійних ділянок до перетину з віссю ординат при $I=0$. Температурна залежність I_0 визначається множителем $\exp(-\phi_0/kT)$, де ϕ_0 – висота бар'єра, що

підтверджується експериментальними даними (вставка на рис.16.29). Знайдена

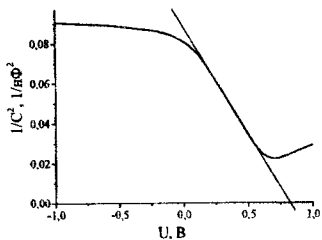


Рис. 16.30. Вольт-фарадна залежність гетеропереходу ПЕДОТ:ПСС/ZnSe, отримана при кімнатній температурі на частоті 500 Гц

з нахилу прямої величина бар'єру ϕ_0 становить ~ 1 еВ. Це значення близьке до висоти потенціального бар'єра.

Величину вигину зон переходу та встановлення факту наявності різкого ПЕДОТ:ПСС/ZnSe переходу встановлено з ємнісних вимірювань на частоті 500 Гц (рис. 16.30). З нього ємнісна напруга відсікання, як екстраполяція лінійної ділянки кривої залежності ємності від

напруги на нульову ємність, становить $U_d=0,8В$.

На рис.16.31 зображено спектри fotocутливості гетероструктури ПЕДОТ:ПСС/ZnSe у фотовольтаїчному режимі, зняті при освітленні гетероструктури з боку ПЕДОТ:ПСС при кімнатній температурі. При цьому спостерігається яскраво виражений максимум фотовідгуку (2,67 еВ), що відповідає прямому міжзонному переходу в напівпровіднику ZnSe.

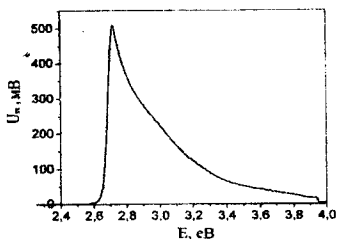


Рис.16.31. Спектр fotocутливості гетеропереходу ПЕДОТ:ПСС/ZnSe

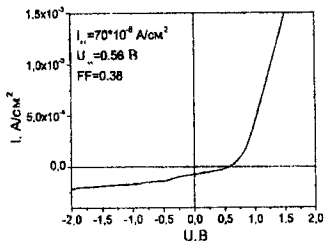


Рис. 16.32. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу ПЕДОТ:ПСС/ZnSe при освітленості 75 мВт/см^2

Низькоенергетичний край fotocутливості обмежується шириною забороненої зони ZnSe. Вплив ПЕДОТ:ПСС на спектр fotocутливості гетероструктури в цьому спектральному діапазоні не спостерігається. Оскільки fotocутливість припадає на спектральний інтервал генерації нерівноважних

носіїв заряду у $ZnSe$, то очевидно, що в цьому разі розділення нерівноважних носіїв, генерованих у $ZnSe$, відбувається за рахунок рекомбінації нерівноважних електронів, у зоні провідності $ZnSe$ біля межі розділу гетеропереходу з дірками валентної зони ПЕДОТ:ПСС через інтерфейсні локальні рівні у забороненій зоні.

Вольт-амперна характеристика гетеропереходу ПЕДОТ:ПСС/ $ZnSe$ при освітленості (75 мВт/см^2) має випрямляючий характер (рис.16.32). Типові значення напруги холостого ходу та струму короткого замикання гетеропереходу ПЕДОТ:ПСС/ $ZnSe$ відповідно дорівнюють $0,56 \text{ В}$ та 70 мкА/см^2 . Низьке значення фактора заповнення ($0,38$) зумовлене впливом густини станів на межі розділу гетеропереходу.

Полімери з наночастинками. Оскільки для ефективної роботи органічного фотоелемента зазвичай потрібні два матеріали — донорний та акцепторний, то розширити область спектральної чутливості полімерних СФЕ можна також за допомогою акцепторного компонента з сильним поглинанням в області спектральної fotocутливості полімеру. Таким компонентом можуть бути неорганічні наночастинки, наприклад, квантові точки на основі халькогенідів металів, стабілізовані відповідними лігандами, які дають змогу підвищити ККД. Виявлено, що в наночастинках можна отримати більше, ніж одну електронно-діркову пару на падаючий фотон (ефект розмноження екситонів). (наприклад, у наночастинках $PbSe$ — до 7 екситонів на один поглинений фотон). Проте ефективний процес розмноження екситонів супроводжується настільки ж ефективним процесом їх рекомбінації, що відбувається в пікосекундні часи. Тому для використання процесу розмноження екситонів в СФЕ необхідно забезпечити ефективну екстракцію носіїв заряду з наночастинок. В області гібридних СФЕ одне з основних завдань — розробка об'ємних впорядкованих гетеропереходів з фазою акцептора у вигляді організованих наночастинок (точок, стрижнів тощо) з ефективним транспортом фотогенерованих зарядів до електродів.

Комірки Гретцеля. 1991 р. Гретцелем було запропоновано структуру за рахунок поглинання СФЕ на основі нанокристалічного оксиду титана TiO_2 (рис. 16.33), металлокомплексного барвника на основі рутенію та йодного електроліту, яка забезпечувала ККД більше як 7%.

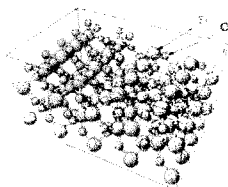


Рис. 16.33. Молекулярна структура TiO_2 .

Схематичне зображення конструкції традиційної комірки Гретцеля представлено на рис. 16.34, а. Один з електродів пористий (TiO_2) та «просочений» барвником. Після поглинання кванта світла барвником, його електрон переходить у збуджений стан і приблизно за фемтосекунду (10^{-15} с) переходить у зону провідності мезопористого TiO_2 . Втративши електрон, барвник окислюється (спостерігається нестача електронів і він заряджений позитивно), а електрони покидають фотоелемент через анод. Відновлення барвника проходить з йодовмісного електроліту протягом 1 мкс: віддаючи електрони барвнику і тим самим відновлюючи його, іони йоду перетворюються на молекули йоду і дифундують до катода, де відновлюються електронами із зовнішнього кола.

Один з основних недоліків електрохімічних комірок Гретцеля — рідкий електроліт, який випаровується при тривалій роботі, що погіршує їх роботу. Тому актуальним є завдання створення СФЕ такого типу без розчинників. Відома модифікована конструкція комірки Гретцеля на основі барвника з використанням органічного напівпровідника зображена на рис. 16.34, б.

В ній TiO_2 електрод замінили на електрод з оксиду олова SnO_2 , а рідкий електроліт — на органічний напівпровідник *p*-типу, що сприяє перенесенню дірки

безпосередньо до напівпровідника всього лише за 1 пс (10^{-12} с), тобто значно швидше за окисно-відновні процеси в електроліті (1 мкс).

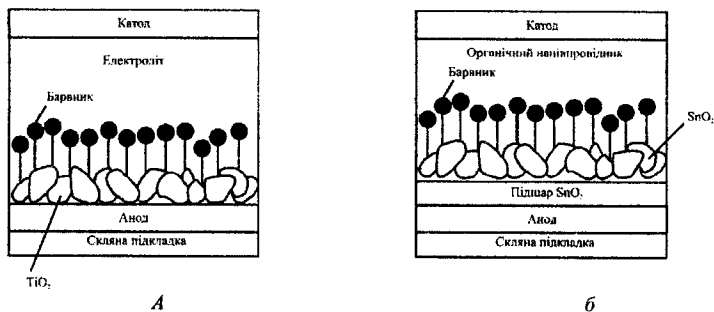


Рис. 16.34. Традиційна комірка Гретцеля (а), комірка Гретцеля з використанням органічного напівпровідника (б)

Крім того, рухливість носіїв заряду в SnO_2 в 100 разів вища, ніж в TiO_2 .⁴ Такий спосіб можна підвищити ККД пристроїв до 20%.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 16

1. Типова вольт-амперна характеристика фотоелемента.
2. Поясніть напругу холостого ходу, струм короткого замикання, точку максимальної потужності фотоелемента.
3. Поглинання світла в органічних напівпровідниках. Що таке спектр поглинання?
4. Фотогенерація носіїв заряду в органічних напівпровідниках.
5. Структура органічного фотоелемента. Принцип його роботи.
6. Нижня вакантна та вища зайнята молекулярні орбіталі.
7. Структура сонячного фотоелемента на основі гетеропереходу та принцип його роботи.
8. Донорні та акцепторні матеріали для створення сонячних фотоелементів.
9. Класифікація органічних сонячних елементів.
10. Полімер-фулерентні фотоелементи.

11. Методи та засоби підвищення коефіцієнту корисної дії сонячних органічних фотоелементів.
12. Сонячні фотоелементи на основі низькомолекулярних матеріалів.
13. Енергетична зонна діаграма типових гетероструктур сонячних елементів.
14. Типова структура фотоелемента на основі гетероструктури та еквівалентна схема заміщення.
15. Структура тандемних фотоелементів.
16. Гібридні фотоелементи на основі гетеропереходу і його енергетична діаграма.
17. Вплив температури на властивості сонячного фотоелемента на основі гетеропереходу.
18. Вольт-фарадна температурна залежність гетеропереходу.
19. Органічні сонячні елементи на основі полімерів з наночастинками.
20. Комірка Гретцеля для сонячного фотоелемента.

Розділ 17. СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Контроль та аналіз хімічного складу та концентрації речовин є важливим у багатьох галузях виробництва, екології, медицини тощо. Все важливішим стає питання контролю забруднення навколишнього середовища. Різноманітність повітряних і водних забруднюючих речовин негативно впливає не тільки на довкілля, але й на людське здоров'я. Тому актуальною задачею є розробка електронних сенсорів для контролю хімічного складу та концентрації речовин в атмосфері. Сенсори можуть бути побудовані на основі як неорганічних напівпровідникових елементів (резисторів, діодів, МДН-пристроїв), так і на основі органічних матеріалів.

Функціонування хімічних сенсорів ґрунтується на електрохімічних, термохімічних, калориметричних, спектроскопічних методах, методах ядерного електронного та механічного резонансу (визначення маси вимірюваного компонента) та ін. Контроль та аналіз проводиться на основі вимірювання величини та зміни фізичних сигналів, таких як струму, оптичної густини, маси, акустичних параметрів тощо. Сенсори повинні володіти високою чутливістю до контрольованих хімічних сумішей, високою селективністю (низькою перехресною чутливістю); високою стабільністю; низькою чутливістю до вологості та температури; високою відтворюваністю та надійністю; коротким часом відгуку та часом відновлення; міцністю та витривалістю; легким калібруванням; малими розмірами; низькою вартістю.

17.1. Принципи функціонування газових сенсорів на основі органічних напівпровідників

В сенсорах газу використовуються електропровідні полімери, такі як поліпірил (ПП), політіофен (ПТ) та поліанілін (ПАН) (див. табл.17.1). Їхню селективність та чутливість змінюють зміною структури полімеру, концентрації домішок або включенням іншого компонента в електропровідний полімер.

Деякі з електропровідних полімерів та їх похідних для сенсорної техніки наведені в табл.17.1.

Таблиця 17.1.

Вживані в сенсоріці похідні електропровідних полімерів

Полімерний ланцюг	Місце модифікації
ППІ	S: алкіл
	S: алкокси
	S: гідроксиалкіл
	S: карбоксиалкіл
	S:алкілsulphonicacid
	S: анін
	S: ester group
	S: other
ПАН	G: to PVA
	C: з тіофеном
	S: алкокси
	S: sulfonic acid
	S: феніл
ПТ	S: боронат
	S: алкіл
ПЕДОТ	S: алкокси
	S: алкокси
	S: інші групи
ПА	S: анін
Полі(діетилбензен) (ПДБ)	S: алкокси

Введення додаткового комплексу до електропровідних полімерів має два ефекти. По-перше, більшість додаткових комплексів збільшує розчинність електропровідних полімерів. Це дозволяє проводити формування тонких плівок на їх основі з розчинів, використовуючи технології Ленгмюра-Блоджетт, центрифугування, пульверизації, трафаретного друку тощо. По-друге, деякі функціональні комплекси покращують властивості електропровідних полімерів, наприклад, міняють міжмолекулярну щільність або величину дипольного моменту, забезпечують додаткову взаємодію з газом, що може посилити відгук, скоротити час відгуку або покращити селективність. У багатьох сенсорах у якості активних матеріалів використовуються заміщені або співполімеризовані електропровідні полімери. Крім того, використовуються

легуючі домішки, які можуть впливати на фізичні та хімічні властивості електропровідних полімерів.

Одним із методів розробки нових сенсорів газів на основі органічних матеріалів є включення в електропровідні полімерні плівки іншого компоненту. Порівняно з модифікацією молекулярної структури електропровідних полімерів, перевагою цього методу є уникнення складного синтезу хімічних речовин. Як правило, для створення композитів на основі електропровідних полімерів використовуються діелектричні полімери, вуглецеві нанотрубки, металеві кластери та оксиди металів. Деякі з композитів, використовуваних у сенсоріці, наведені в табл. 17.2.

Таблиця 17.2.

Композити на основі електропровідних полімерів для сенсорів на їх основі

Електропровідний полімер	Другий компонент	Структура
ППІ	ПС	Blend
	Полістилен з високою густиною (HDPE)	Blend
	PEO	Blend
	PVA	Blend
	PMMA	Blend
	PMMA	Coated
	Poly(etheretherletone)	Coated
	(PEEK)PVDF	Blend
	PVAc	Blend
	PVC	Blend
	Poly(acrylonitile-co-butadiene-co-stryrene)(ABS)	Blend
	Poyurethane (PU)	Coated
	C ₆₀	Blend
	SWNT	Coated
	Nafion&/metal	Coated
	Calixarene	Blend
	Various of plasticized polymers	Blend
	Pb-phthalocyanine	Blend
	SnO ₂	Blend
	Fe ₂ O ₃	Blend
	MoO ₃	Layered
	WO ₃	Blend
	ZnO ₂	Blend
ПАН	ПС	Blend
	ПВА	Blend

	PMMA	Blend
	PVDF	Coated
	Poly(butyl acrylate-co- vinyl acetate) (PbuA-Vac)	Blend
	PP + Carbon black + Thermoplastic PU PS + Carbon black + Thermoplastic PU	Blend
	Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)/copolyamide (CoPA)	Blend
	Nylon 6	Coated
	Polyimide (PI)	Blend
	PEDOT	Coated
	Carbon black	Blend
	SWNT	Coated
	MWNT	Blend
	Cu(II)-exchanged hectorite	Blend
	PtO ₂	Blend
	TiO ₂	Blend
	SnO ₂	Blend
	MoO ₃	Layered
	CuCl ₂	Blend
	CeO ₂	Blend
	In ₂ O ₃	Blend
	Zeolite and Cu ²⁺	Blend
	Nation&/metal	Coated
	Cu	Blend
	Pd	Blend
III	4-t-butyl-Cu-phthalocyanine	Blend
	MWCN	Blend
	SnO ₂	Blend
	Cu	Blend
	Pb	Blend

Включення іншого компонента в матрицю електропровідних полімерів може покращити властивості активної полімерної плівки, а саме, рухливість носіїв заряду, провідність та ін., що збільшує величину електронного чи діркового струмопроходження або величину електронно-діркової рекомбінації, що підвищує їхню чутливість.

Індукований компонент може використовуватися також для зміни морфології плівки (наприклад, яка призводить до виникнення пористої матриці,

що сприяє підвищенню чутливості), покращення механічних властивостей та захисту активної плівки від деградації.

Використовуючи органічні сенсори, необхідно враховувати вплив температури. Дійсно, механізм функціонування сенсорів газу включає в себе дві стадії: адсорбування молекул газу активного шару та реакції між ними, а температура впливає на обидві стадії. Адсорбція завжди відбувається краще при низьких температурах, оскільки з підвищенням температури збільшується десорбція. Тому, змінюючи температуру, можна керувати процесами адсорбції та десорбції. Такі два протилежні ефекти призводять до пікових значень чутливості від температури.

Чутливість сенсора залежить також від вологості навколишнього середовища. Оскільки водяна пара сама по собі є важливим реєстраційним матеріалом, на основі органічних матеріалів створено сенсори вологості. Отже, сигнал контрольованих газів у вологій атмосфері включає відгук досліджуваного газу та водяної пари. Іноді зміна вологості за незмінної концентрації газу може змінювати сигнал, що не дає однозначного результату вимірювань. Як правило, не існує відмінної адсорбції між водяною парою та аналізованими молекулами газу, внаслідок цього молекули води діють на деяку кількість молекул активної плівки, а тому чутливість до досліджуваного газу зменшується зі збільшенням вологості. Проте в деяких випадках вологість здатна збільшити чутливість. Для зменшення впливу вологості проводять синтез полімерів з гідрофобними групами.

На чутливість сенсорів на основі органічних напівпровідників впливає також тиск, що може спричинити зміну провідності.

Зазначимо, що для окисно-відновних активних або кислотно-лужних активних газів, межа виявлення менша, ніж 1 частинка на мільйон. Для інертних неорганічних газів чутливість становить кілька частинок на мільйон або нижча. Деякі з цих даних наведені в табл.17.3. Час відгуку сенсорів на основі органічних матеріалів, як правило, становить сотні секунд, а для деяких

сенсорів на основі нанорозмірної плівки, час відгуку може становити декілька секунд.

Таблиця 17.3.

Чутливість сенсорів на основі електропровідних полімерів

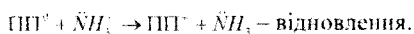
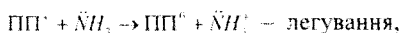
Газ	Чутливий матеріал	Межа виявлення	Тип сенсору
NH_3	ПАН/SWNT	50 ppb	Хемістор
NO_2	ПІ/ПЕТ	<20 ppm	Хемістор
NO_2	ПТ/CuPc	4.3 ppm	Хемістор
NO_2	ПАН/ In_2O_3	<0.5 ppm	SAW
HCl	ПАН/FeFI	0.2 ppm	Хемістор
H_2S	ПАН/heavy metal salts	<10 ppm	Хемістор
CO	ПАН/FeAl	10 ppm	Хемістор
CO	ПАН/ In_2O_3	<60 ppm	SAW
Вода	ПАН	<25 ppm	Хемістор
Метанол	ПАН/Pd	<1 ppm	Хемістор
Methane halide	Poly(3-methylthiophene)/MWNT	Several ppm	Хемістор
	ПАН/Cu	<10 ppm	Хемістор
Ацетон	ПТспівполімер	200~300 ppm	Хемістор
Толуол	ПТспівполімер	20 ppm	Хемістор
Бутиламін	Poly(anilineboronic acid)	10 ppb	Хемістор

17.2. Взаємодія молекул газу з плівками органічних матеріалів

Фізичні властивості органічних напівпровідникових матеріалів визначаються їхніми енергетичними рівнями. Величини таких рівнів можуть легко мінятися за рахунок хімічних реакцій між багатьма речовинами при кімнатній температурі, що, своєю чергою, забезпечує простий метод для контролю та аналізу хімічного складу таких речовин та концентрації компонентів. Наприклад, у більшості електропровідних полімерів під час легування відбуваються окисно-відновні реакції. Рівень легування в електропровідних полімерах змінюється за рахунок передавання електронів від досліджуваної речовини. Переданий електрон призводить до зміни електропровідності та роботи виходу в чутливому (електропровідному) матеріалі. Наприклад, такий процес відбувається тоді, коли плівки електропровідних полімерів поліпірилу, політіофену та поліаніліну реагують з

газами NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S та іншими активними газами. Акцепторний електрон, зокрема газів NO_2 або I_2 , може реагувати з електронами ароматичних кілець електропровідних полімерів. При цьому підвищується рівень легування та електрична провідність. Зворотний процес буде відбуватися при видаленні електрона активного газу.

Наприклад, аміак є електронно-донорним газом. Коли він вступає в реакцію з електропровідним полімером ПП, то електрична провідність ПП різко зростає. Після просушування ПП в сухому азоті або на повітрі її провідність повністю або частково відновлюється. При тестуванні аміаку за допомогою плівки електропровідного полімеру ПП відбуваються такі реакції:



На основі цього механізму відбувається легування в атмосфері аміаку майже в усіх електропровідних полімерах p -типу. Крім цього, виявлено, що зміна оптичного пропускання структури оптично прозорий напівпровідник ІТО/ПАН на довжині хвилі 630 нм відбувається зі зростанням тиску аміаку та має динамічний характер з подальшою стабілізацією оптичної густини в часі. В результаті відкачування аміаку з камери відбуваються процеси десорбції аміаку та повернення значення оптичного пропускання до початкового стану. Детектування аміаку відбувається внаслідок зміни оптичних властивостей при взаємодії допованої емеральдинової форми поліаніліну (ЕФ) з молекулами аміаку NH_3 . В результаті такої взаємодії на поверхні полімерної плівки утворюються іони амонію NH_4^+ , а вихідний поліанілін втрачає протони, що призводить до утворення менш окисленої та, відповідно, менш допованої форми поліаніліну. Ці процеси супроводжуються зміною кольору плівки від зеленого (емеральдинова сіль) до синього (емеральдинова основа).

У розглянутому випадку існують два різні абсорбційні енергетичні стани аміаку на макромолекулі поліаніліну, що пов'язано з існуванням двох різних

позитивно заряджених атомів азоту в полімерному ланцюзі ПАН. На рис.17.1 представлено структуру допованого поліаніліну.

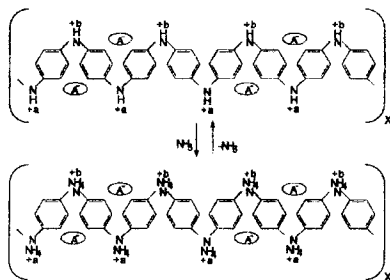


Рис.17.1. Механізм взаємодії молекул аміаку з поліаніліном.

Відновлення полімеру відбувається за наявності амінного атома азоту та подальшої внутрішньої електронної перебудови ланцюга. У цій формі полімерний ланцюг стає напівіонним катіон-радикалом. Можливо, має місце нерівномірний розподіл позитивних зарядів у полімерному ланцюзі на атомах азоту та бензольних кільцях, де вони частково делокалізуються. У результаті такого розподілу в емеральдиновій солі повинні перебувати різні часткові заряди N^{a+} і N^{b+} , при цьому $a \neq b$ і $a+b+\delta=1$, де δ – фракції позитивних зарядів, делокалізованих на бензольних кільцях.

На підставі механізму взаємодії між молекулами NH_3 та плівкою ПАН процеси абсорбції газу можуть бути представлені як хемосорбційні. Під час взаємодії молекул NH_3 з поверхнею поліаніліну (емеральдинова форма, ЕФ) групи NH_3 взаємодіють з імінними атомами ЕФ і відтягають на себе протони, утворюючи більш енергетично вигідну групу – амонієвий катіон NH_4^+ . Отже, емеральдинова форма відновлюється, що супроводжується зміною оптичного пропускання. Однак цей процес зворотний, і під час відкачування з системи аміаку та подачі N_2 відбувається процес окислення поліаніліну з відновленням початкового стану допування.

Вплив протонних електролітів різної кислотності (рН) призводить до зміни електронного спектра поліаніліну, що можна пояснити різним рівнем протонування атомів азоту імінної групи полімерного ланцюга.

На рис. 17.2 показана зміна будови поліаніліну, яка відбувається в результаті зміни водневого показника середовища.

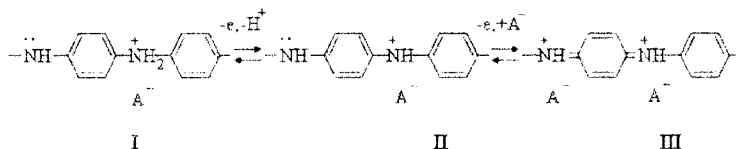


Рис. 17.2. Зміна будови поліаніліну, яка відбувається при зміні рН:

I – лейкоемeraldин (відновлена безбарвна форма поліаніліну);

II – емеральдин (частково окислена форма поліаніліну);

III – перігранілін (гранично окислена форма поліаніліну)

Залежно від рН поліанілін може перебувати в різних станах: від повністю відновленої форми I (лейкоемeraldин), перехід у частково окислену форму II (емeraldин), до повністю окисленої III (перігранілін). Важливо також, що переходи з однієї форми в іншу, які відбуваються при зміні рН або редокс-потенціалу є зворотними і не торкаються будови полімеру. Ця обставина і є основою принципу дії багатьох сенсорів на основі електропровідних полімерів.

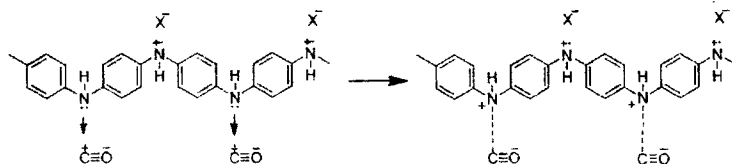
Зазначимо, що під час зміни рівня рН можна візуально спостерігати зміну забарвлення плівки ПАН, що уможливорює додатковий контроль вимірювання (табл. 17.4).

Таблиця 17.4

Зміна забарвлення плівок ПАН залежно від водневого показника розчину				
Значення рН	3,8	5,5	7,3	9
Візуальні зміни				
Забарвлення	зелене	смагдове	блакитне	синє

Часткове перенесення електронів призводить до зміни електропровідності та роботи виходу в електропровідному полімері. Деякі токсичні гази, зокрема

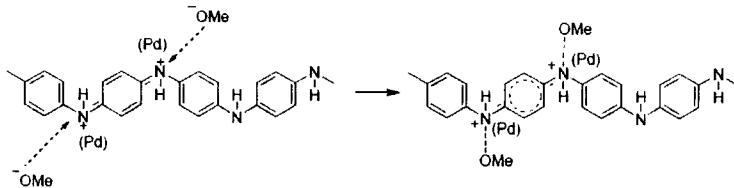
чадний газ CO , є доволі інертними до окисно-відновних реакцій при кімнатній температурі. Проте спостерігається відгук поліаніліну до чадного газу CO . Виявлено зростання електропровідності плівки поліаніліну при контакті з чадним газом. При взаємодії плівок поліаніліну з CO на основі методик ультрафіолетової та рентгенівської спектроскопії встановлено механізм реакції:



Позитивний заряд на атомі вуглецю $^+C\equiv O^-$ переноситься для амінного азоту NH^+ , що призводить до росту носіїв позитивного заряду на ланцюзі полімеру та до збільшення електропровідності.

Можливе також інше пояснення взаємодії ПАН з CO , яке ґрунтується на окисно-відновній реакції. Збільшення провідності інтерпретовано як зниження висоти бар'єра між зернами (молекулами ПАН). Це є загальна модель у хімічних сенсорах на основі оксидів металів. Окислення, яке відбувається на поверхні під дією молекул газу CO , зменшується від адсорбування кисню поверхнею полімеру.

Іноді хімічні сенсори реалізуються на основі сумішей деяких матеріалів та електропровідних полімерів. Наприклад, при взаємодії композитної плівки фталоціанін/електропровідний полімер з NO_2 відбувається перенесення електронів із фталоціаніну на NO_2 , що призводить до збільшення кількості дірок та діркової електропровідності. У деяких випадках каталізатор, включений в електропровідні полімерні плівки, може допомогти реєстрації деяких інертних газів. Відомі нанокompозитні плівки $Pd/ПАНі$, зі швидкою зворотною зміною електропровідності під впливом метанолу. Це пов'язано з можливістю взаємодії позитивних зарядів атомів азоту в ПАН з молекулами метанолу в присутності наночастинок паладію:



Електропровідні полімери, легovanі металевими наночастинками, мають більшу чутливість до досліджуваного середовища порівняно з чистими полімерами, можливо, тому, що в таких матеріалах відбувся каталітичний процес. Електропровідні полімери з флуоресцентними властивостями використовуються для виявлення 2,4,6-тринітролуолу та інших нітроароматичних вибухових речовин. При сенсорній взаємодії процес переносу електронів призводить до гасіння флуоресценції.

Одним із напрямків створення сенсорів є розробка таких видів, у яких під впливом досліджуваної речовини змінюються електрооптичні властивості.

17.3. Структура та принцип функціонування сенсорів

Хеморезистивні сенсори на основі органічних напівпровідників є найбільш поширеними сенсорами. Їх перевагою є порівняно дешева та проста технологія виготовлення. Хеморезистивні сенсори – це резистори з чутливим до хімічного середовища електричним опором. Вони складаються з однієї або декількох пар електродів і шару органічного напівпровідника (молекулярного чи полімерного), який контактує з електродами (рис.17.3). Для підвищення чутливості хеморезистивних сенсорів широко застосовуються гребінкові електроди (рис.17.4).

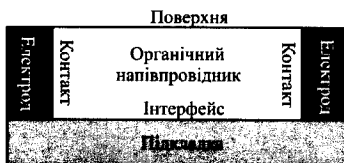


Рис.17.3. Схематична конфігурація хеморезистивних сенсорів на основі органічних напівпровідників

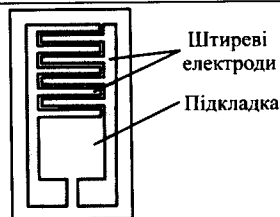


Рис. 17.4. Зустрічно-гребінкові електроди хеморезистивних сенсорів

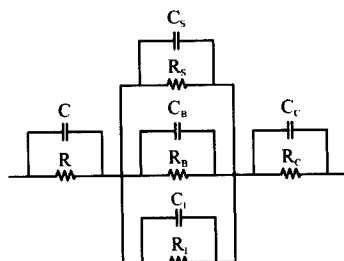


Рис. 17.5. Еквівалентна схема хеморезистивного сенсора

Еквівалентна схема хеморезистивного сенсора (рис. 17.3) представлена на рис. 17.5. Зміна в будь-якій частині опору чутливої плівки сенсора спричинить зміну загального опору чутливої плівки сенсора. Провідність легованих електропровідних полімерів складається з трьох компонентів:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_c} + \frac{1}{\sigma_h} + \frac{1}{\sigma_i}$$

де σ – загальна провідність полімеру; σ_c – міжмолекулярна провідність; σ_h – внутрішньомолекулярна стрибкова провідність; σ_i – іонна провідність.

Активними матеріалами, які використовуються в цих сенсорах, провідні органічні полімери із класу поліпірилів, тіофенолів, індолів, анілінів або фуранів. Ці полімери можуть утворювати різні типи зв'язків (іонні асоціати, комплекси з переносом заряду тощо), які міняють природу електронних рівнів. Це відбивається на ефективності переносу електрона по полімерному ланцюзі, що призводить до зміни його провідності. При контакті електропровідного полімеру з досліджуванним газом загальна провідність змінюється за рахунок

зміни рівнів легування в електропровідному полімері та при окисно-відновних реакціях. Загальна провідність електропровідного полімеру може також змінюватися за рахунок зміни лінійних розмірів полімеру, зміни кристалічної будови, при утворенні π -зв'язків і дипольних взаємодіях. Вплив тих або інших речовин на полімерну провідність значною мірою визначається вибраним для вимірювань чутливим матеріалом. Використання полімерних сенсорів так само, як і металооксидних сенсорів, ґрунтується на широкому застосуванні мікроелектронних технологій (виготовлення електродних підкладок зі щільностями між окремими електродами 10–20 мкм та ін.). Мікронні шари поліпіролу можуть бути сформовані з рідких мономерних компонентів методом електрополяризації при дії циклічної напруги від -0.7 В до 1.4 В. Необхідна різноманітність активних матеріалів для створення лінійки сенсорів досягається як варіюванням параметрів, так і використанням різних (із заздалегідь підібраними властивостями) полімерів. Відповідно до дифузійного характеру поширення молекул газів у чутливому шарі час відгуку полімерного сенсора пропорційний до товщини активної зони полімеру. Для його зниження зону зменшують до мікронних розмірів. Полімерні сенсори працездатні при кімнатних температурах, а тому вони більш прості в налагодженні й експлуатації в складі портативних приладів. Межа виявлення може досягати 0.1 ppm, але звичайно перебуває в діапазоні 10–100 ppm.

Для хеморезистивних сенсорів може використовуватися змінний струм. При застосуванні змінного струму в еквівалентну схему такого сенсора включаються елементи ємності та індуктивності. Отже, не тільки опір, але й контроль ємності чи індуктивності можна використовувати для виявлення та реєстрації газів. Крім того, змінюється значення дійсного та уявного опорів при частотному струмі під впливом різних газів.

17.4. Транзисторні та діодні сенсори

На основі органічних напівпровідників, а саме спряжених полімерів або

низькомолекулярних матеріалів, створені польові транзистори. Перші відомості про тонкоплівкові органічні польові транзистори з ізольованим затвором (ОНПТ) були опубліковані 1987 р. У порівнянні з кремнієвими аналогами, польові транзистори на основі органічних напівпровідників характеризуються простотою виготовлення. Формування органічних плівок здійснюється при низьких температурах. Використання органічних матеріалів можливе при створенні польових транзисторів на гнучких підкладках, що в свою чергу підвищує їх механічну міцність і дає можливість деформувати пристрій не порушуючи при цьому його функціонування.

Органічні польові транзистори можуть бути використані в структурах дисплеїв як керуючі елементи окремих пікселів. Крім цього для створення транзисторів можуть бути використані ті ж матеріали, що застосовуються в органічних світлодіодах.

Можливість друку транзисторів та суцільних інтегральних схем з допомогою струменевих принтерів дозволяє їх використання там, де непотрібні надвисокі швидкості роботи, а визначальний фактор - вартість. Крім того, використання ОНПТ продемонстровані в нових елементах пам'яті, сенсорах, радіочастотних ідентифікаційних картках, електронних газетах, гнучких дисплеях великої площі та ін.

Структура та принцип функціонування ОНПТ. До класу польових відносять транзистори, принцип дії яких ґрунтується на використанні носіїв заряду тільки одного знаку (електронів або дірок). В ОНПТ струм керується електричним полем або інжекцією носіїв заряду, що виникає при прикладанні напруги між затвором і витоком. Керування струмом в польових транзисторах здійснюється зміною провідності каналу протікання струму в транзисторі під впливом електричного поля. За типом напівпровідника можна виділити органічні польові транзистори, з керованою електронною або дірковою провідностями. В органічних напівпровідниках концентрація позитивних та негативних носіїв заряду приблизно однакові, тому тип таких транзисторів в

основному залежатиме від типу інжекттованих носіїв заряду, який у свою чергу залежить від матеріалів електродів. Крім того розрізняють амбіполярні ОНПТ на основі органічних матеріалів з електронною та дірковою провідністю.

ОНПТ є аналогом неорганічного польового транзистора базової конструкції. Структура ОНПТ представлена на рис. 17.6. Польовий транзистор складається з трьох електродів – витік, стік, затвор. U_g та U_{ds} – напруга затвору та стік-витік відповідно. Між електродами витоку та стоку формується напівпровідникова плівка, а затвор відділений тонкою плівкою діелектрика від напівпровідника.

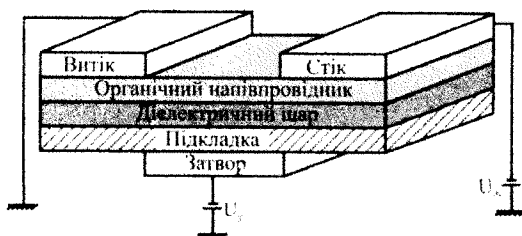


Рис. 17.6. Схематичне зображення ОНПТ

В традиційних неорганічних транзисторах в якості активного напівпровідникового шару в основному використовується легований кремій, або композити з елементів III-V груп, таких як *GaAs*. Прикладена до затвору такого *p*-канального польового транзистора від'ємна напруга формує струмопровідний канал між витоком та стоком, через який протікає дірковий струм, а додатна напруга, прикладена до затвору *n*-канального польового транзистора, формує провідний канал для електронного струму. В цьому каналі носії заряду інжектуються з електродів витоку та стоку, що призводить до струмопроходження.

На відміну від неорганічних, в органічних транзисторах в якості активної плівки використовується високомолекулярні спряжені полімери або низькомолекулярні матеріали. На основі енергетичної діаграми, на якій зображені енергетичні рівні Фермі (E_f) металевих електродів витік-стік та рівні

НОМО – LUMO напівпровідника (рис. 17.7) розглянемо принципи роботи ОППТ. Якщо до затвора не прикладена напруга (рис. 17.7, а), в органічному напівпровіднику відсутні будь-які носії зарядів. Пряма інжекція з електродів витік-стік є єдиним способом створення струму в органічному напівпровіднику.

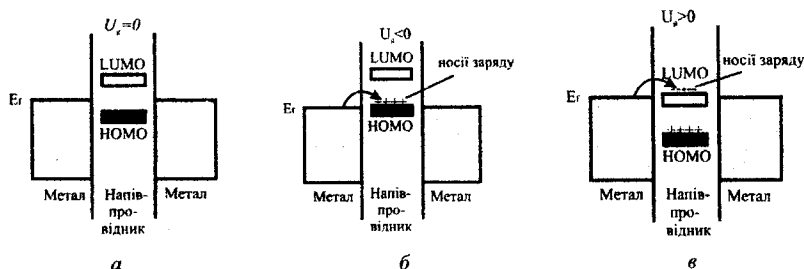


Рис. 17.7. Діаграма для енергетичних рівнів Фермі металевих електродів витік-стік і рівнів НОМО – LUMO напівпровідника: а – при нульовій напрузі на затвор $U_g = 0$; б – при від’ємній напрузі на затворі $U_g < 0$; в – при додатній напрузі на затворі $U_g > 0$

При прикладанні від’ємної напруги на затвор (рис. 17.7, б), на межі органічного напівпровідника та діелектрика, індуються позитивні заряди (формується провідний канал p -типу). Якщо рівень Фермі металевих електродів витік-стік близький до рівня НОМО органічного напівпровідника, тоді позитивні заряди можуть витягуватись електродами прикладеною напругою. При прикладанні до затвора від’ємної напруги (рис. 17.7, в) на межі діелектрика індуються негативні заряди. При великій різниці між рівнями Фермі металевих електродів витік-стік та рівня LUMO напівпровідника малоімовірна інжекція/екстракція носіїв заряду. Якщо рівень Фермі електродів близький до рівня LUMO органічного напівпровідника, тоді носії заряду можуть інjektуватися або витягуватися в електроди за допомогою прикладеної напруги. Відповідно, такий органічний напівпровідник здатний проводити тільки негативні заряди.

У залежності від розміщення контактів витіку та стоку відносно плівки органічного напівпровідника, розрізняють ОППТ, з верхнім або нижнім

розташуванням електродів (рис. 17.8). Також можливе верхнє або нижнє розташування затвору та діелектричної плівки відносно напівпровідника.

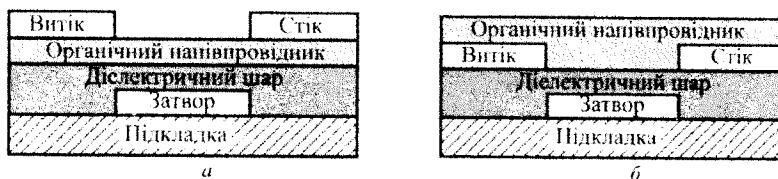


Рис. 17.8. Конфігурації ОПТТ (а – верхнє розміщення контактів, б – нижнє розміщення контактів)

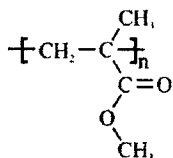
Структури з верхнім розміщенням електродів характеризуються зниженням опору контакту між електродом та органічним шаром через збільшення площі для інжекції носіїв.

Для підкладок ОПТТ використовують кварц, полікарбонат, поліетиленнафталат, поліїмід, поліетилен, скло або кремній. Неорганічні підкладки (кварц, скло, кремній) характеризуються високим значенням температури плавлення та рівномірністю поверхні. При цьому кремнієві пластини виконують роль керуючого електроду – затвору. Полімерні підкладки (тетрафталат, поліїмід) характеризуються високою твердістю та гнучкістю. Вони володіють порівняно високою міцністю та термостійкістю.

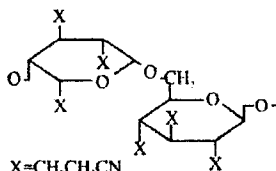
Для діелектричної плівки використовують матеріали з високим значенням опору, що забезпечує запобігання просочування носіїв заряду між затвором та напівпровідниковим каналом. Для формування каналу протікання струму вони повинні володіти максимально можливим значенням діелектричної константи (достатньої смності), яка крім цього забезпечить низькі напруги для перемикання транзистора. При цьому необхідно забезпечити плоскі інтерфейси – границі між діелектриком і активною плівкою з мінімальною кількістю дефектів, при яких можливі якісні транзисторні характеристики.

При використанні неорганічних діелектриків з високим значенням діелектричної константи такі, як оксид танталу (Ta_2O_5) або цирконотитану барію (BZT) в ОПТТ структурі забезпечують низьку напругу споживання при

відтворенні транзисторних характеристик. Приклад використання органічних діелектриків в структурі ОППТ зображені на рис. 17.9 молекулярні структури поліметилметакрилату (polymethyl methacrylate (PMMA)) та ціаноетилова смола. Характеристики деяких діелектричних матеріалів для ОППТ наведені в табл. 17.5.



PMMA Полі(метил метакрилат)



Ціано смоли

Рис. 17.9. Молекулярні структури органічних діелектриків

Таблиця. 17.5

Діелектричні матеріали для ОППТ

Діелектричний матеріал	Діелектрична константа	Метод формування тонкої плівки	Додаткові властивості
Бензоциклобутан	2,65	Ц	Низьке поглинання вологи
PMMA	2,5-4,5	Ц	Незалежний від вологи
Октадецил Трихлорсилан	-	Ц	-
Полімід (BMT, ZTS)	2.6-3.3	Ц	-
Тефлон AF ^К (AF1600 або AF2400)	1.9	Ц	-
Оксид танталу	~3	Ц	Низька абсорбція води
DVS-BCB (силоксановий бібензоциклобутан)	~2,5	Ц	Низька абсорбція води
AlN	9-10.4	В	-
Цирконат титанат барію (BEZ)	17.3	В	-
Ціано смоли	18	Ц	-
Al ₂ O ₃	9	В	-
Ta ₂ O ₃	26	В	-

Для забезпечення функціонування ОППТ з низькими часами перемикання між режимами ввімкнення та вимкнення, матеріал активної плівки повинен володіти високою рухливістю носіїв заряду та стабільністю параметрів.

Основними матеріалами в технології виготовлення ОППТ, що використовуються як активні плівки, є високомолекулярні з'єднання такі як електропровідні полімери та низькомолекулярні матеріали, фталоціаніни,

пентацен, антрацен та багато ін. На відміну від неорганічних матеріалів, органічні матеріали проводять струм за рахунок основних носіїв заряду, тому не існує інверсного режиму роботи ОНПТ. Ця суттєва різниця пов'язана з природою носіїв заряду в органічних та неорганічних напівпровідниках. У добре впорядкованих неорганічних напівпровідниках, таких як монокристал кремнію, делокалізація електронів по еквівалентних вузлах кристалічної ґратки призводить до появи носіїв заряду, що рухаються через суцільне середовище енергетичних рівнів в твердому тілі. У менш впорядкованих органічних напівпровідниках, механізм струмопроходження має стрибкоподібний характер між дискретними локалізованими енергетичними рівнями окремих молекул. Наявність домішок або неоднорідностей в структурі органічних напівпровідників призводить до появи "пасток", які змінюють відносні рівні енергії та сповільнюють потік носіїв заряду.

В табл. 17.6 наведені деякі органічні напівпровідники в структурі ОНПТ.

Таблиця. 17.6

Органічні матеріали ОНПТ

Матеріал	Рухливість μ , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Геометричні розміри канал, W/L	Метод формування тонкої плівки
Фталоціанін міді	0,01...0,02	-	В
Пентацен	2,7	20...70	В
Політіюфен	$\sim 10^{-5}$	-	Ц
Пентацен	1,5	2,5	В
Пентацен	0,21	1,000	Ц
РЗНТ	0,1	-	Ц
Полі-3-гексельтіюфен (РЗНТ)	$0,96 \cdot 10^{-4}$	-	Ц
Діфталоціанін	10^{-3}	12	В
Поліцитилен	$4 \cdot 10^{-5}$	180	Ц
α - ω -гексатіюфен	0,03	21	В
Полі(3-гексатіюфен)	0,015...0,045	20,8	Ц
BTET	0,001	~ 17	Ц
α - ω -дигексил-гексатіюфен	0,13	7,3	В
DH α 4T	0,039	4	В
α , ω -діалкалтіюфен	0,01	-	Ц
PAPSAH	2,14	-	Ц
ADT	0,15	1,5...4	В

В – вакуумне напылення

Ц – центрифугування.

Для електродів ОНПТ використовують золото, платину, алюміній, паладій, хром, магній, полі-3-4-етилендіоксинтіофен (PEDOT), графіт, легований поліанілін тощо. Можлива модифікація електродів, наприклад, додавання нікелю в золото, що покращує його адгезію при формуванні плівок на діелектричному оксиді. Використання паладію (з відносно високою роботою виходу) покращує інжекцію носіїв заряду в деякі органічні напівпровідники. Низька робота виходу таких матеріалів як магній, кальцій чи алюміній забезпечує збільшення електронної рухливості у монокристалі (від $2,2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при кімнатній температурі до $3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при низьких температурах). Робота виходу золота становить 4,7 еВ, а НОМО рівень більшості органічних напівпровідників знаходиться біля цього значення, і тому між золотом та органічним напівпровідником може формуватись омічний контакт. Спостерігається покращення електричних характеристик.

До основних параметрів та характеристик ОНПТ належать:

- максимальний струм стоку I_{dmax} (при $U_g = 0$);
- максимальна напруга стік-витік $U_{ds max}$;
- напруга відсікання $U_{d sat}$ – це напруга між стоком та витіком, при якій струм стоку виходить на насичення;
- внутрішній (вихідний) опір r_i , – опір транзистора між стоком і витіком (опір каналу) для змінного струму:

$$r_i = \frac{\Delta U_{ds}}{\Delta I} \quad (17.1)$$

при $U_g = \text{const}$:

- крутість перехідної характеристики – відношення зміни струму стоку до відповідної зміни струму на затворі:

$$S = \frac{\Delta I_d}{\Delta U_g}, \quad (17.2)$$

яка при $\Delta U_{ds} = \text{const}$ відображає вплив напруги затвора на вихідний струм транзистора;

- вхідний опір $r_i = \frac{\Delta U_{ds}}{\Delta I}$, який при $\Delta U_{ds} = \text{const}$ транзистора визначається

опором p - n -переходів у зворотному напрямку. Вхідний опір польових транзисторів з p - n -переходом досить великий (досягає одиниць і десятків МОм).

- максимальна частота транзистора, яка залежить тільки від постійної часу пере загрузки вхідної та вихідної ємностей транзистора і визначається за формулою

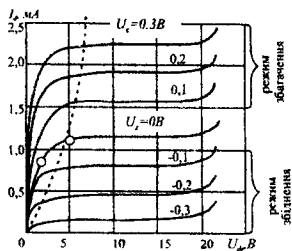
$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi R_k C_0}, \quad (17.3)$$

де R_k – середнє значення опору каналу; C_0 – ємність між затвором і каналом при заземлених стоку, витоку та підкладці.

Також до важливих параметрів органічних плівкових польових транзисторів відносяться геометричні параметри такі як L – довжина каналу, ширина каналу Z і товщина діелектрика d_i .

Основними характеристиками ОППТ є вольт-амперні характеристики. Для них характерні два види вольт-амперних характеристик: стокові (вихідні) і стоко-запираючі (перехідні).

Стокова характеристика ОППТ з каналом n -типу, тобто залежність струму стоку (I_d) від напруги стік-витік (U_{ds}) при фіксованій нарузі на затворі (U_g) $I_d = f(U_{ds})$ показані на рис.17.10, а.



а



б

Рис. 17.10. Сімейство вихідних ВАХ (а) і перехідна характеристика (б) МДН-транзистра з вбудованим каналом

При $U_g = 0$ через прилад протікає струм, який визначається початковою провідністю каналу. У разі прикладання до затвора напруги $U_g < 0$ поле затвора відштовхує електрони – носії заряду в каналі, що призводить до зменшення їх концентрації в каналі, його провідності. Внаслідок цього вихідні характеристики при $U_g < 0$ розташовуються нижче за криві характеристик при $U_g = 0$.

Подаючи на затвор напругу $U_g > 0$, поле затвора притягує електрони в канал з напівпровідникової пластини (підкладки) p -типу. Концентрація носіїв заряду в каналі збільшується, провідність каналу росте, струм стоку I_d збільшується. Стокові характеристики при $U_g > 0$ розташовуються вище від кривої при $U_g = 0$.

При подачі на затвор напруги, негативної відносно витоку, в каналі створюється електричне поле, під впливом якого електрони виштовхуються з каналу в підкладку, а дірки потрапляють з підкладки в канал. Канал збіднюється основними носіями заряду, його провідність зменшується і струм стоку зменшується. Такий режим транзистора називають *режимом збіднення*.

У таких транзисторах при $U_g = 0$, прикладаючи напругу між стоком і витоком ($U_{ds} > 0$), протікає струм стоку (потік електронів) $I_{d,loch}$, який називають *побчатковим*.

Стоко-запираюча характеристика ОППТ з каналом n -типу (залежність струму стоку від напруги на затворі) $I_d = f(U_g)$ наведена на рис. 17.10, б.

Тонкоплівкові польові транзисторні структури для сенсорів. Органічні тонкоплівкові польові транзистори (ОППТ) ефективно застосовуються в сенсоріці. Загалом, ОППТ складається з напівпровідникового активного шару та трьох електродів - *стоку, витоку та затвора*. Затвор відокремлений від активного шару діелектричною плівкою. Під час роботи транзистора між електродами стік-витік подається напруга та вимірюється струм. Потенціалом на затворі керують струмом. Струм між електродами стік-витік змінюється,

якщо активна плівка взаємодіє з досліджуванним газовим середовищем що й дає можливість його реєструвати.

На рис. 17.11 зображені два типи сенсорних транзисторів на основі органічних напівпровідників для виявлення газів. Рис. 17.11 *a* – структура польового транзистора з ізольованим затвором (ІПТЗ), виконаним з електропровідного полімеру. При цьому струм тече через інший напівпровідниковий шар (наприклад, кремній). На рис. 17.11 *б* показана конфігурація тонкоплівкового транзистора (ТПТ) з активним шаром, виконаним з органічного напівпровідника.

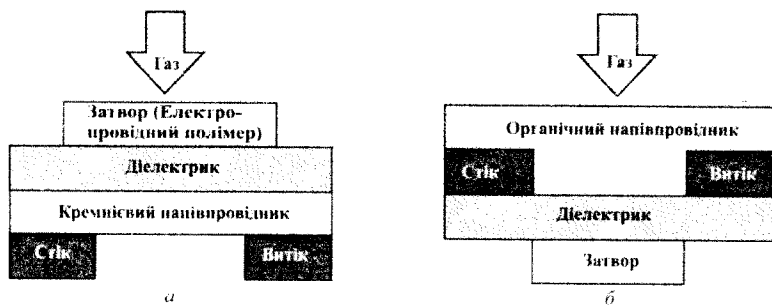


Рис. 17.11 Схематичне зображення конфігурації сенсорних транзисторів.

Величина струму на стоці залежить від потенціалу на затворі. Струмовим каналом є конденсатор, де кремій виконує функцію одного з електродів, а електропровідна полімерна плівка – іншого. На електродах електронний зв'язок створює електричне поле, пропорційне до різниці роботи виходу матеріалів електродів. Електроди задають струм стоку і витіку. Перенесення електронів між молекулами досліджуваного газу і активним полімерним шаром змінює роботу виходу полімеру та призводить до зміни струму між стоком-витоком при сталій напрузі на затворі.

В ІПТЗ електропровідність полімеру не впливає на струм між стоком і витіком, тому відгук викликаний модуляцією роботи виходу затвора, виготовленого з електропровідного полімеру. Цей тип датчиків використовують для виявлення різних газів.

Органічний діод із сенсорними властивостями, як видно з рис.17.12 є доволі простим пристроєм. В якості активної плівки переважно використовують стійкі на повітрі органічні напівпровідники *p*-типу.

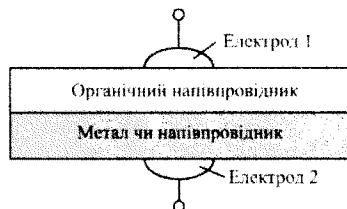


Рис.17.12. Схематичне зображення конфігурації діодного сенсорного пристрою на основі органічних напівпровідників.

У діодних сенсорних структурах на межі розділу органічний напівпровідник/металевий електрод утворюється бар'єр Шоткі. Після експонування діода молекулами газу, до якого чутлива активна органічна плівка, змінюються кілька електричних параметрів діода, наприклад, густина струму.

Для контролю газового середовища аміаку використовуються діодні структури ITO/NiPc/Al на основі молекулярного напівпровідника фталоціаніну нікелю. Плівки фталоціаніну нікелю наносять на скляну підкладку (при температурі 373 К, $10 \times 10 \text{ мм}^2$) з суцільним прозорим провідним покриттям оксиду індію (In_2O_3), легованого оловом (indium-tin-oxide ITO) ($R_s=40 \text{ Ом/см}$) загальновідомим методом вакуумного наплення фталоціанінів при залишковому тиску, що не перевищував 10^{-5} Па .

Схематичне зображення сенсорної структури ITO/NiPc/Al наведено на рис. 17.13.

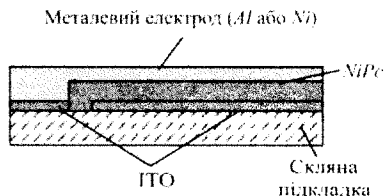


Рис. 17.13. Схематичне зображення перерізу гетероструктури ITO/NiPc/метал

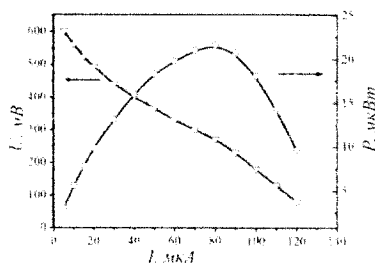


Рис. 17.14. Криві навантаження бар'єрної структури ITO/NiPc/Al в газовому середовищі аміаку ($P = 11.7$ кПа) при кімнатній температурі.

На рис. 17.14 зображена експериментальна залежність навантажувальних характеристик бар'єрної структури ITO/NiPc/Al в газовому середовищі аміаку, створеному в закритому об'ємі при кімнатній температурі, використовуючи 10% водний розчин, над яким поміщали зразок (тиск насиченої пари аміаку становив $P = 11.7$ кПа).

Генеравання електроенергії у системі ITO/NiPc/Al можна розглядати як результат перебігу електрохімічних процесів за участі алюмінію та фталоціаніну нікелю в електроліті за такою схемою. Аміак з парами вологи адсорбується на поверхні алюмінію з утворенням лужного розчину, який розчиняє захисну оксидну плівку. Внаслідок цього алюміній активується, що спричиняє перебіг окисно-відновного процесу, який можна зобразити такими напівреакціями:



Процес іонізації алюмінію за реакцією (17.5) локалізований у частинах поверхні з найвищою енергією. Переважно це виступи, пори та інші дефекти (рис. 17.15, а), навколо яких з часом утворюються специфічні розводи. Вони тим більші, чим більш вираженими є дефекти поверхні (рис. 17.15. б).

В міру проходження реакції (17.5) з утворенням атомарного нікелю виникає послаблення донорно-акцепторного зв'язку із фталоціаніном. Не виключене його руйнування з наступною міграцією атомів нікелю та

формуванням кластерів, колоїдних чи наночастинок. Зі збільшенням частки «зруйнованих» комплексів $NiPc$ зменшується концентрація іонів Ni^{2+} , що спричиняє сповільнення реакції (17.5) і, відповідно, електрогенеруючого процесу загалом. Водночас послаблюються напівпровідникові властивості фталоціаніну нікелю. Отже, природу генерації струму в структурі можна пояснити таким механізмом: у результаті активації алюмінію електрони долають потенціальний бар'єр $NiPc/Al$ та відновлюють нікель молекули фталоціаніну, внаслідок чого в плівці виникає надлишковий негативний заряд, який надходить у зовнішнє електричне коло.

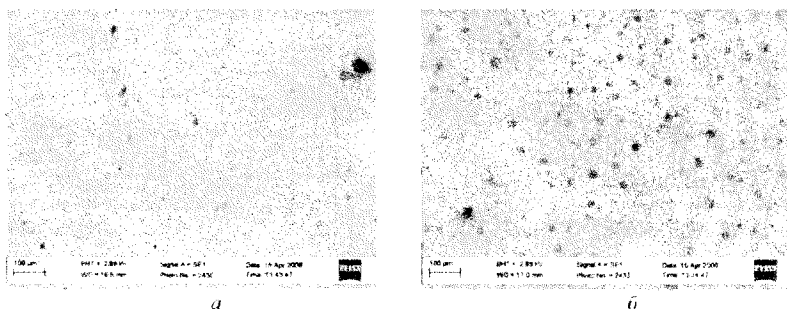
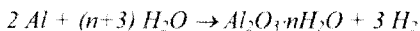


Рис. 17.15. SEM поверхні наплененого алюмінію на плівку фталоціаніну нікелю (а) початкової та після оброблення паром аміаку протягом 60 хв з одночасним зчиттям навантажувальних характеристик (б)

* Одночасно з реакцією (17.4) відбувається спряжена реакція взаємодії активованого алюмінію з водою з утворенням гідратованого оксиду $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, тобто відбувається корозія:



Заміна алюмінієвого контакту до $NiPc$ на нікелевий унеможливило проходження окисно-відновних реакцій між нікелем та $NiPc$, що підтверджується відсутністю генерації струмопроходження в структурі ГТО/ $NiPc/Ni$, подібно до структури ГТО/ $NiPc/Al$ під впливом аміачного середовища. Натомість спостерігається динаміка зміни значення опору структури ГТО/ $NiPc/Al$ (рис. 17.16) за наявності та відсутності впливу аміачного

середовища величина опору структури та час спрацювання обмежується максимальним порогом вимірювання приладу в наведених залежностях 50 МОм та 0.5 с відповідно).

Таку динаміку зміни опору структури ІТО/*NiPc*/*Al* можна пояснити, тим, що за рахунок взаємодії молекул аміаку з молекулами води в об'ємі напівпровідника утворюються іони NH_4^+ та OH^- , $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$, які спричиняють іонну провідність, що призводить до значного збільшення елетропровідності системи загалом.

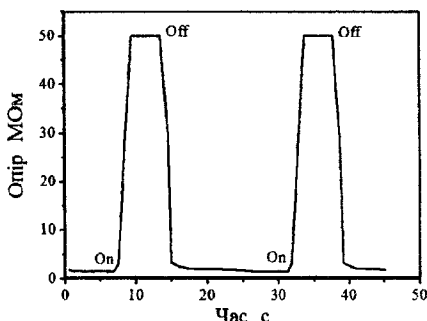


Рис. 17.16. Зміна опору структури ІТО/*NiPc*/*Ni* при взаємодії з аміачним середовищем (тиск насиченої пари аміаку становить $P=11.7$ кПа)

У порівнянні з хеморезисторами транзистори та діоди забезпечують більше параметрів вимірювання. Отже, вони можуть дати детальнішу інформацію про напівпровідникові властивості активних плівок органічних напівпровідників. Більше того, нижня межа виявлення та чутливість сенсорів на основі транзисторів є кращими, ніж у хеморезисторів через підсилення сигналу транзисторними пристроями.

17.5. Оптичні сенсорні пристрої та сенсори на основі поверхнево-плазмового резонансу, п'єзоелектричних ефектів та поверхнево-акустичних хвиль

В ультрафіолетових, видимих та інфрачервоних спектрах відображається електронна конфігурація органічних напівпровідників. Під час легування

мінється спектр поглинання плівок таких матеріалів за рахунок утворення нових поляронних та біполяронних груп. Спектр може також повернутися до своєї початкової форми після легування за рахунок проходження окисно-відновних реакцій. Отже, реєстрацію газу можна проводити з використанням електропровідних полімерних плівок за зміною ультрафіолетових, видимих та інфрачервоних спектральних характеристик. Тонкі плівки електропровідних полімерів та молекулярних напівпровідників використовуються для виготовлення оптичних сенсорів, тому що їхній спектр поглинання можна легко зафіксувати спектрометрами. Найпростіший такий оптичний сенсор – це тонка плівка електропровідного полімеру на скляній підкладці. Для того, щоб безпосередньо виміряти спектральні зміни такого оптичного сенсора використовують УФ-, В- та ІЧ-спектрометри. Інформативністю таких сенсорів є, як правило, зміни спектра пропускання або поглинання активного шару.

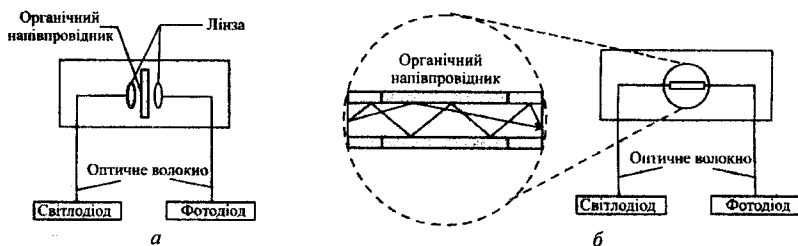


Рис.17.17. Конфігурація оптичних сенсорів на основі органічних напівпровідників з використанням оптичного волокна.

Збільшення величини відстані детектування газового середовища можна реалізувати на основі оптичних сенсорів з використанням оптичного волокна для вимірювання поглинання плівки органічного напівпровідника. Дві типові конфігурації оптичних сенсорів зображено на рис.17.17. Одна з них – це розміщення активної полімерної плівки на перерізі волокна (рис.17.17 а), в іншій – волоконно-оптичний сенсор – на невелику частину волокна нанесено плівку органічного напівпровідника (рис.17.17 б).

Для чутливих елементів волоконно-оптичного сенсора використовують плівки ПАН (рис. 17.18). Така конструкція характеризується простотою з'єднання та варіацією джерела та приймача випромінювання з кварцовою серцевиною. механічною міцністю за рахунок геометричних розмірів стрижня (діаметр 3 мм, довжина 10 см), відповідністю матеріалу серцевини (кварц) більшості оптичних волокон.

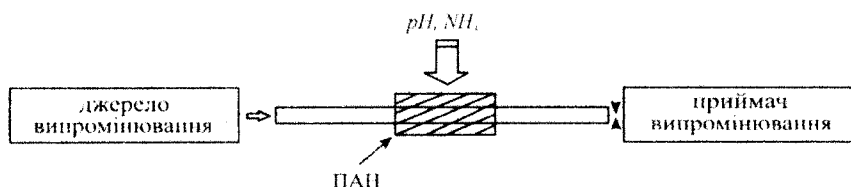


Рис. 17.18. Схематичне представлення моделі кварцовий стержень-ПАН.

Формування тонких плівок ПАН адсорбційним методом відбувалося при експозиції ділянки кварцового стержня в розчині полімеру з одночасним обертанням стержня відносно власної осі з частотою 0,5 Гц, яку забезпечував кроковий двигун, з подальшим промиванням стержня у деіонізованій воді. Формування плівок ПАН можна провести термовакуумним осадженням при температурі випарника 400–450^oС. У цьому разі отримують плівку ПАН нелегованої форми – емеральдинової основи (рис. 17.19, а). Для отримання електропровідної (чутливої до рівня рН та аміаку) форми ПАН проводять легування поліаніліну, витримуючи плівку в 0,5 М розчині H_2SO_4 протягом двох годин, після чого плівку промивають дистильованою водою і сушать у вакуумі (рис. 17.19, б).

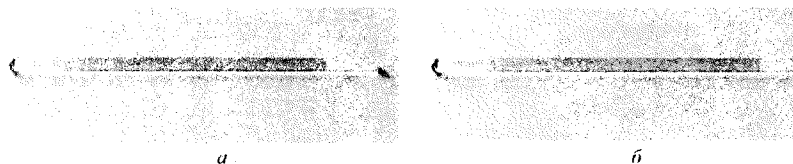


Рис. 17.19. Світлинні структури кварцовий стержень – ПАН, з нелегованою (а) та леговою (б) формою поліанілінового шару

Величину оптичного відгуку сенсора залежно від концентрації аміаку та рівня водневого показника, з урахуванням впливу методів отримання чутливого шару сенсора (хімічного осадження та вакуумного напылення) на трьох довжинах хвиль у середовищі аміаку, представлено на рис. 17.20. Зазначимо, що подібний характер залежностей спостерігається під час дослідження оптичних характеристик плівок ПАН у середовищі аміаку. Зменшення вихідного оптичного сигналу, очевидно, пов'язане зі зменшенням розсіюючого поглинання в плівці ПАН під впливом газу, що супроводжується проникненням випромінювання з кварцової серцевини в полімерну модифіковану ділянку волокна.

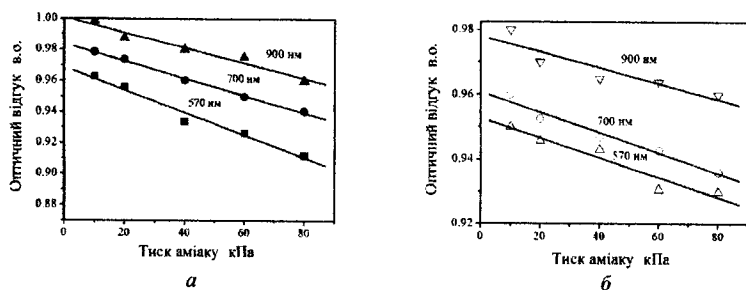


Рис. 17.20. Оптичний відгук сенсора для різних тисків аміаку на трьох довжинах хвиль при нанесенні чутливого елемента термовакуумним напыленням (а) та хімічним осадженням (б)

З рис. 17.21, де представлена залежність оптичного відгуку сенсора від різного значення водневого показника середовища, випливає, що характер оптичного відгуку на зміну рН істотно залежить від довжини хвилі випромінювання, яке проходить крізь кварцовий стрижень.

Зміна оптичного відгуку сенсора в середовищах із різним рівнем рН пов'язана зі зміною хімічної структури та оптичних властивостей ПАН під дією протонування. У кислих середовищах, за рахунок катіон-радикальної структури протонованого ПАН, низькоенергетичні електронні переходи спричиняють поглинання в ближній інфрачервоній області. У лужних середовищах ПАН

депротонований, формується структура, в якій відсутні низькоенергетичні електронні рівні, в результаті чого істотно зменшується поглинання в ближній ІЧ-області. При цьому домінує поглинання у видимому діапазоні спектра, пов'язане з переходом поляронний рівень - π^* рівень.

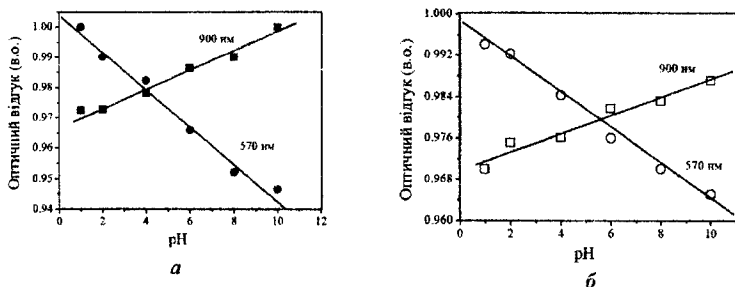


Рис. 17.21. Оптичний відгук сенсора для різних рівнів водневого показника на двох довжинах хвиль при нанесенні чутливого елемента термовакуумним напыленням (а) та хімічним методом (б)

Зазначимо, що характер залежності оптичного відгуку даного сенсора від рівня рН корелює з попередніми даними зміни оптичного поглинання плівок ПАН. Як видно з рис. 17.22, більша крутість зміни оптичного відгуку сенсора спостерігається при термовакуумному нанесенні чутливого шару.

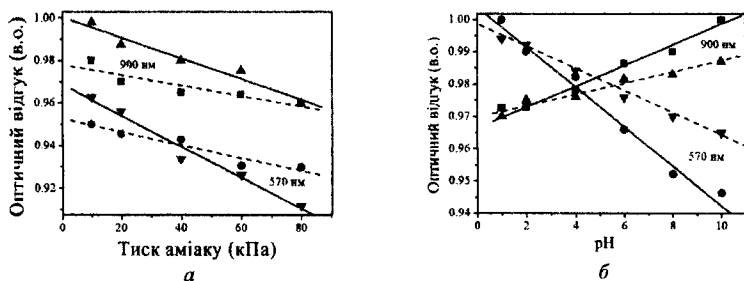


Рис.17.22. Оптичний відгук сенсора для різних тисків аміаку (а) та рівнів водневого показника середовища (б) при нанесенні чутливого елемента термовакуумним напыленням (—) та хімічним осадженням (---)

Принцип роботи більшості волоконно-оптичних сенсорів базується на модуляції показника заломлення чутливого шару сенсора під впливом

зовнішніх факторів. Враховуючи значне оптичне поглинання легованої полімерної плівки на довжинах хвиль 570нм, 900нм при різних значеннях рН та NH_3 , використання моделі “прозора однорідна плівка–поглинаюча підкладка” є некоректним для проведення лазерно-еліпсометричних вимірювань показника заломлення на робочій довжині хвилі еліпсометра (632 нм). Отже, у разі використання стандартних лазерно-еліпсометричних методів, неможливим є встановлення кореляції між зміною показника заломлення плівки, концентрацією аміаку та рівнем рН. Однак характер залежності оптичного відгуку модельної структури кварцовий стержень – ПАН від рівня рН та тиску аміаку добре узгоджується з результатами спектроскопічних досліджень плівок ПАН, осаджених на поверхні оптично прозорого напівпровідника (SnO_2), в тому розумінні, що зменшення пропускнуої здатності оптичного сигналу пов'язане зі зменшенням поглинання в плівці, що супроводжується проникненням випромінювання з кварцової серцевини в полімерний шар. Під впливом тиску аміаку, відбувається зменшення оптичного поглинання в усій області спектра (рис.17.22), що призводить до зменшення оптичного відгуку структури кварцовий стержень – ПАН. Стосовно впливу різного рівня рН на вихідний сигнал структури, визначальну роль відіграє довжина хвилі випромінювача. При низьких значеннях рН мінімальне поглинання спостерігається у видимій області спектра, максимальне – в ближній інфрачервоній, при високих значеннях рН – навпаки.

Сенсори на основі поверхнево-плазмонного резонансу (ППР) ще одні з пристроїв виявлення пари газів з використанням оптичного випромінювання, який дозволяє уникнути деградаційних процесів у плівках органічних напівпровідників при електрохімічних реакціях за рахунок електрохімічних процесів. *Поверхнево-плазмонні хвилі* – вільні коливання електронів на межі розділу металу та діелектричного матеріалу. Їхні кванти – поверхневі плазмони. Будь-які зміни у властивостях діелектричного шару поблизу межі розділу будуть впливати на утворення плазмонів. Незначна зміна умов падіння

променя світла (кута падіння) поблизу резонансного кута для утворення плазмонів може викликати різку зміну інтенсивності відбитого променя. Сенсор ППР типової конфігурації показано на рис. 17.23 (типу конфігурації Кречман).

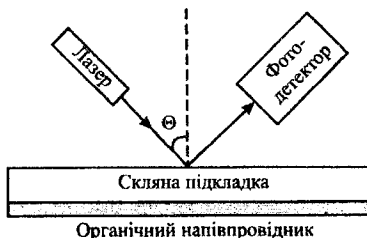


Рис.17.23. Типова схема конфігурації сенсора на основі поверхнево-плазмонного резонансу оптичного випромінювання.

На основі змін інтенсивності відбитої хвилі оптичного випромінювання реєструють наявність газів. Такий тип сенсорів характеризується високою чутливістю, але процедура реєстрації газів є доволі складною.

Для дослідження відгуку ППР структури на основі плівки фталоціаніну нікелю при дії насиченої пари різних рідин може бути використаний пристрій, зображена на рис. 17.24. В основу покладено оптичний метод контролю впливу токсичних газів шляхом вимірювання зміни кутової залежності коефіцієнта відбивання (форми кривої плазмового резонансу) в структурі $Au/NiPc$ під дією насиченої пари ацетону, ксилолу, хлороформу, водного розчину етилового спирту, аміаку та води.

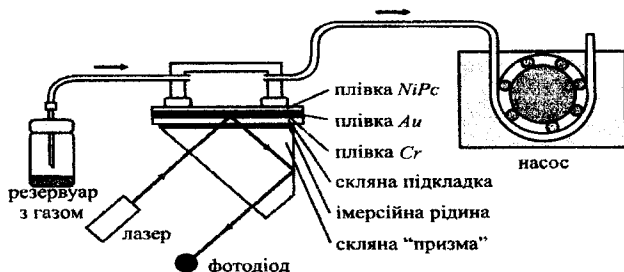


Рис. 17.24. Схема експериментального пристрою та досліджуваної структури

Залежності зміщення позиції кута ППР від концентрації токсичних газів на прикладі водного розчину етилового спирту, зображені на рис. 17.25, є типовими і для інших газів.

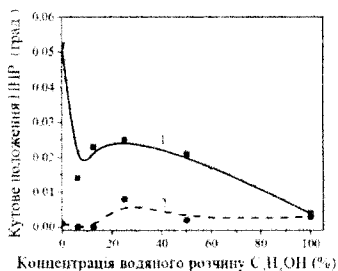


Рис. 17.25. Залежності зміщення кутового положення ППР від концентрації водного розчину етилового спирту. 1 - Зсув кута ППР, що відповідає піковому відгуку; 2 - Зсув кута ППР, що відповідає відгуку після стабілізації впродовж 1 хвилини після введення насиченої пари.

Вимірювання проводилися при введенні у кювету насиченої пари газів і стабілізації концентрації газу впродовж 1 хвилини після введення. Значна відмінність у значеннях зсуву кута ППР між першою та другою залежностями може бути пояснена випаровуванням молекул спирту та молекул води і їх виходом за межі плівки. Проте і на першій, і на другій залежності спостерігається максимум для концентрації розчину, ~ 25%. Найбільш чутливими до насиченої пари водних розчинів етилового спирту є плівки фталоціаніну нікелю в околі концентрації, ~ 25 %.

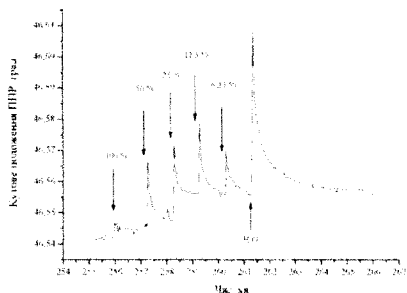


Рис. 17.26. Вимірювання ППР-сенсограма відгуку плівки фталоціаніну нікелю на золотій плівці в залежності від насиченої пари різної концентрації водних розчинів етилового спирту.

Залежність кутового положення ППР від часу (ППР-сенсограма), що відповідає зміщенню позиції кута плазмонного резонансу (ППР – відгуку) плівки фталоціаніну нікелю від насиченої пари водних розчинів етилового спирту різної концентрації приведені на рис. 17.26.

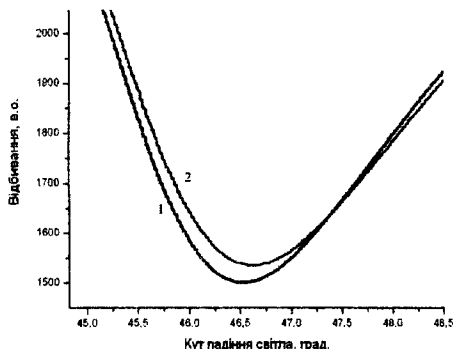


Рис. 17.27. Виміряні ППР-криві для плівки фталоціаніну нікелю на золоті до (крива 1) та після (крива 2) дії насичених парів 6,25 % водного розчину етилового спирту.

На рис. 17.27 зображені ППР-криві, що відповідають плівці фталоціаніну нікелю на золоті до (крива 1) та після (крива 2) дії насиченої пари 6,25 % водного розчину етилового спирту. З рис. 17.27 видно, що кутове положення ППР зростає під впливом насиченої пари, що відповідає накопиченню молекул пари на поверхні та в товщі плівки.

Величини ППР-відгуків при дії на плівку фталоціаніну нікелю та на поверхню золота насиченої пари ацетону, ксилолу, хлороформу, етилового спирту аміаку та води наведені в табл. 17.7.

Плівки фталоціаніну нікелю, отримані методом термовакuumного напилення, використовують для створення сенсорів токсичних газів, а саме, для визначення концентрації пари ацетону, ксилолу, хлороформу, етилового спирту, аміаку тощо. Нереверсивність ППР-відгуку пояснюється відсутністю швидкої десорбції молекул газів. Піковий характер відгуку ілюструє кінетику випаровування молекул досліджуваних газів.

Величини ППР-відгуків при дії на поверхню золота та на плівку фталоціаніну нікелю на золоті токсичних газів

Газ	ППР-відгук на Au, град.	ППР-відгук на Au/PcNi, град.	Підсилення ППР-відгуку, раз.
Ацетон	0,009	0,016	1,77
Ксилол	0,008	0,016	2
Хлороформ	0,006	0,013	2,16
етиловий спирт	0,003	0,008	2,66
етиловий спирт 30 %	0,032	0,115	3,59
Аміак	0,044	0,145	3,29
водяна пара	0,028	0,125	4,46

Сенсори на основі п'єзоелектричного кристала. На основі п'єзоелектричних кристалів створюють два типи сенсорів – мікроваги на основі кварцового кристала (МКК) і сенсори на основі поверхнево-акустичних хвиль.

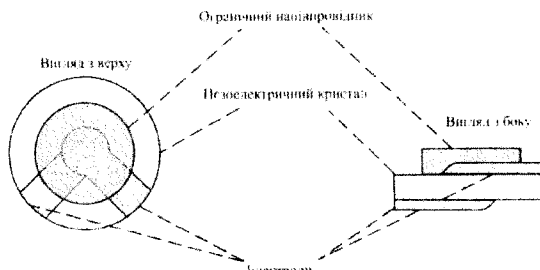


Рис 17.28. Типова схема мікроваги на основі кварцового кристала з використанням плівки органічного напівпровідника.

Типова схема МКК показана на рис 17.28. Вона складатиметься з електропровідного полімеру, нанесеного на кварцовий кристал, і пари електродів. Резонансна частота кварцового кристала із змінами його маси описується формулою:

$$\Delta F = \frac{\Delta m F^2}{A \sqrt{\mu \rho_c}}$$

де ΔF – зсув резонансної частоти, F ; Δm – зміна маси на поверхні кварцового кристала; μ – модуль зсуву; ρ – густина кварцового кристала; A – площа

поверхні. Отже, вимірюванням ΔF можна визначити масу адсорбції та подальшої концентрації газів.

Сенсори на основі поверхнево-акустичних хвиль. Стандартна конструкція сенсорів на основі поверхнево-акустичних хвиль зображена на рис. 17.29. На

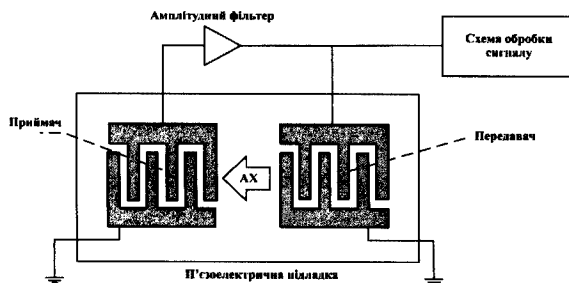


Рис. 17.29. Схематичне зображення сенсора на основі поверхнево-акустичних хвиль.

генерується радіочастотне випромінювання, яке викликає деформацію в п'єзoeлектричній підкладці. Ця деформація призводить до генерації акустичної хвилі, яка проходить між передавачем і приймачем. Коли акустична хвиля досягає приймача, механічна енергія перетворюється на змінну напругу.

Адсорбція та десорбція газів у полімерній плівці можуть модулювати

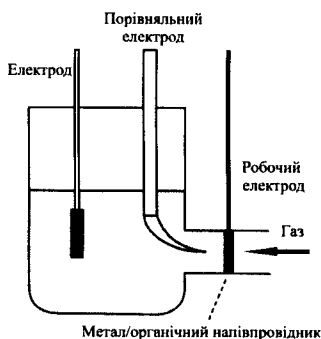


Рис. 17.30. Схема газового сенсора на основі електролітичної кювети.

п'єзoeлектричному кристалі формують передавач та приймач на основі гребін-кових електродів. Органічна полімерна плівка наноситься між цими двома електродами. За рахунок змінної напруги в передавачі

форму акустичної хвилі. Адсорбція дуже малої кількості газу приводить до зміни частоти акустичної хвилі. Фаза або зсув частоти буде відрізнятися при порівнянні вхідної та вихідної напруги (напруги на передавачі та приймачі).

Амперометричний сенсор - це зазвичай кювети розділені електродом з плівкою органічного напівпровідника (див. рис. 17.30). Одна з кювет заповнена

електролітом (зазвичай розчин неорганічної кислоти) для отримання H^+ іонів та забезпечення іонної провідності.

Коли на електрод подається напруга, молекули газу спричиняють анодне окислення або катодне відновлення, що призводить до зміни струму, що й покладено в основу реєстрації газового середовища.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 17

1. Будова сенсорів газу на основі органічних матеріалів.
2. Принцип функціонування органічних сенсорів газу.
3. Вплив температури на роботу органічних сенсорів газу.
4. Взаємодія молекул газу з плівковим органічним матеріалом.
5. Механізм взаємодії молекул аміаку з поліаніліном.
6. Зміна будови поліаніліну при впливі рН.
7. Окисно-відновні реакції при створенні хімічних сенсорів.
8. Хеморезистивні сенсори.
9. Зустрічно-гребінкові хеморезистивні сенсори та їх еквівалентна схема.
10. Діодні структури сенсора на основі органічних матеріалів.
11. Органічні польові транзистори з ізолюваним затвором; елементи сенсорних пристроїв.
12. Схематичне зображення органічного польового транзистора.
13. Діаграма енергетичних рівнів Фермі в органічному польовому транзисторі з ізолюваним затвором.
14. Рівні HOMO та LUMO в енергетичній діаграмі в сенсорі на основі польового органічного транзистора.
15. Основні органічні напівпровідникові матеріали для сенсорів.
16. Основні параметри органічного польового транзистора для створення сенсорів.
17. Сімейство вихідних вольт-амперних характеристик МДН-транзистора.
18. Тонкоплівкові польові транзисторні структури для сенсорів.

19. Оптичні органічні сенсори на основі світловодів.
20. Сенсори фізичних величин на основі системи скловолокно-рідкий кристал.
21. Принцип функціонування на основі поверхнево-плазмонного резонансу.
22. П'єзоефект для створення органічних сенсорів. Структура, конструкція.
23. Органічні сенсори на основі поверхнево-акустичних хвиль.

Розділ 18. ЕЛЕМЕНТИ ПАМ'ЯТІ ТА ЛОГІКИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

18.1. Структура органічних елементів пам'яті

Елемент пам'яті це пристрій або записуючий засіб, який зберігає інформацію в аналоговій чи цифровій формі у певному інтервалі часу. Елемент пам'яті – один з фундаментальних компонентів всіх сучасних комп'ютерів та електронних систем. В основному електронні елементи пам'яті базуються на використанні неорганічних напівпровідників.

Елементи пам'яті повинні забезпечувати такі параметри:

- мінімальний час перемикання з одного стану провідності в інший;
- максимальний час зберігання інформації;
- ефективність збереження інформації;
- стійкість до перепаду напруг;
- довготривала стабільність;
- компактні розміри;
- низька вартість.

Елементи пам'яті згідно принципу функціонування можна розділити на декілька типів поданих на рис. 18.1.

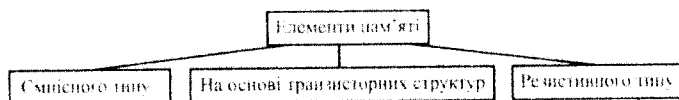


Рис. 18.1. Класифікація елементів пам'яті згідно принципу роботи

Пам'ять смісного типу. В пам'яті смісного типу основний елемент, у якому зберігається інформація, це конденсатор. Дані в ньому зберігаються у вигляді наявності чи відсутності електричного заряду на його площинах, причому відсутність заряду позначається як «0», наявність – «1». Наприклад, звичайна динамічна пам'ять з довільним доступом (Dynamic Random Access Memory - DRAM) складається із сітки конденсаторів та зв'язаних з ними

контактних і сигнальних транзисторів. Кожен елемент зберігання інформації складається з одного конденсатора і одного транзистора, подібна схема також називається «1Т-1С» (рис. 18.2, а).

Запис відбувається шляхом активації відповідного керуючого транзистора через керуючу лінію, що дозволяє заряду «стекти» для запам'ятовування «0», чи навпаки, пропустити заряд в комірку, що буде означати «1». Зчитування відбувається подібним чином через лінію даних, транзистор знов активується, стікання заряду аналізується підсилювачем зчитування. Якщо імпульс заряду відзначається підсилювачем, то комірка містить заряд і таким чином зчитується «1», відсутність подібного імпульсу означає «0». Необхідно зазначити, що комірка зчитується один раз, тому для того, щоб зберегти значення, яке вона містила (наприклад, «1») комірку необхідно перезарядити. Крім того, якщо комірка втрачає свій заряд протягом деякого часу внаслідок просочування струму, то через певний проміжок часу потрібна регенерація її вмісту.

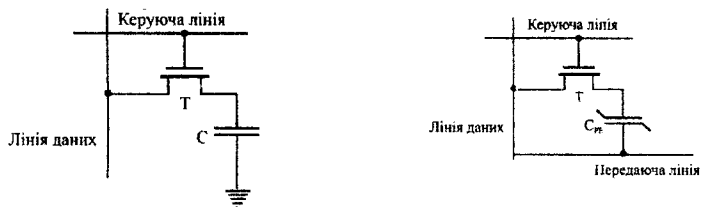


Рис. 18.2. Елемент DRAM пам'яті (а) та елемент RAM пам'яті (б)

До цього типу пам'яті відноситься сегнетоелектрична оперативна пам'ять RAM (рис. 18.2, б). В конденсаторі RAM-комірки застосовується діелектрична структура, що включає в себе сегнетоелектрик, зазвичай його роль відіграє п'єзокераміка цирконат-титанат свинцю (PZT). Сегнетоелектрик має нелінійний зв'язок між електричним полем, що застосовується і зарядом, який зберігається. У випадку RAM, для запису бінарної одиниці на передаючу лінію подається додатна напруга, лінія даних заземляється, по керуючій лінії

подається сигнал, що відкриває транзистор – відбувається негативна поляризація конденсатора – комірка приймає значення "1". Запис нуля – навпаки – на лінію даних подається додатна напруга, передаюча лінія заземлюється, по керуючій лінії подається сигнал, що відкриває транзистор – відбувається позитивна поляризація конденсатора – комірка приймає значення "0". В обох випадках використовується додатна напруга, яка подається з різних напрямків.

Пам'ять на основі транзисторних структур. Неорганічні транзистори широко використовуються в звичайних елементах пам'яті, наприклад, статична оперативна пам'ять з довільним доступом (static random access memory, SRAM). Органічні плівкові транзистори також довели можливість свого використання в елементах пам'яті.

До основних переваг органічних транзисторів відносяться простота виготовлення, осадження більшості органічних плівок для транзисторів відбувається при низьких температурах, що є енерговигідним і не руйнує молекулярного складу органічного матеріалу. Також використання органічних матеріалів дає можливість створення транзисторів на гнучких підкладках, що в свою чергу підвищує їх механічну міцність і дозволяє згинати їх, не порушуючи при цьому їхнього функціонування.

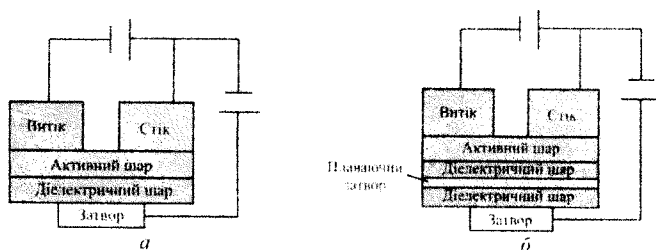


Рис. 18.3 Схематичні зображення польового транзистора (а), та транзистора з плаваючим затвором (б)

Базова структура польового транзистора складається з трьох електродів – витік, стік, затвор та представлена на рис. 18.3, а. Прикладена до затвору р-

канального польового транзистора від'ємна напруга формує струмопровідний канал між витокком і стоком, через який протікає дірковий струм, а прикладена до затвору n -канального польового транзистора додатна напруга формує провідний канал для електронного струму. У цьому каналі носії заряду інжектуються з електродів витокку та стоку, що призводить до утворення струму. Якщо на електрод стоку подати додатну напругу то виникає струм, який відповідає стану «1». І навпаки, коли подається напруга від'ємного значення, то струм є незначним і тоді він відповідає стану «0».

Крім польового транзистора, для елементів пам'яті (наприклад, флеш пам'ять) можуть використовуватись транзистори із плаваючим затвором, в структурі якого є транзистор, так звана кишень в діелектричному шарі (рис. 18.3, б).

Зміна станів («0» і «1») здійснюється таким прикладанням напруги між затвором і витокком, щоб напруженість електричного поля в тонкому діелектрику між каналом транзистора і кишенею виявилася достатньою для виникнення тунельного ефекту. Для посилення ефекту тунелювання електронів в кишеньку при записі здійснюють пропускання струму через канал польового транзистора. Зчитування виконується кишенею в ролі затвора. Потенціал плаваючого затвора змінює порогові характеристики транзистора, що і реєструється.

Пам'ять резистивного типу. Для високої густини зберігання даних, а також мініатюризації площі запам'ятовуючих пристроїв використовують елементи пам'яті резистивного типу. Їх структура (рис. 18.4) містить два електроди, між якими розміщений активний шар. В ньому залежно від прикладеної напруги змінюється опір, що забезпечує запис зчитування інформації під впливом електричного поля.

В останні роки в деяких органічних напівпровідниках виявлений ефект пам'яті - бістабільні стани провідності, що формує передумови використання його для створення елементів пам'яті. При прикладенні напруга, яка перевищує

певне порогове значення відбувається перемикання зі стану низької провідності у стан високої провідності. Таке перемикання відбувається за рахунок заповнення енергетичних рівнів, у функціональній плівці пристрою пам'яті носіями заряду до порогового значення напруги та їх спустошення при напрузі більшій від порогової.

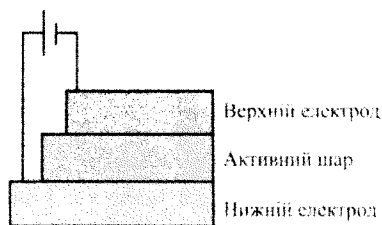


Рис. 18.4. Базова структура елемента пам'яті резистивного типу

Утворення таких енергетичних рівнів пов'язане з структурними особливостями матеріалів функціональних тонких плівок в елементах пам'яті. Елементи пам'яті на основі органічних матеріалів характеризуються швидким перемиканням зі стану низької провідності у стан високої провідності, за рахунок великої рухливості носіїв заряду функціональних плівок. Запис інформації та її зчитування легко здійснюються при підключенні до центрального процесора.

* Одним із пояснень такої поведінки є те, що таке перемикання відбувається за рахунок заповнення міжзернових дефектів, які містяться у функціональній плівці пристрою пам'яті, носіями заряду до порогового значення напруги та їх спустошення при напрузі більшій від порогової. Утворення міжзернових дефектів пов'язане зі структурними особливостями матеріалів функціональних тонких плівок в елементах пам'яті, а саме, з розмірами зерен плівки. Створені елементи пам'яті на основі органічних матеріалів характеризуються швидким перемиканням зі стану низької провідності у стан високої провідності, за рахунок достатньої рухливості носіїв заряду функціональних плівок.

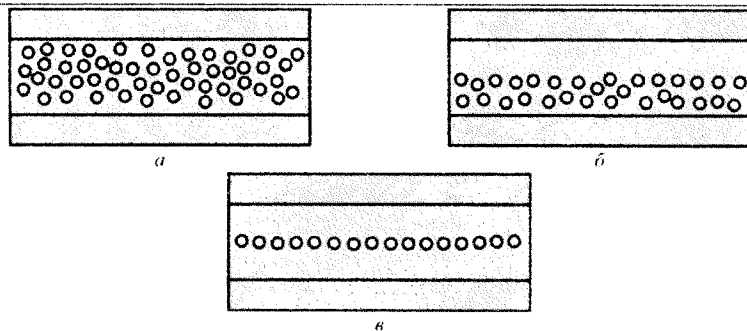


Рис. 18.5. Структури елементів пам'яті резистивного типу з металічними наночастинками

Бістабільний ефект також був виявлений у плівках з металічними нанодомішками, що відігравали роль захоплюючих пасток. В залежності від розміщення металічних нанодомішок в плівці їх поділяють на (рис. 18.5):

- що містять наночастинки, хаотично розташовані в шарі органічного напівпровідника (рис. 18.5, а);
- в яких містяться шар, що включає наночастинки, та шар чистого органічного напівпровідника (рис. 18.5, б);
- в яких наночастинки розміщені посередині органічного напівпровідника (рис. 18.5, в).

Перші дві структури, як правило, формуються методами лиття з розчину плівок, третя формується методом термовакуумного напылення.

В структурах із наночастинками струм перемикається із одного стану провідності в інший при певній пороговій напрузі, далі досягає максимуму та тече через область з нанодомішками. При цьому струм спочатку понижується до мінімального значення, далі росте майже в геометричній прогресії. Таким чином, у таких пристроях наночастинки відіграють роль пасток, а також вони необхідні для перемикання пристроїв з одного стану провідності в інший.

Товщини шару нанодомішок мають велике значення. Найбільш відтворювані та надійні структури з алюмінієвими частинками при розмірі 5...10 нм. Виглядає на те, що менші частинки із великою енергією сприяють

зростанню провідності, а більші частинки, які мають більший час утримування є більш ефективними як пастки.

Проте елементи пам'яті з металічним наночастинками є досить складними з технологічної точки зору. Їх створення відбувається в декілька тривалих етапів, крім того технологія лиття з розчину не придатна для деяких органічних напівпровідників, які володіють високою рухливістю носіїв заряду та мають здатність до запам'ятовування інформації.

Елементи пам'яті резистивного типу можуть міститися у матриці елементів невеликої площі, причому кількість елементів у ній є більшою, ніж у матриці елементів пам'яті на основі транзисторних структур такої ж площі. Матриця пам'яті резистивного типу зображена на рис. 18.6. Активний шар розміщений між двома взаємоперпендикулярними шарами електродів. Кожне місце перетину верхніх та нижніх електродів є окремим елементом пам'яті. Така пам'ять забезпечує високу густину запису даних.

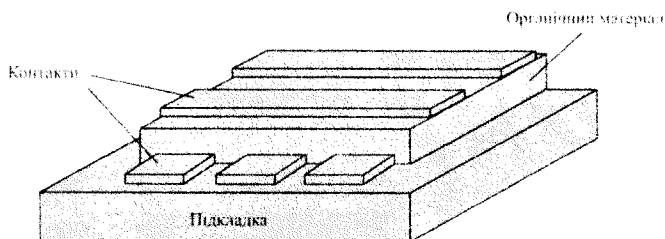


Рис. 18.6. Матриця резистивних органічних елементів пам'яті

Порівняльний аналіз елементів пам'яті різного типу приведений в табл. 18.1. Елементи пам'яті резистивного типу мають простішу структуру, ніж пристрої ємнісного типу та на основі транзисторних структур. Ефект бістабільності в такому типі пристроїв можна досягти підбором параметрів термовакuumного наплення в одному технологічному циклі із використанням одного матеріалу. Необхідна площа для створення одної комірки пам'яті резистивного типу є набагато меншою, ніж площа для комірок на основі транзисторних структур.

Порівняння органічних елементів пам'яті

Типи пам'яті	Пам'ять емнісного типу	Пам'ять на основі транзисторних структур	Пам'ять резистивного типу
Фізичний опис	Як активний елемент використовується конденсатор. Дані зберігаються у вигляді електричного заряду на конденсаторі. Запис чи стирання відбувається шляхом зарядження чи розрядження конденсатора	Збереження інформації відбувається за рахунок утворення зарядів в шарі органічного напівпровідника польового транзистора	Збереження даних відбувається шляхом перемикання із стану низької провідності у стан високої провідності і навпаки (бістабільність пристрою) під впливом електричного поля
Структура пристрою	Сітка конденсаторів та керуючих транзисторів	Польовий транзистор, транзистор із плаваючим затвором	Діодна структура метал-напівпровідник-метал; метал-напівпровідник із наночастинками-метал;
Матеріали	Сегнетоелектричні полімери	Органічні π -спряжені напівпровідникові матеріали	Напівпровідникові полімери та низькомолекулярні комплекси
Механізми	Сегнетоелектричні полімери можуть підтримувати постійну поляризацію, яка може багатократно перемикатися між двома станами під дією зовнішнього електричного поля	Утворення струмопровідного каналу в органічному польовому транзисторі. Накопичення зарядів на затворі транзистора із плаваючим затвором (кишенею)	Ефект бістабільності викликаний заповненням та спустошенням пасток в міжзерновій фазі органічної плівки

18.2. Бістабільний ефект в сандвіч структурі на основі фталоціаніну нікелю

Для створення елементів пам'яті на основі органічних матеріалів для функціональних плівок використовують металокомплекси фталоціанінів. Ці матеріали характеризуються високою рухливістю носіїв заряду, що забезпечує ефективний перерозподіл струму, високою термо- та хімічною стабільністю. На даний час досліджені елементи пам'яті на основі фталоціанін оксатитану ($TiOPc$), фталоціанін цинку ($ZnPc$) та ін. До групи металокомплексів фталоціанінів також належить низькомолекулярний органічний напівпровідник фталоціаніну нікелю ($NiPc$). Функціональні плівки металокомплексів

фталоціанінів для органічних елементів пам'яті в основному формують методом термовакuumного наплення. Технологічним параметром наплення (температура випаровування підкладок, тиск, швидкість осадження, тощо) можливо задавати необхідні структурні та електричні властивості тонких плівок. Основним параметром, впливу на утворення міжзернових дефектів в плівках металокомплексів фталоціанінів, які беруть участь у струмопроходженні в елементах пам'яті, є швидкість осадження.

Для елементів пам'яті відома структура ІТО/*NiPc*-*Al* (рис. 18.7). Функціональні плівки *NiPc* формують методом термовакuumного наплення. Швидкість осадження плівок *NiPc* задається температурою випаровувача в інтервалі 400°... 450° С і знаходиться в діапазоні 0,3... 1 нм/с.

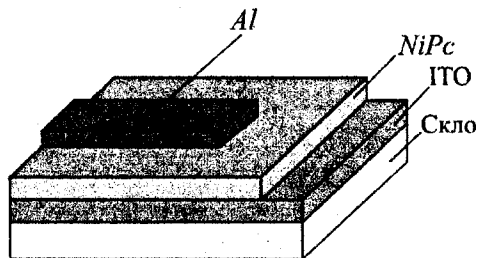


Рис. 18.7. Схематичне зображення структури ІТО/*NiPc*/*Al*

При товщині плівок *NiPc* ~ 40 нм, плівки фталоціанінів найбільш впорядковані. Рентгеноструктурний аналіз плівок *NiPc* залежно від швидкості їх осадження представлений на рис. 18.8. Пік при куті 12,1° характерний для тетрагональної структури α поліморфної модифікації *NiPc* з орієнтацією осі (200). Зі збільшенням швидкості осадження плівки *NiPc*, положення піку не змінюється, що свідчить про однакову кристалічну структуру плівок *NiPc* осаджених із різною швидкістю. Проте інтенсивність піку зменшується із збільшенням швидкості осадження плівки *NiPc*, а півширина піку збільшується, що можна пояснити зменшенням розміру зерен плівки *NiPc*.

Морфології плівок $NiPc$ при різних швидкостях їх осадження представлені на рис. 18.9. Плівка $NiPc$ являє собою зернисту структуру, причому із збільшенням швидкості осадження лінійні розміри зерен плівки $NiPc$ зменшуються, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу плівок $NiPc$. Подібний характер залежності розмірів зерен плівки від швидкості осадження притаманний іншим фталоціанінам, зокрема $CuPc$.

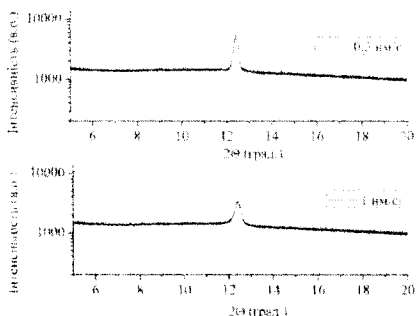


Рис. 18.8. Рентгеноструктурний аналіз термовакуумно напілених плівок $NiPc$ при швидкості осадження $0,3 \text{ нм/с}$ та 1 нм/с

Очевидно, що при низьких швидкостях осадження плівки $NiPc$ є більша ймовірність того, що впродовж даного відрізка часу осадження поверхнева молекула встигає зайняти свою «термодинамічну рівноважну позицію» перед тим як бути зафіксованою прибуттям наступної молекули. Збільшуються розміри кристалів і плівка стає більш впорядкованою. Найбільш однорідною плівкою може бути плівка отримана при низьких швидкостях осадження. На відміну від низьких при високих швидкостях осадження плівки $NiPc$ слід очікувати велику концентрацію нерівноважних дефектів на границі зерен плівки (рис. 18.9).

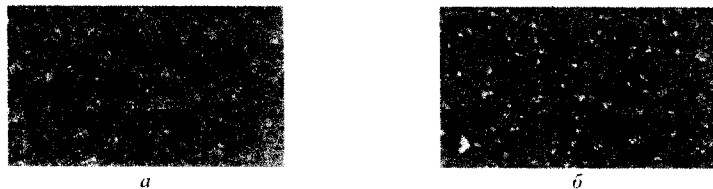


Рис. 18.9. Морфологія поверхні термовакуумно напілених плівок $NiPc$, отриманих на поверхні монокристалічного кремнію КДБ-10 <111> при низькій (а) та високій (б) швидкостях осадження

На рис. 18.10, *a* представлена ВАХ структура плівки *NiPc* сформованої зі швидкістю 0,3 нм/с. Як видно при такому режимі формування плівки ВАХ пристрою має випрямляючий характер. При високій швидкості формування плівки *NiPc* на ВАХ структури з'являється гістерезис (рис. 18.10, *б*).

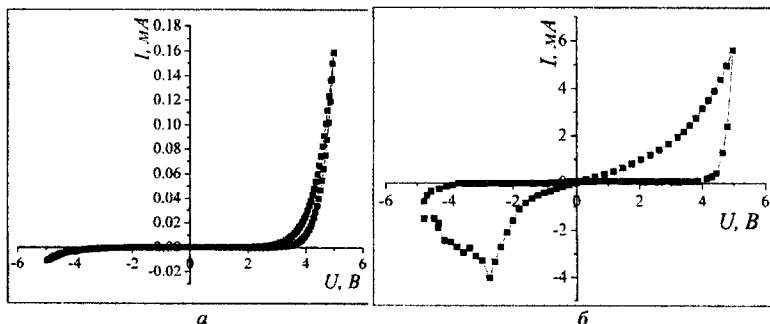


Рис. 18.10. ВАХ структури *ITO/NiPc/Al*, створених при малій (*a*) та високій (*б*) швидкостях осадження *NiPc*

При збільшенні подачі напруги на структуру до порогового значення 4,3 В у прямому зміщенні не спостерігається значного зростання струму – стан низької провідності. При незначному подальшому підвищенні напруги, вище порогового значення, відбувається різке збільшення значення струму – стан високої провідності. Такий ефект бістабільної поведінки провідності відбувається також при зворотному зміщенні. Слід також зауважити, що бістабільна поведінка провідності зберігається при багаторазовому циклюванні напруги в діапазоні $-5\text{ В} - +5\text{ В}$, що створює передумови використання структури *ITO/NiPc/Al* в якості електронного елемента пам'яті.

Найбільш вірогідним поясненням природи ефекту бістабільності в поведінці провідності є наявність дефектів між зернами плівки *NiPc*. Під час інжекції носіїв заряду в плівку *NiPc* відбувається захоплення зарядів міжзерновими дефектами до порогового значення напруги. При напрузі, вище від порогової, захоплені заряди вивільняються (перехід у стан високої провідності).

На рис. 18.11 представлені імпедансні спектри структури *ITO/NiPc/Al*, сформованої за швидкості осадження плівки *NiPc* 0,1 нм/с, а також промодельована еквівалентна схема досліджуваної структури.

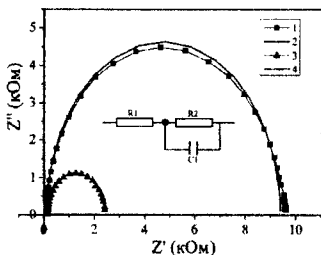


Рис.18.11. Імпедансні спектри та промодельована еквівалентна схема структури *ITO/NiPc/Al* отриманої при швидкості осадження 0,1 нм/с в різних станах провідності

Наведені результати для двох відмінних станів провідності при однаковому потенціалі постійного зміщення 1 В до і після прикладання напруги +5 В. Відповідно до отриманих імпедансних спектрів промодельовані еквівалентні схеми мають вигляд послідовно сполучених опору *R1* та *R2/C1* ланки. Опір *R1* відповідає за контактний опір структури *ITO/NiPc/Al*. *R2/C1* ланка відповідає за процеси, що проходять в плівці *NiPc*.

Розрахункові значення основних елементів еквівалентних схем структури *ITO/NiPc/Al* в різних режимах провідності представлені в табл. 18.2. Зменшення опору структури *ITO/NiPc/Al* в стані високої провідності узгоджується із експериментальними дослідженнями ВАХ структури *ITO/NiPc/Al*. Ефект пам'яті відбувається за рахунок перемикання зі стану низької провідності у стан високої провідності і навпаки.

Таблиця 18.2

Значення основних елементів еквівалентних схем структури *ITO/NiPc/Al* в різних станах провідності

Параметри	<i>ITO/NiPc/Al</i> (1 нм/с)	
	Стан низької провідності	Стан високої провідності
<i>R1</i> , Ом	121	132
<i>R2</i> , кОм	9,3	2,3
<i>C1</i> , нФ	21,6	21,6

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 18

1. Класифікація елементів пам'яті згідно з принципом роботи.
2. Основні параметри елементів пам'яті.
3. Елементи пам'яті ємнісного типу.
4. Елементи пам'яті на основі транзисторних структур.
5. Схематичне зображення польового транзистора та його параметри з точки зору елемента пам'яті.
6. Елементи пам'яті резистивного типу.
7. Елементи пам'яті резистивного типу з металічними наночастинками.
8. Структура матриці резистивних органічних елементів пам'яті.
9. Порівняйте елементи пам'яті на основі транзисторних структур, резистивного та ємнісного типу.
10. Бістабільний ефект в сандвіч-структурі на основі фталоціаніну нікелю. Вольт-амперна характеристика.
11. Мезоскопічні молекулярні перемикачі.
12. Молекулярний перемикач на основі катенанових молекул.
13. Схема електронного перемикача системи $u4i$ -молекула- $u4i$.
14. Логічні елементи на молекулярній основі.
15. Структура обчислювального перемикача на основі вуглецевих нанотрубок.
16. Супрамолекулярні пристрої на основі органічних матеріалів.
17. Структура мезоскопічного гібридного транзистора в одномолекулярному виконанні.
18. Описати метод Ленгмюра для створення органічних елементів пам'яті.
19. Методи формування органічних періодичних моношарів на неорганічних підкладках.
20. Приклади виконання логічних операцій на молекулярному рівні.
21. Принцип побудови комп'ютера на основі нанотрубок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Aksimentyeva O., Beluh V., Poliovyi D., Cherpak V., Stakhira P., Volynyuk D. Thermo– Vacuum Deposition and Electrooptical Properties of Polyaniline Thin Films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007, № 467. – pp.143–152.
2. Alessandra Pereira, Hugo Gallardo, Gilmar Conte, Welber G. Quirino, Cristiano Legnani, Marco Cremona, Ivan H. Bechtold. Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium b– diketonate complex. *Organic Electronics.*– 2012. – № 13. – pp. 90–97.
3. Aksimentyeva O., Konopelnik O., Cherpak V., Stakhira P., Fechan A., Hlushyk I. Conjugayed polyaminoarenes as an electrochromic layer for non– emissive displays. *Ukrainian Journal of Physical Optics.* – 2005. – vol.6, №1. – pp. 27– 33.
4. Anderson J.D., McDonald E.M., Lee P.A., Anderson M.L., Ritchie E.L., Hall H.K., Hopkins T., Mash E.A., Wang J., Padias A., Thayumanavan S., Barlow S., Marder S.R., Jabbour G.E., Shaheen S., Kippelen B., Peyghambarian N., Wightman R.M., Armstrong N.R. Electrochemistry and 400 Organic Light– Emitting Materials and Devices electrogeneratedchemiluminescence processes of the components of aluminum quinolate=triarylamine, and related organic light– emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – №120. – pp.9646–9655.
5. Anthopoulos T.D., Shafai T. S. Oxygen induced p– doping of α – nickel phthalocyanine vacuum sublimed films: Implication for its

- use in organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*. – 2003. – 82. №10. – pp.1628– 1630.
6. Arkhipov V. I. , Wolf U., Bassler H. Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation. *Phys. Rev. B*.– 1999. – № 59 (11). – p. 7514 – 7520.
 7. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics . *Harcourt*. – New York. – 1976.
 8. Baird N., Wang H. Ab initio calculation of band structures of polyaniline emeraldine salt. *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – № 202. – pp.50– 55.
 9. Blom P.W.M., M.J.M. de Jong, S. Breedijk. Temperature dependent electron– hole recombination in polymer light– emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* . – 1997. – №71. – pp. 930–932.
 10. Borsenberger P.M., L. Pautmeier, H. Bassler, *J. Chem. Phys.* – 1991. – № 94. – p.5447.
 11. Borsenberger M. Paul. Charge Transport in Disordered Molecular Solids. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*– 1996.– №.228.– pp.167– 173.
 12. Borsenberger P.M., Gruenbaum W.T., Magin E.H. Hole transport in vapor– deposited triphenylmethane glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.*– 1996.– № 35.– p.2698–2703
 13. Bravman J., Anderson R., McDonald M., Eds Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials (I). *MRS Symp. Proc.Pittsburgh.*– 1988.– vol. 115.

14. Bravman J., Sinclair R. The preparation of cross- section specimens for transmission electron microscopy. *J. Electron. Microsc. Tech.* – 1984. – vol.1.– pp.53–61.
15. Brett A. Kamino, Yi- Lu Chang, Zheng- Hong Lu, Timothy P. Bender Phthalonitrile based fluorophores as fluorescent dopant emitters in deep- blue OLEDs: Approaching the NTSC standard for blue. *Organic Electronics.* – 2012. – vol.13. – pp. 1479–1485.
16. Brazowski S., Kirova N. Optics of polymers in the light of solid physics. *Synth.Metals.* – 2002. – vol.125. – pp.129– 138.
17. O'Brien D.F., Burrows P.E., Forrest S.R., Koene B.E., Loy D.E., Thompson M.E. Hole transporting materials with high glass transition temperatures for use in organic light- emitting devices. *Adv. Mater.* – 1998. – vol.10.– pp.1108–1112.
18. Brousse B., Ratier B., Moliton A. Vapor deposited solar cells based on heterojunction or interpenetrating networks of zinc phthalocyanine and C60. *Thin Solid Films.* – 2004. – vol. 451– 452. – pp. 81–85.
19. Brown T.M., Friend R.H., Millard I.S., Lacey P.J. and Burroughes J.H., Cacialli F. Efficient electron injection in blue- emitting polymer light- emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes. *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – vol. 79. – p.174.
20. Carter S. A., Angelopoulos M., Karg S., Brock P. J. , Scott J. C. Polymeric anodes for improved polymer LED performance. *Applied Physics Letters.*– 1997. – № 70. – pp.2067– 2069.
21. Chen Yonghua, Wang Qi, Chen Jiangshan, Ma Dongge, Yan Donghang, Wang Lixiang. Organic semiconductor heterojunction as

- charge generation layer in tandem organic light-emitting diodes for high power efficiency. *Organic Electronics*.– 2012.– № 13.– pp.1121–1128.
22. Chang C.– C., Hsieh M.– T., Chen J.– F., Hwang S.– W., Chen C.–H. Highly power efficient organic light-emitting diodes with a *p*-doping layer. *Appl. Phys. Lett.*– 2006.– № 89. – pp.253– 504.
23. Chin B.D. Role of the polymeric hole injection layer on the efficiency and stability of organic light emitting diodes with small molecular emitters. *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2008. – № 41.– p. 215104.
24. Corradi R., Armes S. P. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxy thiophene). *Synthetic Metals*.– 1997. – №84.– pp. 453– 454.
25. Currie J. Michael, Mapel K. Jonathan, Heidel D. Timothy, Goffri Shalom, Baldo A. Marc. High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics. *Science*.– 2008.– № 321.– pp.226– 228.
26. Ding X. M., Hung L. M., L. F. Cheng, Z. B. Deng, X. Y. Hou, C. S. Lee and S. T. Lee "Modification of the hole injection barrier in organic light-emitting devices studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Letts.* 76, 2704-2706(2000).
27. Ding H.J., Gao Y.L. Alkali metal doping and energy level shift in organic semiconductors. *Appt. Surf. Sci.* - 2006. - № 252. - pp.3943-3947.
28. Donald L. Wise, Wnek E. Gary, Trantolo J. Debra, Cooper M.Thomas, Gresser D. Joseph, Electrical and optical polymer

- system: Fundamentals. Methods, and Application. *Marcel Dekker, Inc.*, New York. – 1998. – pp.359– 386.
29. Drolet N., Beaupré S., Morin J.- F., Tao Y., Leclerc M., RGB Light- Emitting Diodes Containing Fluorene- Based Copolymers. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*– 2002.– № 4.– pp. 252– 257
30. Emin D., Le Comber P.G. and Mort J. Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors. *Academic Press, New York.*– 1973. – pp. 7–11.
31. Evan L. Williams, Haavisto Kirsi, Li Jian, Jabbour E. Ghassan. Excimer- Based White Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes with Nearly 100% Internal Quantum Efficiency. *Adv. Mater.*– 2007.– № 19.– pp.197–202.
32. Fehse K., Schwartz G., Walzer K., Leo K. Combination of a polyaniline anode and doped charge transport layers for high efficiency organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* – 2007.- № 101.- p.124509.
33. Forster R. Organic charge- transfer complexes. *London.: Academic Press.* – New York.– 1969. – p.378.
34. Forrest S.R., Bradley D.D.C., Thompson M.E. Measuring the efficiency of organic lightemitting devices. *Adv. Mater.*– 2003.– № 15.– pp.1043–1048.
35. Forsythe E. W, Choong V. E, Le T. Q, Gao Y. L. Interface analysis of naphthyl-substituted benzidine derivative and tris-8-(hydroxyquinoline) aluminum using ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopy. *J Vac Sci Technol A.* - 1999. - № 17(6). – pp. 3429—3432.

36. Forsythe E.W., Abkowitz M.A., Gao Y.L. Tuning the carrier injection efficiency for organic light-emitting diodes. *Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. - № 104. – pp.3948-3952.
37. Giebeler C., Antoniadis H., Bradley D. D. C. and Shirota Y. Influence of the hole transport layer on the performance of organic light-emitting diodes *J. Appl. Phys.* – 1999. – № 85. – p. 608
38. Gill W.D. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-*n*-vinylcarbazole. *J. Appl. Phys.* – 1972. - № 43.- p. 5033.
39. Gould R. D. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. *Coord. Chem. Rev.*– 1996.– № 156.– pp.237– 274.
40. Gregg B.A., Hanna M.C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *J. Appl. Phys.* – 2003. - № 93. – pp. 3605-3614
41. Guo J., Koch N., Bernasek S.L., Schwartz J. Enhanced Polymer Light Emitting Diode Performance Using a Small Molecule Monolayer Bound to the Anode. *Chem. Phys. Lett.* – 2006.– № 426.– pp.370– 373.
42. McHale G., Newton M.I., Hooper P.D., Willis M.R. Nickel phthalocyanine photovoltaic devices. *Optical Materials.* – 1996. – № 6. – pp.89– 92.
43. Halls J.J.M., Pichler K., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B. Exciton diffusion and dissociation in a PPV/C60 heterojunction photovoltaic cell. *Appl.Phys.Lett.* – 1996. – № 68. – pp. 3120– 3122.

44. Halls J.M., Arias A.C., MacKenzie J.D., Wu W.S., Inbasekaran M., Woo E.P., and Friend R.F. Photodiodes based on polyfluorene composites: influence of morphology. *Adv. Mater.*— 2000.— № 12.— pp.498–502.
45. Harima Y., Kodaka T., Okazaki H., Kunugi Y., Yamashita K., Ishii H., Seki K. A relationship between a metal work function and a diffusion potential at Schottky barriers in photovoltaic cells based on a molecular semiconductor. *Chem. Phys. Lett.* — 1995. - №240. — pp.345–350.
46. Hassan A. K., Gould R.D. The effect of exposure to oxygen and annealing on the conductivity of copper phthalocyanine thin films. *J. Phys.: Condensed Matter.* — 1989. — № 37. — pp. 6679– 6684.
47. Higginson K.A., Zhang X., Papadimitrakopoulos F. Thermal and morphological effects on the hydrolytic stability of Aluminum Tris (8-hydroxyquinoline) (Alq3). *Chem. Mater.*— 1998.— № 10.— pp.1017–1020.
48. Hill I.G., Milliron D., Schwartz J., Kahn A., *Appl. Surf. Sci.* — 2000. - № 166. — pp.354–362.
49. Hill I.G., Rajagopal A., Kahn A. Energy-level alignment at interfaces between metals and the organic semiconductor 4,4'-N,N'-dicarbazolyl-biphenyl. *J. Appl. Phys.* — 1998. - № 84. — pp.3236-3241.
50. Hiramoto M., Koyama K., Nakayama K., Yokoyama M. Direct measurement of internal potential distribution in organic electroluminescent diodes during operation. *Appl. Phys. Lett.*— 2000.— № 76.— pp.1336–1338.

51. Hlushyk I., Mykytyuk Z., Aksimentyeva O., Stakhira P., Cherpak V., Hural V. The influence thickness on an optical characteristics and structure of polyaniline film. *Тези III Міжн. Конф. з оптоелектронних інформаційних технологій "PHOTONICS- ODS" 2005*. – Вінниця (Україна). – 2005.– p.190.
52. Hiroshi Mizuseki, Igarashi Nobuaki, Belosludov V. Rodion, Farajian A. Amir, Kawazoe Yoshiyuki. Theoretical study of phthalocyanine–fullerene complex for a high efficiency photovoltaic device using *ab initio* electronic structure calculation. *Synthetic Metals*. – 2003. – № 138. – pp. 281–283.
53. Ho Kuo – Chuan, Chena Chun– Ming, Liao Jung– Yu. Enhancing chemiresistor– type NO gas– sensing properties using ethanol– treated lead phthalocyanine thin films. *Sensors and Actuators*. – 2005. – № 108. – pp. 418–426.
54. Horowitz G. Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* – 1998. - №10. - p. 365.
55. Hotra Z., Cherpak V., Stakhira P., Khomyak S., Volynyuk D., Voznyak L., Dovbeshko G., Fesenko O., Sorokin V., Rybalochka A., Olynyk O. Properties of 2,6– di– tert.– butyl– 4– (2,5– diphenyl– 3,4– dihydro– 2H– pyrazol– 3– yl) – phenol as hole– transport material for life extension of organic light emitting diodes. *Optical Materials*.– 2011.– № 33.– pp.1727–1731
56. Hotra Z.Yu., Cherpak V.V., Stakhira P.Y., Volynyuk D.Yu., Simokaitiene J., Tomkeviciene A., Grazulevicius J.V., Bucinskas A., Yashchuk V.M., Kukhta A.V., Kukhta I.N., Kosach V.V. 3,6 – Di (9

- carbazolyl) – 9– (2 – ethylhexyl) carbazole based single– layer blue organic light emitting diodes. *Synth. Met.* – 2011.–№161.– pp.1343–1346.
57. Hotra Z.Yu., Stakhira P.Y., Cherpak V.V., Hlushyk I.P., Volyniuk D.Y. Investigation of Structure and Optical Characteristics of Thermovacuum Deposited Conducive Polymer (Poly(O– Toluidine)) Thin Films. XXI Inter. Conf. of IMAPS. – Rzeszów–Krasieczyn, (Poland). – 2007. – pp.383– 386.
58. Hotra Z., Stakhira P., Cherpak V., Volyniuk D., Voznyak L., Gorbulyk V., Tsizh B. Effect of thickness of a CuI hole injection layer on the properties of organic light emitting diodes. *Photonics Letters of Poland.* – 2012. – № 4. – pp. 35-37.
59. Hotra Z., Cherpak V., Stakhira P., Khomyak S., Volyniuk D., Voznyak L., Dovbeshko G., Fesenko O., Sorokin V., Rybalochka A., Oliynyk O. Properties of 2,6-di-tert.-butyl-4-(2,5-diphenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl) -phenol as hole-transport material for life extension of organic light emitting diodes. *Optical Materials.* – 2011. –№33. – pp. 1727–1731.
60. Hotra Z., Stakhira P., Khomyak S., Cherpak V., Volyniuk D., Simokaitiene J., Tomkeviciene A., Kukhta N.A., Grazulevicius J.V., Kukhta A.V., Sun X.W., Demir H.V., Voznyak L. Blue organic light-emitting diodes based on pyrazoline phenyl derivative. *Synthetic Metals.* – 2012. – № 162. – pp. 352– 355.
61. Hotra Z., Voznyak L. Development of green OLED structures based on organic semiconductor Alq₃. *Annual journal of electronics.* – 2012. – №6. - №2. – pp. 78-79.

62. Hotra Z., Stakhira P., Cherpak V., Volynyuk D., Voznyak L., Kostiv N. Combination of inorganic hole injection layer and organic hole transport layer in OLED technology. *The 17th International Display Workshops, Fukuoka*. - 2010. – №1. - pp. 1171 – 1172.
63. Hotra Z., Cherpak V., Stakhira P., Voznyak L., Volynyuk D., Khomyak S., Dovbeshko G., Fesenko O., Gnatyk O. Organic light emitting diodes fabricated with a 1,3-diphenyl-5-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-pyrazoline-2 (3) as hole transport layer. *Baltic Polymer Symposium, Palanga*. - 2010. – № 8. – p.159.
64. Hotra Z.Yu., Stakhira P., Voznyak L., Vartsimakha Ya., Cherpak V., Volynyuk D. Organic light-emitting diodes with copper iodide as injection layer. *8-th International conference on Electronic Processes in organic and inorganic materials, Ivano-Frankivs'k Region, Ukraine*. - 2010. №17 – p.265.
65. Hotra Z., Voznyak L., Kostiv N., Volynyuk D., Pakhomov G., Łuka G., Witkowski B., Wachnicki Ł. Structural and Optical Properties of Copper Iodide Thin Films for their Application in Organic Electronic Devices. *XI - th International Conference TCSE. – Lviv – Slavske*. - 2012. – № 21. - pp. 558-529.
66. Hotra Z., Volyniuk D., Voznyak L. Organic light-emitting diode with polyaniline as emitting layer. *Advanced Numerical Modelling.: матеріали конф. – Zielona Gura, Poland*. - 2011. – p.125.
67. Hotra Z.Yu., Volynyuk D.Yu., Kostiv N.V. Investigation of solar cell based on ITO/CuI/SubPc/C₆₀/Al heterostructure. *Annual Journal of Electronics*. – 2012. - № 2 (6). - pp.103-104.

68. Hotra Z., Volynyuk D., Bakhmatyuk B., Kostiv N., Voznyak L. The electrical-generating structure based on NiPc in ammonia medium. *Proceedings of electrotechnical institute.* – 2010. – № 247. – pp.5-11.
69. Hotra Z., Volynyuk D., Voznyak L., Kostiv N. Improvements OLED operation due to using additional layers. *Proceedings of electrotechnical institute.* – 2010. – № 247. – pp.19-24.
70. Hotra Z., Cherpak V., Stakhira P., Volynyuk D., Luka G., Pakhomov G., Kostiv N., Gieraltowska S. The electrical characteristics of bistable device based on ZnO/HfO₂/NiPc/Al memory cell. *Electronic processes in organic materials : abstr. 8th Intern. conf., K. : Hayk. Csım.* – 2010. – p. 271.
71. Hotra Z.Yu., Stakhira P.Y., Cherpak V., Volynyuk D., Kostiv N., Voznyak L. Electrical properties of photovoltaic cell based on nickelphthalocyanine:fullerene C₆₀. *Proceedings of NanoEuroMed. 12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine.* – 2011. – p.182.
72. Hotra Z., P. Stakhira, Cherpak V., Voluniuk D., Kostiv N., Kukla O., Chegil V., Lopatunskij A. Toxic gases sensor based on organic semiconductor nickel phthalocyanine. *Advanced Numerical Modelling IIPhDW, Zielona Gura, Poland 2011.* – P.143.
73. Hotra Z. Y., Stakhira P. Y., Cherpak V. V., Volynyuk D. Yu., Luka G., B. Witkowski S., Godlewski M., Guziewicz E., Simokaitiene J., Grazulevicius J. V., N. Kostiv Organic photovoltaic device characterized by high open circuit voltage with aluminum doped zinc oxide as transparent electrode . *Conference 8065: SPIE Eco-Photonics.* – 2011. – p.9.

74. Holyaka R., Kostiv N. Energy-efficient signal converters of thermocouple temperature sensors. *Informatyka Automatuka Pomiaru*. - № 4. - 2011. - pp.26-29.
75. Hung L.S., Tang C.W., Mason M.G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - №70. - pp. 152-154.
76. Ishii H., Hasegawa S., Yoshimura D., Sugiyama K., Narioka S., Sei M., Ouchi Y., Seki K., Harima Y., Yamasita K. Electronic structures of porphyrins and their interfaces with metals studied by UV photoemission. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 1997. - №. 296. - pp. 427-444.
77. Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces
Adv. Mater. - 1999. - № 11. - p. 605.
78. Ishii H., Oji Y., Ito E., Hayashi N., Yoshimura D., Seki K. Energy level alignment and band bending at model interfaces of organic electroluminescent devices. *J. Lumin.* - 2000. - № 87-89. - pp. 61-65.
79. Ishii H, Hayashi N, Ito E, Washizu Y, Sugi K, Kimura Y, Niwano M, Ouchi Y, Seki K. Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment physica status solidi (a). *Applied research*. 2004. -№ 201. - pp.1075-1094
80. Jabbour G.E., Kippelen B., Armstrong N.R., Peyghambarian N. Aluminium cathode structure for enhanced injection in

- electroluminescent organic devices. *Appl. Phys. Lett.* – 1998. - №73.
– pp. 1185-1187.
81. Jin M., Liang Y.J., Lu R., Chuai X.H., Yi Z.H., Zhao Y.Y., Zhang H.J. Synthesis and properties of photoluminescence and electroluminescence of pyrazoline derivatives. *Synthetic Metals.* – 2004. – №. 140. – pp. 37–41.
82. Jung S.H., Choi J.H., Yang S.M., Cho W.J., Ha C.S. Syntheses and characterization of soluble phthalocyanine derivatives for organic electroluminescent devices. *Mater. Sci. Eng. B: Solid– State Mater. Adv. Technol.*– 2001.– № 85.– pp.160–164.
83. Kalbitz R., Gerhard R., Taylor D.M. Fixed negative interface charges compromise organic ferroelectric field– effect transistors. *Organic Electronics.*– 2012.– № 13.–pp.875–884.
84. Kalinowski J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Materials Science (Poland).*– 2009.–№ 27.– pp.735–756.
85. Kanga Nam Su, Ju Byeong– Kwon, Lee Tae Wan, Choi Dong Hoon, Hong Jae– Min, Yu Jae– Woong. Organic photovoltaic devices with a crosslinkable polymer interlayer. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*–2011.– №95.– pp. 2831–2836.
86. Kafafi Z. Organic Electroluminescence. *CRC Press.* – New York.– 2005. – p.496.
87. Kahn A., Zhao W., Gao W., Vazquez H., Flores F. Doping– induced realignment of molecular levels at organic–organic heterojunctions. *Chem. Phys.* - 2006. - № 325. – pp.129–137.

88. Kepler R.G., Beeson P.M., Jacobs S.J., Anderson R.A., Sinclair M.B., Valencia V.S., Cahill P.A. Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) Aluminum. *Appl. Phys. Lett.*—1995.— № 66.— pp. 3618–3620.
89. Kera S., Yabuuchi Y., Yamane H., Setoyama H., Okudaira K.K., Kahn A., Ueno N. Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B.* — 2004. - № 70. — p. 085304.
90. Kim J., Song M., Seol J., Hwang H., Park C., Fabrication of Red, Green, and Blue Organic Light-Emitting Diodes Using m-MTDATA as a Common Hole-Injection Layer. *Korean J. Chem. Eng.*— 2005.— № 22.— pp. 643–647
91. Kim Jin- Yeol, Hwang Che- Ryong, Jo Sang- Hyun, Jung Woo- Gwang Highly clear conductive polymer electrode films hybridized with gold nanoparticles. *Appl. Phys. Letters.*— 2011.— № 99.— pp.233–304.
92. Kim J.S., Ho P.K.H., Murphy C.E., Baynes N., Friend R.H. Nature of non-emissive black spots in polymer light-emitting diodes by *in-situ* micro-Raman spectroscopy. *Adv. Mater.*— 2001.— № 14.— pp.206–209.
93. Kim K., Lee D.W., Jin J. Electroluminescence properties of poly [2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene]=tris 8-hydroxyquinoline aluminum two-layer devices. *Synth. Met.*— 2000.— № 114.—pp.49–56.

94. Kim Yongjin, Kim Hyungchul, Graham Samuel, Dyer Aubrey, Reynolds R. John. Durable polyisobutylene edge sealants for organic electronics and electrochemical devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2012. – № 100. – pp.120–125
95. Kim H., Sohn S., Jung D., Maeng W.J., Kim T.S., Hahn J., Lee S., Yi Y., Cho M.H. Effect of surface chemical composition on the work function of silicon substrates modified by binary self-assembled monolayers. *Org. Electron.* – 2008. – №9. – pp.1140-1145.
96. Kim J.S., Granstrom M., Friend R.H., Johansson N., Salaneck W.R., Daik R., Feast W.J., Cacialli F. Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *J. Appl. Phys.* – 1998. – № 84. – p.6859.
97. Kittel C., Kroemer H. Thermal Physics. Freeman. New York. - 1980.
98. Koch N., Rajagopal A., Zojer E., Ghijsen J., Crispin X., Pourtois G., Bredas J.L., Johnson R.L., Pireaux J.J., Leising G. The influence of the counterion on the electronic structure in doped phenylene-based materials. *Surf. Sci.* - 2000. - № 454. - pp.1000-1004.
99. Kuntiyi O.I., Hotra Z.Yu., Stakhira P.Y., Cherpak V.V., Bilan O.I., Okhremchuk Ye.V., Voznyak L.Yu., Kostiv N.V., Kulyk B.Ya. Electrochemical depositions of palladium on indium tin oxide-coated

- glass and their possible application in organic electronics technology. *Micro and Nano Letters*. – 2011. – №6. – pp. 592-595.
100. Kohlman R.S., Joo J., Epstein A.J. Conducting Polymers: Electrical Conductivity: Physical Properties of Polymers. Handbook. – New–York: *Am. Inst. Phys. – Woodbury*. – 1996. – pp.453– 478.
101. Lee Hyunbok, Lee Jeihyun, Jeon Pyungeun, Kwangho Jeong, Yeonjin Yi, Kim Tae Gun, Kim Jeong Won, Lee Jin Woo. Highly enhanced electron injection in organic light– emitting diodes with an *n*– type semiconducting MnO₂ layer. *Organic Electronics*.– 2012.– № 13.– pp.820–825
102. Lee Jeong– Hwan, Kim Ji Whan, Kim Sei– Yong, Yoo Seung– Jun, Lee Jae– Hyun, Kim Jang– Joo. An organic p–n junction as an efficient and cathode independent electron injection layer for flexible inverted organic light emitting diodes. *Organic Electronics*.– 2012.– № 13.– pp.545–549
103. Lanzafame J. M., Miller R. J. D., Muentner A. A., Parkinson B. A. Ultrafast Charge - Transfer Dynamics AT SnS₂ Surfaces. *J. Phys. Chem.* - 1992. - №96. –p. 2820.
104. Lee C.H. Enhanced efficiency and durability of organic electroluminescent devices by inserting a thin insulating layer at the Alq₃/cathode interface. *Synth. Metals*. – 1997. - № 91. – pp. 125 - 127.
105. Lee Yuh– Lang, Chang Chi– Hsiu. NO₂ sensing characteristics of copper phthalocyanine films: Effects of low temperature annealing and doping time. *Sensors and Actuators*. – 2006. – № 119. – pp. 174–179.

106. Lee J.- H., D.- S.Leem, J.- J. Kim, *Organ. Electron.* 9 (2008) 805.
107. Lee J., Kim S.S., Kim K., Kim J. H., Im S. Correlation between photoelectric and optical absorption spectra of thermally evaporated pentacene films. *Applied Physics Letters*. – 2004. – № 84 (10). – pp. 1701 – 1703.
108. Li Z.G. *Industrial Applications of Electron Microscopy*, Marcel Dekker, New York. - 2002.
109. Liu J., Pan M., Spinnler G., Coherent electron nanodiffraction from clear silver nanoparticles in a UHV STEM. *Microscopy Society of American Proceedings*. – 1983. - pp.1058–1059.
110. Linstead R.P. Phthalocyanine. *J. Chem. Soc.* - 1934.
111. Maria Vasilopoulou, Papadimitropoulos George, Palilis C. Leonidas, Georgiadou G. Dimitra, Argitis Panagiotis, Kennou Stella, Kostis Ioannis, Vourdas Nikolaos, Stathopoulos A. Nikolaos, Davazoglou Dimitris. High performance organic light emitting diodes using substoichiometric tungsten oxide as efficient hole injection layer. *Organic Electronics*. – 2012.– № 13.– pp.796–806.
112. Luciana Gaffo, Odilon D.D. Couto Jr, Ronaldo Giro at all. Effects of chlorine gas exposure on the optical properties of rhodium phthalocyanine films. *Solid State Commun.* – 2004. – №131.– pp. 53–56.
113. Mariani C., Allegretti F., Corradini V., Contini G., Di Castro V., Baldacchini C., Betti M.G. Electronic band states of long range ordered aromatic thione molecules assembled on Cu(100). *Phys. Rev. B.* - 2002. - № 66. – p.115407.

114. Morteani A.C., Dhoot A.S., Kim J.S., Silva C., Greenham N.C., Murphy C., Moons E., Friend R.H. Barrier- free electron- hole capture in polymer blend heterojunction light- emitting diodes. *Adv. Mater.* - 2003. - № 15.- pp.1708-1712.
115. Monsma D. J. , Vlutters R., Lodder J. C. Room Temperature Operating Spin- Valve Transistors Formed by Vacuum Bonding. *Science.* - 1998.- № 281.- pp.407- 409
116. Nieves Espinosa, Garcia-Valverde Rafael, Urbina Antonio, Krebs C. Frederik. A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll- to- roll methods under ambient conditions. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*- 2011.- №95.- pp.1527-1536.
117. Nuesch F., Carrara M., Schaer M., Romero D.B., Zuppiroli L. The role of copper phthalocyanine for charge injection into organic light- emitting devices. *Chem. Phys. Lett.*- 2001.- № 347.- pp.311-317.
118. Okumoto K., Wayaku K., Noda T., Kageyama H., Shirota Y. Amorphous molecular materials: charge transport in the glassy state of N,N'- di(biphenyl)- N,N ' - diphenyl- [1, 1 ' - biphenyl]- 4,4 ' - diamines. *Synthet. Metal.* - 2000.- № 111.- pp. 473-476.
119. Papaefthimiou V., Siokou A., Kennou S. Growth and interfacial studies of conjugated oligomer films on Si and SiO₂ substrates. *J. Appl. Phys.* - 2002. - № 91. - pp. 4213-4219.
120. Papaefthimiou V., Siokou A., Kennou S. The electronic properties of the interface between a thin conjugated oligomer film

- and SiO₂/Si(111), studied by photoemission spectroscopies. *Thin Solid Films* . – 2004. - № 459. – pp. 32-36
121. Park J.-W., Ullah Md.H., Park S.S., Ha C.-S. Organic electroluminescent devices using quantum- size silver nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2007.– № 18.– pp. 393– 397.
122. Papaefthimiou V., Siokou A., Kennou S. A photoemission study of the Ooct-OPV5/SiO₂/Si(1 1 1) interface: Effect of the SiO₂ interlayer thickness. *Surf. Sci.* – 2004. - № 569. – pp.207-218.
123. Png R.Q., Chia P.J., Sivaramakrishnan S., Wong L.Y., Zhou M., Chua L.L., Ho P.K.H. Electromigration of the conducting polymer in organic semiconductor devices and its stabilization by cross-linking. *Appl. Phys. Lett.* – 2007. - № 91. – p.01354.
124. Podzorov V., Menard E., Borissov A., Kiryukhin V., Rogers J.A., Gershenson M.E. Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* – 2004. - № 93. –p. 086602.
125. Pope M., Swenberg C.E. Electronic processes in organic molecular crystals. *Oxford University Press*, New York: - 1982.
126. Qiu C., Xie Z., Chen H., Wong M., Kwok H.S. Comparative study of metal or oxide capped indium-tin oxide anodes for organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*– 2003.– № 93.– p.3253.
127. Ray A., Asturias G.E., Kershner D.L. Polyaniline: doping, structure and derivatives. *Synth.Met.* – 1989. – № 29. – pp.E141– E150.
128. Rebarz M., Wojdyła M., Bała W., Łukasiak Z. Study of excited states in thin films of perylene derivatives by photoluminescence and

- absorption spectroscopy. *Optical Materials*. – 2008. – №30. – pp. 774–776.
129. Salvan G., Silaghi S., Friedrich M., Himeinschi C., Zahn D. R. T. Structural and morphological properties of perylene derivatives films on passivated semiconductor substrates. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2006. – № 8(2). – pp.604 – 610.
130. Santos J.R., Malmonge J.A., Coneicao Silva A.J.G. et.al. Characteristics of polyaniline electropolymerized in camfor sulfonin acid. *Synth.Met.*–1995.– №69. – pp.141– 152.
131. Schon J. H., Kloc Ch., Batlogg B. Efficient photovoltaic energy conversion in pentaceneheterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – № 77(16). – pp. 2473 – 2475.
132. Schottky W., Stormer R., Waibel F., Hoch frequenz technik. – 1931. - № 37. -p. 62.
133. Seidler N., Reineke S., Walzer K., Lussem B., Tomkeviciene A., Grazulevicius J.V., Leo K., Influence of the hole blocking layer on blue phosphorescent organic light– emitting devices using 3,6– di(9– carbazolyl)– 9– (2– ethylhexyl)carbazole as host material. *Appl. Phys. Lett.*– 2010.№96.– pp.093304– 1–093304– 3.
134. Shen Y., Jacobs D.B., Malliaras G.G., Koley G., Spencer M.G., Ioannidis A. Modification of Indium Tin Oxide for Improved Hole Injection in Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Mater.* – 2001.– №13. - pp.1234– 1238.
135. Shi J. W., Wang H. B., Song D., Tian H. K., Geng Y. H., & Yan D. H. Cover Picture: n-Channel, Ambipolar, and p-

- Channel Organic Heterojunction Transistors Fabricated with Various Film Morphologies. *Adv. Funct. Mater.* - 2007. - № 17. - p. 90011
136. Shinar J. Organic light-emitting devices. *Springer.* - 2004.
137. Shockley W. On the Surface States Associated with a Periodic Potential. *Phys. Rev.* - 1939. №56.- pp.317- 323.
138. Silinsh E.A., Capek V. Organic Molecular Crystals. *AIP*, New York. - 1994.
139. Slyke S.A.V., Chen C.H., Tang C.W. (1996) Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.* - 1996. - № 69(15). - pp. 2160-2162.
140. Stakhira P., Khomyak S., Cherpak V., Volyniuk D., Simokaitiene J., Tomkeviciene A., Kukhta N.A., Grazulevicius J.V., Kukhta A.V., Sun X.W., Demir H.V., Hotra Z., Voznyak L. Blue organic light-emitting diodes based on pyrazoline phenyl derivative. *Synthetic Metals.* - 2012. - № 162.- pp. 352 - 355.
141. Stafstrom S.H., Bredas J.L., Espatein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., Huang W.S. Polaron lattice in highly conductive polyaniline: theoretical and optical studies. *Phys.Rev.Lett.* - 1987. - №59. - pp.1464- 1467.
142. Sugiyama K., Ishii H., Ouchi Y., Seki K. Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopes. *J. Appl. Phys.* - 2000. - № 87. - pp. 295-298.
143. Sung Il Ahn, Kim Wan Kyu, Ryu Si Hong, Kim Kuk Joo, Lee Seong Eui, Kim Sung-Hoon, Park Jung-Chul, Choi Kyung Cheol. OLED with a controlled molecular weight of the PVK (poly(9-

- vinylcarbazole)) formed by a reactive ink– jet process. *Organic Electronics*.– 2012.– №13.– pp.980–984.
144. Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices*. *Wiley, New York*. – 1981
145. Takashima W., Murasaki T., Nagamatsu S., Morita T., Kaneto K. Unipolarization of ambipolar organic field effect transistors toward high-impedance complementary metal-oxide-semiconductor circuits *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - № 91. – p.071905.
146. Tanaka J., Mashita N., Miroguchi K., Kume K. Molecular and electronic structure of doped polyaniline. *Synth.Met.* – 1989. – №29. – pp. E175– E184.
147. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* – 1987. - № 51. – pp. 913-915.
148. Tang J. X., Lau K. M., Lee C. S., and Lee S. T., Substrate effects on the electronic properties of an organic/organic heterojunction. *Appl. Phys. Lett.* – 2006. - № 88. – p. 232103.
149. Tang C. W., VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl.Phys. Lett.* – 1987. - №51. – pp. 913-915.
150. Thejo Kalyani N., Dhoble S.J., Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – № 16. – pp. 2696 – 2723.
151. Thiessen A., Wettach H., Meerholz K., Neese F., Hwger S., Hertel D. Control of electronic properties of triphenylene by substitution. *Organic Electronics*. – 2012.-№13.- pp.71–83.
152. Taylor D.M., Alves N. Separating interface state response from parasitic effects in conductance measurements on organic metal-

- insulator-semiconductor capacitors. *J. Appl. Phys.* – 2008. - №103. – p.054509.
153. Toccoli T., Boschetti A., Corradi C., Guerini L., Mazzola M., Iannotta S. Codeposition of phthalocyanines and fullerene by SuMBE: characterization and prototype devices. *Synthetic Metals.* – 2003. – № 138. – pp.3–7.
154. Tomkeviciene A., Grazulevicius J., Gruodis A., Ke T.–H., Wu C.–C., Kazlauskas K. Impact of linking topology on the properties of carbazole trimers and dimers. *J. Phys. Chem.* – 2011.- №115.- pp.4887–4897.
155. Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami. Chlorine gas sensors with high sensitivity using Mg– phthalocyanine thin films. *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – № 244 – pp. 563–567.
156. Toshihiro Miyata, Seiji Kawaguchi, Ishii Makoto, Minami Tadastugu. High sensitivity chlorine gas sensors using Cu–phthalocyanine thin films. *Thin Solid Films.* – 2003. – №425. – pp. 255–259.
157. Tsai M.–H., Hong Y.–H., Chang C.–H., Su H.–C., Wu C.–C., Matoliukstyte A., Simokaitiene J., Grigalevicius S., Grazulevicius J.V., Hsu C.–P. 3– (9– Carbazolyl) carbazoles and 3,6– di(9–carbazolyl) cabazoles as effective host materials for efficient blue organic electrophosphorescence. *Adv. Mater.*– 2007.– №19.– pp. 862–866.
158. Tung, R. T. Chemical bonding and Fermi level pinning at metal-semiconductor interfaces. *Phys. Rev. Lett.* – 2000. - № 84. – pp. 6078–6081.

159. Tyagi M.S. Introduction to semiconductor materials and devices. *John Wiley & Sons*, New York. - 1991.
160. Van Slyke S.A., Chen C.H., Tang C.W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.* – 1996. - №69. – p. 2160.
161. Wan A., Hwang J., Amy F., and Kahn A. Impact of electrode contamination on the a-NPD/Au hole injection barrier. *Org. Electron.* - 2005. - № 6. pp. 47–54.
162. Wang Y. Dramatic effects of hole transport layer on the efficiency of iridium– based organic lightemitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – № 85. – pp. 4848–4850.
163. Watkins N. J., Gao Y. Interface formation and energy level alignment of pentacene on SiO₂. *J. Appl. Phys.* – 2003. - №94. – pp. 5782-5786.
164. Wei X., Raikh M., Vardeny Z.V., Yang Y., Moses D. Photoresponse of poly (*para*– phenylenevinylene) light– emitting diodes. *Phys. Rev. B* –1994.–№49.– pp. 17480–17483.
165. Xingfa Ma, Chen Hongzheng, Shi Minmin, Wu Gang, Wang Mang, Huang Ji. High gas– sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some nonoxidizing gases at room temperature. *Thin Solid Films.* – 2005. – №489.–pp. 257 – 261.
166. Yongli Gao. Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices. *Materials Science and Engineering.* – 2010. – №68. – pp. 39–87.
167. Yun Li, Liu Chuan, Xu Yong, Minari Takeo, Darmawan Peter, Tsukagoshi Kazuhito. Solution– processed organic crystals

- for field-effect transistor arrays with smooth semiconductor/dielectric interface on paper substrates. *Organic Electronics*. – 2012. – № 13. – pp.815–819
168. Zhang X.H., Wu S.K., Gao Z.Q., Lee C.S., Lee S.T., Kwong H.-L. Pyrazoline derivatives for blue color emitter in organic electroluminescent devices. *Thin Solid Films*. – 2000. – №371. – pp. 40–46.
169. Zhu, X.Y. Electronic structure and electron dynamics at molecule-metal interfaces: implications for moleculebased electronics. *Surf. Sci. Rep.* – 2004. – № 56. – pp.1–83.
170. Zhu X.L, Sun J.X., Peng H.J., Meng Z.G., Wong M., Kwok H.S. Vanadium pentoxide modified polycrystalline silicon anode for active-matrix organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* – 2007. - №87.- p. 153508.
171. Арсенид галлия в микроэлектронике: пер. с англ. / Под ред. Н. Айнспрука, У. Уисмена. – М.: Мир. - 1988. – с.555.
172. Арутюнов П. А., Толстихина А. Л. Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и нанoeлектроники: ч. 1. *Микроэлектроника*. – 2000. – Т. 28. – № 6. – с. 405– 414.
173. Балтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир. – 1978. – с.478.
174. Березин А. С., Мочалкина О. Р., под ред. И. П. Степаненко. Технология и конструирование интегральных микросхем: Учеб. пособие для вузов – М.: Радио и связь. - 1983. – с.232.

175. Бойко О.В., Готра З.Ю., Готра О.З., Костів Н.В. Пристрій компенсації температури вільних кінців первинних термоелектричних перетворювачів. *Вимірювальна техніка та метеорологія НУ «Львівська політехніка»*. – 2010. – № 71. – с.120-125.
176. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии [Пер. с англ. В. А. Володина, В. С. Першенкова, Б. И. Подлепецкого; Под ред. А. В. Шальнова]. – М.: Мир. – 1985. – с.496.
177. Валиев К.А., Раков А.В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. – М.: Радио и связь. – 1984. – с.352.
178. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Издательский центр “Академия”. – 2005. – с.272.
179. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно– акцепторных комплексов. М.: Наука. – 1984.– с.456.
180. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. Монография. – К.: “МП Леся”. – 2002. – с.376.
181. Видади Ю. А., Садрадинов С.А. Эффект Френкеля– Пула в медьфталоцианине.–М.:Наука.-1985.–с. 208– 210.
182. Вуйцик В., Готра З., Каліта В., Лопатинський И., Микитюк З., Петрикова Е., Петрович И., Потенці Е., Сваста П., Слосарчик С. Фізичні основи електронної техніки. За ред. З.

- Готри. – Львів: *В-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”*. – 2002. – с.643.
183. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов. – М.: “ИКЦ “Академия”. – 2006. – с.325.
184. Глушик І.П., Аксіментьєва О.І., Фечан А.В., Черпак В.В. Електронні процеси в плівках електропровідних поліаміноаренів в протонних електролітах. *Тези Х Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП– Х)*. – Івано-Франківськ (Україна). – 2005. – с. 294.
185. Готра З.Ю. Технологія електронної техніки: Навч. посібник: у 2т – Львів: Видавництво НУ «ЛП» – 2010. Т1. – с.888.
186. Готра З.Ю. Технологія електронної техніки: Навч. посібник: у 2т. – Львів: Видавництво НУ «ЛП» – 2010. Т2. – с.884.
187. Готра З. Ю. Технологія мікроелектронних пристроїв: Справочник. – М.: *Радио и связь*. – 1991. – с.528.
188. Готра З.Ю., Волинюк Д. Ю., Возняк Л.Ю., Костів Н.В. Органічні напівпровідникові структури OLED на основі Alq₃ з транспортним шаром NiPc. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Електроніка*. – 2010. – № 681.– pp.108– 112.
189. Готра З.Ю., Возняк Л. Органічні структури OLED зеленої області спектру випромінювання. *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології*. – 2012. - № 24 (2). – с. 54-59.

190. Готра З.Ю., Возняк Л.Ю. Допоміжні інжекційні та транспортні шари в структурах органічних світлодіодів OLED. *Складні системи та процеси*. – 2012. - №1(21). – с.3-14.
191. Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Хом'як С.В., Возняк Л.Ю., Сорокін В.М., Рибалочка А.В., Олійник О.С. Властивості органічного світлодіода на основі піразоліну, заміщеного в положенні 5 екранованим фенолом. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Електроніка*. – 2011. – № 708. – с. 110-114.
192. Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Возняк Л.Ю., Косач В., Хом'як С. Дослідження електролюмінесцентних властивостей світловипромінювальних структур на основі піразоліну, отриманих методом центрифугування. *Вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. – 2011. – т.1. – випуск 2. – с. 17-19.
193. Готра З., Черпак В., Волинюк Д., Стахіра П., Возняк Л. Вивчення люмінесцентних властивостей вакуумно напилених плівок поліаніліну емеральдинової форми. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Фізико-математичні науки*. – 2011. – № 696. – с. 147-150.
194. Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Гладун М.Р., Возняк Л.Ю. Електролюмінісцентні характеристики органічних світлодіодів з наявністю інжекційного шару йодиду міді. *13 відкрита науково-технічна конференція ІТРЕ Національного університету «Львівська*

політехніка» з проблем електроніки, 13-15 квітня 2010р.: тези доп. – Львів. - 2010. – с.24

195. Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Хом'як С.В., Возняк Л.Ю. Розроблення світлодіоду з довжиною хвилі 445 нм на основі 1,3-дифеніл-5-(4-окси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-2-піразоліну. *14 відкрита науково-технічна конференція ІТРЕ Національного університету «Львівська політехніка» з проблем електроніки, 5-7 квітня 2011р.: тези доп. – Львів. - 2011. – с.24.*
196. Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Возняк Л.Ю., Косач В.В., Хом'як С.В. Дослідження електролюмінесцентних властивостей світловипромінювальних структур на основі піразоліну, отриманих методом центрифугування. *Перша Всеукраїнська науково-практична конференція «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- і мікроелектроніки», 13-15 жовтня 2011р.: тези доп. – Чернівці. - 2011. – с. 215-217.*
197. Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Возняк Л.Ю., Wojcik W., Luka G. Інвертована світловипромінювальна структура системи Al/PEGDE/Alq₃/NiPc/ZnO. *II Міжнародна науково-практична конференція «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки», 25-27 жовтня 2012р.: тези доп. – Чернівці. - 2012. – с. 168.*
198. Готра З.Ю., Костів Н.В., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю. Фотовольтаїчні властивості гетероструктури

ITO/VOPc/C₆₀/Al . *Науковий вісник Чернівецького університету, Фізика. Електроніка. - том 1, випуск 2. - 2011, с.17-19.*

199. Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В., Шпатар П.М. Дослідження нанорозмірних плівок фталоціаніну нікелю (NiPc) для елементів пам'яті. *Вісник національного університету «Львівська політехніка». Електроніка. – 2012. - № 734. - с.85-90.*
200. Готра З.Ю., Волинюк Д. Ю., Возняк Л.Ю., Костів Н.В. Органічні напівпровідникові структури OLED на основі Alq₃ з транспортним шаром NiPc. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Електроніка. – 2010. - № 681. - с.108-111.*
201. Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В., Возняк Л.Ю. Сенсор C₂H₅OH на основі органічного напівпровідника фталоціаніну нікелю NiPc. *тези доповідей 5-ї міжнародної конференції з оптоелектронних інформаційних технологій «Photonics-ODS 2010», м.Вінниця, 28-30 вересня. – 2010. - с.185.*
202. Готра З., Волинюк Д., Костів Н., Возняк Л. Сенсор аміаку на основі структури ITO/CuI/NiPc/Al та його електрофізичні характеристики. *Proceedings of the 4th international conference of young scientists «Computer science and engineering 2010 (CSE-2010)». – 2010. - с.302-303.*
203. Готра З.Ю., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В. Дослідження фотовольтаїчних властивостей структури ITO/SubPc:DiMePTCDI/Al. *Матеріали 13 відкритої науково-технічної конференції ІТРЕ Національного університету*

- «Львівська політехніка» з проблем електроніки, 5-7 квітня, Львів. - 2011. - с.26.*
204. Готра З.Ю., Костів Н.В., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю. Фотовольтаїчні властивості гетероструктури ІТО/VOPc/C₆₀/Al . *Матеріали 1-ої Всеукраїнської науково-практичної конференції «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки. – 2011. – с.218-220.*
205. Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В., Возняк Л.Ю. Дослідження електронних комірок пам'яті на основі структури ІТО/NiPc/Al. *тези доповідей 15-ї відкритої науково-технічної конференції інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, 3-5 квітня. - 2012. - с.52.*
206. Готра З.Ю., Кунтий О.І., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Костів Н.В., Волинюк Д.Ю. Використання нанорозмірних плівок паладію для органічних сонячних фотоелементів. *II Міжнародна науково-практична конференція фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки, Чернівці, Україна, 25-27 жовтня. - 2012. - с.167.*
207. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит. – 2005. – с.414.
208. Данилина Т. И., Смирнова К. И., Илюшин В. А., Величко А. А. Процессы микро- и нанотехнологии: Учеб. Пособие. *Федер. агентство по образованию, Томск. гос. ун-т систем упр. и*

- радиоэлектроники.* – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники. – 2005. – с.316.
209. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы нанозлектроники: Учеб. Пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ. – 2000. – с.332.
210. Заявка на патент (позитивне рішення на видачу патенту на корисну модель), МПК Н01L 33/00. Спосіб виготовлення органічного світлодіоду // Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Возняк Л.Ю., Хом'як С.В.; заявник НУ «Львівська Політехніка». – № 2012 07717, заявл. 25.06.2012.
211. Коледов Л. А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок: Учебное пособие для вузов. – М.: Радио и связь. – 1989. –с. 400.
212. Колесников В.Г. Электроника. Энциклопедический словарь. [Под общ. ред. Колесникова В.Г.] – М.: Советская энциклопедия. – 1991. – с.688.
213. Курносое А.И., Юдин В. В. Технология и оборудование производства полупроводниковых приборов. – Л.: Судостроение. – 1971. – с.264.
214. Кухто А.В., Электролюминесценция тонких пленок органических соединений. *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2003. – Т.70, № 2. – с. 151.
215. Малышева И. А. Технология производства интегральных микросхем: Учебник для техникумов. [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Радио и связь. – 1991. – с.344.

216. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. – *Л.: Химия.* - 1977. – с. 237.
217. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга и Плога. – *М.: Мир.* – 1989. – с.582.
218. Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах: В 2 т.: Пер. с англ. – *М.: Мир, Т.1.* – 1986. – р.345.
219. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. – *М.: Техносфера.* – 2005. – с.448.
220. Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учеб. Пособие. – *М.: МГИЭТ (ТУ).* – 1996. – с.91.
221. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. – *К.: Наукова думка.* – 1985. – с.243.
222. Огнев А.В., Самардак А.С. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы. *Вестник ДВО РАН.* - 2006. - № 4.
223. Патент №10131. Україна, МПК C08G61/10, C08F138/00. Оптичний елемент з електрохромним полімерним шаром / Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Фечан А.В. – № 200500105; опубл. 15.09.2005, Бюл. №9.1
224. Патент на корисну модель № 68998 України, МПК H01L 27/28. Спосіб виготовлення органічного світлодіоду // Готра З.Ю., Возняк Л.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В.; заявник НУ «Львівська Політехніка». – № u 201107139, заявл. 06.06.2011, опубл. 25.04.2012, Бюл. №8

225. Патент України № 58198 на корисну модель. № u201009621.
Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Возняк Л.Ю., Костів Н.В. /Спосіб виготовлення світлодіода на основі органічного напівпровідникового матеріалу // заявл. 02.08.2010, опубл. 11.04.2011., Бюл. №7.
226. Патент України № 58199 на корисну модель № u201009622
Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В., Возняк Л.Ю. / Спосіб генерації енергії // заявл. 02.08.2010, опубл. 11.04.2011, Бюл № 7.
227. Патент України №76569 на корисну модель № u201207205.
Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В. / Спосіб виготовлення елемента пам'яті // заявл. 13.02.2012, опубл. 10.01.2013, Бюл № 1.
228. Пахомов Л.Г., Леонов Е.С. Пленочные структуры на основе органических полупроводников. *Нижний Новгород.*– 2007.– с. 79.
229. Пахомов Г.Л., Травкин В.В., Лукьянов А.Ю., Стахира П.Й., Костив Н.В. Тонкоплёночные фотовольтаические ячейки на основе фталоцианина ванадила и фуллерена. *Журнал технической физики.* Т. 83. 2013. - №2. - с.74-81.
230. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков . – *Киев: Вища школа.* - 1980. – с. 400.
231. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах.– *М.: Мир.* – 1985. – с.398.
232. Прохоров М.В. Физический энциклопедический словарь. – *М.: Советская энциклопедия.* – 1984. – с.944.

233. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. [Пер. с англ.; Под ред. Ю. И. Головина]. – [3-е изд., исправ. и доп.]. – М.: Техносфера. – 2007.–с.376.
234. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы: Учеб. Пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – с.365.
235. Симон Ж., Андре Ж.– Ж. Молекулярные полупроводники. [J. Simon, J.– J. Andre. Molecular semiconductors. / Ed.: J. M. Lehn, Ch. W. Rees. – Berlin: Springer Verlag, 1985.] – М.: Мир. - 1988. – с.341.
236. Симон Ж., Андре Ж.– Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир. - 1988. – с.341.
237. Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю. Дослідження електрооптичних властивостей тонких плівок поліаміноаренів, сформованих методом термовакuumного осадження. XI Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП– XI). – Івано–Франківськ (Україна). – 2007.– р.164.
238. Суздальев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига. – 2006. – с.592.
239. Таруи Я. Основы технологии СБИС: Пер. с япон. – М.: Радио и связь. - 1985.– с.480.
240. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: Учебник для вузов. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высш. шк. – 1990. – с.423.

241. Технология ионного легирования/ Под ред. С. Намбы; [Пер. с японского В. Ф. Овчарова; Под ред. П. В. Павлова]. – М.: Сов. радио. – 1974. – с.160.
242. Тимонов А.М., Васильева С.В. Электронная проводимость полимерных соединений. *Сорос. образов. журн.* –2000.– Том 6, №3. – с.33– 39.
243. Чистяков Ю. Д., Райнова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники: Учеб. пособие для вузов. . – М.: *Металлургия.* – 1979. – с.408.
244. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. – М.: *Мир.* – 1967. – с.432.
245. Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств. *ФТП.* – 2003. – Т. 37, №. 7 – с. 835–843.
246. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.:*Наука.* - 1973. – с.704.
247. Жданов Г.С. Физика твердого тела. *Изд-во МГУ.*-1961. – с.501.
248. Драго Р. Физические методы в химии. М.: *Мир.*- 1981.- Т.1-2.
249. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: *Мир.*- 1983.- Т.1-2.
250. Ашкрофт Н., Мерлин Н. . Физика твердого тела. М.: *Мир.* - 1979. - Т.1-2

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Готра Зенон Юрійович
Григорчак Іван Іванович
Лукіянець Богдан Антонович
Махній Віктор Петрович
Павлов Сергій Володимирович
Політанський Леонід Францович
Потенські Ежи

Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки

**Підручник для студентів
вищих навчальних закладів**

Авторський колектив:
Львівської політехніки,
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича,
Вінницького національного технічного університету,
Жешувської політехніки