



**ЯКИМЕНКО** Юрій Іванович. Закінчив Київський політехнічний інститут. Доктор технічних наук, професор, перший проректор, зав. кафедрою мікроелектроніки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут", академік Національної академії наук України. Автор понад 400 наукових і навчально-методичних праць. Засновник наукової школи з п'єзо- та сегнетоелектричних приладів, електронних компонентів і систем для енергетики. Фахівець у галузі мікро- та наноелектроніки, радіотехніки і телекомунікації.



**ЗАЯЧУК** Дмитро Михайлович. Закінчив Чернівецький державний університет. Доктор фізико-математичних наук, професор кафедри електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Національного університету "Львівська політехніка", автор понад 200 наукових і навчально-методичних праць, зокрема 2-х навчальних посібників в галузі наноструктур і нанотехнологій, лауреат Першого Всеукраїнського конкурсу видань "Університетська книга" у номінації "Найкраще навчальне видання з технічних наук і технологій". Фахівець у галузі фізики, технології і приладних застосувань напівпровідникових кристалів і наноструктур.



**ОРЛОВ** Анатолій Тимофійович. Закінчив Київський політехнічний інститут. Кандидат технічних наук, заступник декана факультета електроніки, доцент кафедри мікроелектроніки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Автор понад 60 наукових і навчально-методичних праць. Фахівець у галузі мікро- та наноелектроніки, мікросистемної техніки та телекомунікаційних технологій.



**СПИВАК** Віктор Михайлович. Закінчив Київський політехнічний інститут. Кандидат технічних наук, професор кафедри звукотехніки та реєстрації інформації Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Автор понад 300 наукових і навчально-методичних праць, зокрема 12-ти підручників та 3-х монографій. Лауреат премії Національного технічного університету України "КПІ" за кращі монографію та підручник. Фахівець у галузі електронних систем, променевих технологічних установок і наноелектронних пристроїв.



**БОГДАН** Олександр Володимирович. Закінчив Київський політехнічний інститут. Заступник директора НДІ Прикладної Електроніки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут", науковий співробітник. Автор понад 130 наукових і навчально-методичних праць, зокрема 3-х підручників та 5-ти монографій. Фахівець у галузі фізики твердого тіла, інформаційних технологій і електронних систем, мікро- та наноелектроніки, матеріалів і пристроїв електроніки.



**КОВАЛЬ** Вікторія Михайлівна. Закінчила Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". Кандидат технічних наук, науковий співробітник, викладач кафедри мікроелектроніки НТУУ "КПІ". Автор понад 30 наукових праць. Спеціаліст у галузі технології мікро- та наноелектроніки, наноматеріалів, фотоприймачів та фотоперетворювачів.

Матеріали, технології  
і функціональні пристрої

Книга 2

ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

**Ю. І. Якименко**  
**Д. М. Заячук**  
**А. Т. Орлов**  
**В. М. Співак**  
**О. В. Богдан**  
**В. М. Коваль**

# ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Підручник у 2-х книгах

Книга 2

## Матеріали, технології і функціональні пристрої



Матеріали, технології  
і функціональні пристрої

Книга 2

ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Ю. І. Якименко  
Д. М. Заячук  
А. Т. Орлов  
В. М. Співак  
О. В. Богдан  
В. М. Коваль

# ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Підручник у 2-х книгах

Книга 2



Матеріали,  
технології  
і функціональні  
пристрої

**Електронний ПІДРУЧНИК**

**з грифом "Затверджено МОН України"**

*(лист № 1/11-11808 від 22.07.2013 р.)*

**Основи наноелектроніки: у 2-х книгах.**

**Кн. 2. «Матеріали, технології і функціональні  
пристрої»/ Д.М. Заячук, Ю.І. Якименко, А.Т.Орлов,  
В.М. Співак, О.В. Богдан, В.М. Коваль–**

**Сайт НТУУ «КПІ»: <http://fel.kpi.ua> –**

**К: НТУУ «КПІ», 2016. - 350 с.**

Затверджено Міністерством освіти і наук України  
для студентів технічних спеціальностей  
вищих навчальних закладів

# **ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ**

---

У 2-х книгах

**Книга 2, частина 1**

**Матеріали і наноелектронні технології**

**Ю.І. Якименко, Д.М. Заячук, В. М. Співак,  
А.Т. Орлов, О. В. Богдан, В.М. Коваль**

**Київ  
2016**

УДК 621.3.049.77

ББК 31.211

Я 68

Гриф надано МОН України

(Лист №1/11-11809 від 22.07.14. р.)

А В Т О Р И: *Д.М. Заячук, Ю.І. Якименко, В. М. Співак, А.Т. Орлов*  
*О. В. Богдан, В.М. Коваль,*

Р е ц е н з е н т и: дійсний член НАН України, д.т.н., проф. *В.Г. Барьяхтар* (Інститут магнетизма НАН и МОНМС України), дійсний член НАН України; д.т.н., проф. *А.А. Зорі* (Донецький Національний технічний університет); д.т.н., проф. *В.М. Рябенський* (Національний технічний суднобудівний ім. Адмирала Макарова).

Редактор Н.І. Перинська

Електронний підручник Основи наноелектроніки: у 2 кн. Кн.2 «Матеріали і наноелектронні технології : Підручник / Ю.І. Якименко, Д.М. Заячук, В. М. Співак, А.Т. Орлов, О. В. Богдан, В.М. Коваль. – сайт <http://www.fel.ntu-kr.kiev.ua>. – К: НТУУ «КПІ», 2016. - 400 с.: іл..

Викладено матеріали, присвячені наноелектронним матеріалам і нанотехнологіям, а саме: нанорозмірним і пористим структурам кремнію і його композитам; методам досліджень наноструктур і наноматеріалів; газофазної і молекулярно-пучкової епітаксії та піролізу; формуванню молекулярних пучків; легуванню і контролю параметрів наноплівки; нанолітографії і технологічним способам отримання квантових ниток і точок з вуглецевих наноструктур; одержанню фулеренів та їхніх похідних; алмазоподібним плівкам; особливостям отримання графену.

Після кожного розділу наведені висновки, контрольні запитання та завдання.

Підручник призначений для широкого круга читачів – від фахівців до викладачів та студентів вищих навчальних закладів електронних напрямків навчання.

УДК 621.3.049.77

ББК31.211

Я 68

© Д.М. Заячук, Ю.І. Якименко, В. М. Співак,  
А.Т. Орлов, О. В. Богдан, В.М.  
Коваль, 2016

## ЗМІСТ

Передмова.....	6
Вступ.....	8
<b>I. МАТЕРІАЛИ НАНОЕЛЕКТРОНИКИ.....</b>	<b>10</b>
Розділ 1. САМООРГАНІЗОВАНІ НАНОРОЗМІРНІ СТРУКТУРИ.....	11
1.1. Класифікація наноматеріалів та наноструктур.....	11
1.2. Самоорганізація в об'ємних матеріалах.....	13
1.3. Самоорганізація під час епітаксії.....	18
1.4. Плівки Ленгмюра-Блоджетта.....	25
Підсумки.....	29
Контрольні запитання і завдання.....	31
Розділ 2. НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ ТА ЙОГО КОМПОЗИТИ.....	32
2.1. Загальна характеристика матеріалу.....	32
2.2. Технологія отримання нанокристалічного кремнію.....	34
2.3. Основні властивості нанокристалічного кремнію.....	43
2.4. Методи отримання та особливості композитів нанокристалічного кремнію.....	56
Підсумки.....	64
Контрольні запитання і завдання.....	65
Розділ 3. ПОРИСТІ НАНОМАТЕРІАЛИ.....	67
3.1. Пористий та нанопористий кремній. Вплив технологічних режимів на властивості пористого кремнію.....	67
3.2. Пористий оксид алюмінію, отримання і наноструктури на його основі.....	88
3.3. Аерогелі та інші пористі наноматеріали.....	97
Підсумки.....	101
Контрольні запитання і завдання.....	102
<b>II. НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....</b>	<b>103</b>
Розділ 4. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	104

4.1. Огляд методів аналізу наноструктур та аноматеріалів.....	104
4.2. Електронні та іонні методи аналізу матеріалів.....	106
4.3. Електронна мікроскопія.....	134
4.4. Скануюча зондова мікроскопія. Скануючий тунельний мікроскоп .....	140
4.5. Атомно-силовий мікроскоп.....	144
4.6. Магніто- та електросилова мікроскопія, оптична мікроскопія ближнього поля.....	148
Підсумки.....	152
Контрольні запитання і завдання.....	155
<b>Розділ 5. ГАЗОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ КВАНТОВИХ ШАРІВ З МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК (МОС ГІДРИДНА ЕПІТАКСІЯ).....</b>	<b>158</b>
5.1. МОС гідридна епітаксія і піроліз.....	161
5.2. Кристалізація в процесі МОС гідридної епітаксії.....	164
5.3. Технологія МОС гідридної епітаксії і робочий тиск газових компонентів.....	169
5.4. Легування в процесі МОС гідридної епітаксії.....	171
Підсумки.....	174
Контрольні запитання і завдання.....	176
<b>Розділ 6. МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВА ЕПІТАКСІЯ КВАНТОВИХ ШАРІВ.....</b>	<b>178</b>
6.1. Формування молекулярних пучків.....	180
6.2. Розподіл молекулярних пучків поверхнею підкладки.....	184
6.3. Ріст плівки у методі молекулярно-променевої епітаксії.....	185
6.4. Підкладки у методі молекулярно-променевої епітаксії.....	190
6.5. Легування і контроль параметрів плівок.....	191
Підсумки.....	192
Контрольні запитання і завдання.....	194
<b>Розділ 7. НАНОЛІТОГРАФІЯ.....</b>	<b>196</b>
7.1. Сучасний стан та межі оптичної літографії.....	196
7.2. Екстремальна ультрафіолетова літографія.....	207
7.3. Рентгенівська літографія.....	209
7.4. Електронно- та іоннопроменева літографія.....	211

7.5. Скануюча зондова літографія.....	
7.6. Нанодрук.....	211
Підсумки.....	221
Контрольні запитання і завдання.....	226
<b>Розділ 8. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КВАНТОВИХ НИТОК І КВАНТОВИХ ТОЧОК.....</b>	<b>227</b>
8.1. Літографічні методи створення квантових ниток і квантових точок.....	229
8.2. Використання профільованих поверхонь для формування масивів квантових ниток.....	230
8.3. Використання процесів самоорганізації для формування масивів квантових точок.....	235
8.4. Створення масивів квантових точок методами колоїдної хімії.....	244
8.5. Зондові нанотехнології.....	250
Підсумки.....	252
Контрольні запитання і завдання.....	255
<b>Розділ 9. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР.....</b>	<b>257</b>
9.1. Одержання фулеренів та їхніх похідних.....	259
9.2. Методи одержання і модифікації вуглецевих нанотрубок.....	259
9.3. Розділення та очищення нанотрубок.....	267
9.4. Одержання алмазоподібних плівок.....	295
9.5. Особливості отримання графену.....	310
Підсумки.....	318
Контрольні запитання і завдання.....	326
<b>Список літератури.....</b>	<b>328</b>
	331

## ПЕРЕДМОВА

Останніми роками тематика нанотехнологій і наноматеріалів електроніки знаходиться незмінно серед наукових пріоритетів розвинених індустріальних країн. Прийнято, і не без вагомих доказів, вважати, що розвиток нанотехнології і наноматеріалів є новою індустріальною революцією. У найближчі десятиліття ступінь використання нанотехнологій визначатиме статус кожної розвиненої держави в світі.

Дисципліна наноелектроніка матеріалів та технологій їх отримання вивчає питання синтезу і застосування ідей, направлених на розуміння процесів в матеріалах нанопристроїв, створенням і виробництвом нових матеріалів, адекватніших для застосування в нанодіапазоні, з метою підвищення конкурентноздатності виробів дякуючи застосуванням наноструктуруванню матеріалів.

Відмінність властивостей наноструктурованих матеріалів від властивостей конвенціональних матеріалів пов'язані з наявністю розмірних ефектів, як класичного характеру: проникнення розчинників, електропровідність і теплопровідність; так і квантово-механічних: тунелювання електронів, квантованість енергетичних рівнів і розподіл щільності станів, роль спинів і т.п.

В результаті непрозорі матеріали можуть перетворитися на прозорі, інертні метали набувають каталітичних властивостей, порошки стабільних металів стають займистими, точка плавлення нанопорошків знижується, ізолятори можуть набути електропровідних властивостей і ін. Це визначає інноваційний потенціал наноматеріалів, а їх перші практичні застосування являються гарантією правильності зроблених прогнозів їх важливості.

Можна відзначити два головні напрями розвитку нанотехнології і наноматеріалів.

*Перше* – створення нових матеріалів з унікальними властивостями дякуючи морфологічним особливостям цих матеріалів в нанорозмірній області (звичайне це діапазон розмірів від 1 до 100 нм).

*Другий* напрям – з'ясування можливостей застосування конвенційних (або поліпшених конвенційних матеріалів) для створення компонентів наноприладів з нанорозмірами.

Для успішного розвитку нанотехнології і наноматеріалів необхідні як сприятлива суспільна атмосфера для наноінновацій, так і високорозвинута нанонаука і комплексне навчання кадрів в цих міждисциплінарних областях науки і різноманітних областях застосування нанотехнології і наноматеріалів. Комплексні знання потрібні і для створення інтерфейсів між макро- і нано- (або мікро-) компонентами, під час створення біонаноустройств або під час перенесення знань про живу або неживу природу в нанопристрої.

Інтегровані наносистеми, природно, можуть реалізуватися при адекватному інтерфейсі і тим самим одержати нові або поліпшені функції системи. Це відноситься і до наноматеріалів (нанолюмінофори для дисплеїв, наносепаратори для електричних батарей, нанопокриття для вікон, сонячних панелей, нанопорошків, нанофільтрів і мембран, наноструктурованих і нанопористих матеріалів, матеріалів з високою теплопровідністю і стійкістю, наносенсорів, добавок до косметичних і лікарських засобів і багато інше).



Слід зазначити прогрес в сумісному використанні нанокomпонентів і систем з пристроями інформаційних технологій. Більш того, очевидно взаємний вплив цих областей сьогодні і перспективи майбутніх досягнень. Це успіхи комп'ютерного виробництва у напрямі зменшення розмірів і енергоспоживання, розширення функцій, заміни деяких мініатюрних моделей інформаційних пристроїв, що керуються високочутливими сенсорними системами, використання самовідновлювальних матеріалів в компонентах і створення безвідмовних інформаційних систем, і не на останньому місці – майбутні прориви у області квантової інформатики і квантових комп'ютерів. Будуть створені адаптивні інформаційні системи, які реагують на зміни стану навколишнього середовища, можуть самодіагностуватися і працювати безвідмовно.

Важливий аспект наноелектроніки – це розвиток не тільки технологічних систем для виробництва, але і методів дослідження, моделювання, метрології і підвищення якості наноматеріалів, структур і пристроїв. Вимірювання повинні бути з атомною точністю і найближчому майбутньому може досягти тера- та атосекунд.

Матеріал підручника узагальнює деякі, найбільш значущі, результати досліджень провідних, фірм, лабораторій науково-дослідних інститутів та кафедр університетів розвинених країн світу, а також результати досліджень та наробіток, одержаних в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» та в Національному технічному університеті Львівська політехніка.

Автори щиро вдячні рецензентам та колегам за цінні зауваження і рекомендації щодо вдосконалення окремих розділів рукопису підручника, які автори врахували під час її доопрацювання, що сприяло поліпшенню змісту підручника.

## ВСТУП

Основу наноелектроніки формують структури, квантово обмежені в одному, двох чи трьох напрямках.

Квантове обмеження розміру структури означає, що цей розмір стає сумірним або меншим за довжину хвилі де Бройля вільного електрона  $\lambda = h/P$  ( $h$  – стала Планка,  $P$  – імпульс електрона), тобто меншим за граничний характеристичний параметр, який відділяє розміри систем, за яких поведінку електрона в них можна описувати законами класичної фізики, від розмірів систем, де закони класичної фізики не застосовні в принципі, а для характеризування системи повинні використовуватися закони квантової механіки.

Якщо квантове обмеження розміру системи відбувається в одному напрямку, то виникає структура, яку називають  $2D$  структурою або квантовим шаром. Інша поширена її назва – квантова яма. Основна ознака енергетичного спектру квантового шару – його розмірне квантування в одному напрямку (напрямку обмеження розміру) і неперервна залежність енергії носія заряду від його квазіімпульсу в двох інших напрямках (в площині шару). Характеристичні для  $2D$  структур фізичні явища – квантовий ефект Холла і квантування провідності балістичного контакту. Основні технологічні підходи до керованого отримання  $2D$  структур – епітаксія з молекулярних пучків та епітаксія з металоорганічних сполук і гідридів. Особливим видом  $2D$  структур є графен.

За квантового обмеження розміру системи в двох напрямках отримують так звані  $1D$  структури або квантові нитки (дроти, проводи). Основна ознака енергетичного спектру квантової нитки – його розмірне квантування в площині, перпендикулярній до осі нитки і неперервна залежність енергії носія заряду від його квазіімпульсу для напрямку вздовж цієї осі. Характеристичні для  $1D$  структур фізичні явища – фазовий перехід Пайєрлса “метал – діелектрик” при охолодженні  $1D$  кристалу нижче критичної температури і придушення процесів розсіювання вільних носіїв заряду. Основні технологічні підходи до керованого отримання  $1D$  структур – поєднання молекулярно-променевої епітаксії й електронної чи лазерної літографії, а також використання процесів самоорганізації при епітаксійному нарощуванні малої кількості матеріалу на віцинальних поверхнях. Особливим видом  $1D$  структур є вуглецеві нанотрубки.

За наявності квантово-розмірного просторового обмеження системи в трьох напрямках отримують структури, які називають  $0D$  структурами або квантовими точками. Основна ознака енергетичного спектру квантової точки – його повне розмірне квантування, квантування в усіх трьох напрямках. Характеристичні для  $0D$  структур фізичні явища – кулонівська блокада і одноелектронні процеси. Основні технологічні підходи до керованого отримання  $0D$  структур – поєднання молекулярно-променевої чи МОС гідридної епітаксії з електронною чи лазерною літографією, використання процесів самоорганізації при

епітаксійному нарощуванні малої кількості матеріалу на кристалічно неузгоджену з нарощуваним матеріалом підкладку, а також методи колоїдної хімії. Особливим видом  $0D$  структур є фулерени.

Поєднання великої кількості квантових шарів у впорядковані системи з одновимірними квантовими потенціальними ямами і тунельно-прозорими потенціальними бар'єрами, в яких на додачу до природного тривимірного періодичного потенціалу кристалічних ґраток шарів виникає штучний одновимірний періодичний потенціал, веде до формування нового класу низькорозмірних структур, які називають надґратками. Основна ознака енергетичного спектру надґратки – його мінізонний характер. Характеристичні для надґраток фізичні явища – наявність падаючих ділянок з від'ємним диференціальним опором на вольт-амперних характеристиках, резонансне тунелювання електронів, підсилення і генерація електромагнітного випромінювання. Основні технологічні підходи до керованого отримання надґраток – епітаксія з молекулярних пучків або епітаксія з металоорганічних сполук і гідридів.

**Частина I**

**МАТЕРІАЛИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ**

### РОЗДІЛ 1

## САМООРГАНІЗОВАНІ НАНОРОЗМІРНІ СТРУКТУРИ

### 1.1. КЛАСИФІКАЦІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОСТРУКТУР

Наноматеріали – це матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному напрямі не перевищують 100 нм, і характеризуються якісно новими властивостями. Нанорозмірні структурні елементи, які є складовою частиною наноматеріалу, називаються наноелементами. Нанорозмірні структурні елементи, які використовують як окремі об'єкти, називають нанооб'єктами. Наноструктура – це сукупність нанооб'єктів, властивості якої визначаються не лише розміром структурних елементів, а й їхнім взаємним розташуванням у просторі.

Зауважимо, що нанотехнологічна межа порядку в 100 нм є досить умовною. Насправді верхня межа для нанооб'єктів визначається нанорозміром, за якого спостерігається нова властивість, і, як правило, для кожного явища ця межа пов'язана з деяким критичним характерним параметром. Так, для електропровідності таким параметром є довжина вільного пробігу електронів, для магнітних властивостей – розмір однодоменного кристала, для міцності – розмір бездефектного кристала.

За кількістю вимірів, в яких розмір елемента є значним (макро- чи мікроскопічним), нанорозмірні структурні елементи поділяють на три групи: нульвимірні, одновимірні та двовимірні. До нульвимірних наноелементів (нанооб'єктів) належать наночастинки, нанозерна, нанокластери, нанопори тощо, які в трьох напрямках мають

## **Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури**

---

нанометрові розміри. Одновимірні наноеlementи (нанооб'єкти) – це нановолокна, нанодроти, нанонитки, тощо з нанометровими розмірами в двох напрямках (у поперечному перерізі) та значним розміром у третьому вимірі (за довжиною). Двовимірними наноеlementами (нанооб'єктами) є наношари, наноплівки, які мають лише товщину нанометрового діапазону. Хоча наноеlementи та нанооб'єкти мають подібну класифікацію, в назвах останніх, окрім наведених вище, використовують нові терміни, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен тощо.

Наноматеріали за кількістю наноеlementів поділяють на дві групи: наноструктуровані матеріали та нанокompозити. До першої з них належать матеріали, в яких усі структурні елементи є нанорозмірними. А до другої – матеріали, в яких вміст наноеlementів становить лише певну частину. В свою чергу обидві групи поділяють на підгрупи за формою наноеlementів (рис.1.1). Наприклад, перша група містить такі підгрупи: нанокристалічні матеріали (наноеlementами є нанокристали), нанокластерні матеріали (наноеlementами є нанокластери), нанопокриття (наноеlementами є наноплівки) і т.п. Аналогічно до другої групи належать: нанокристалічні композити (наноеlementами є нанокристали), нанопористі композити (наноеlementами є нанопори), нановолокнисті композити (наноеlementами є нановолокна) тощо.

Синтезують наноматеріали за одним з двох підходів:

- “зверху вниз” (top-down),
- “знизу вверх” (bottom-up).

Перший підхід полягає у зменшенні розмірів нанооб'єктів до нанометрового діапазону відомими у мікроелектроніці методами диспергування матеріалу, а другий – у по атомному збиранні наноструктурних елементів за допомогою електронного маніпулятора або внаслідок ефекту самоорганізації. Обидва підходи детальніше розглянемо нижче. Цей розділ присвячено вивченню явища самоорганізації.

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

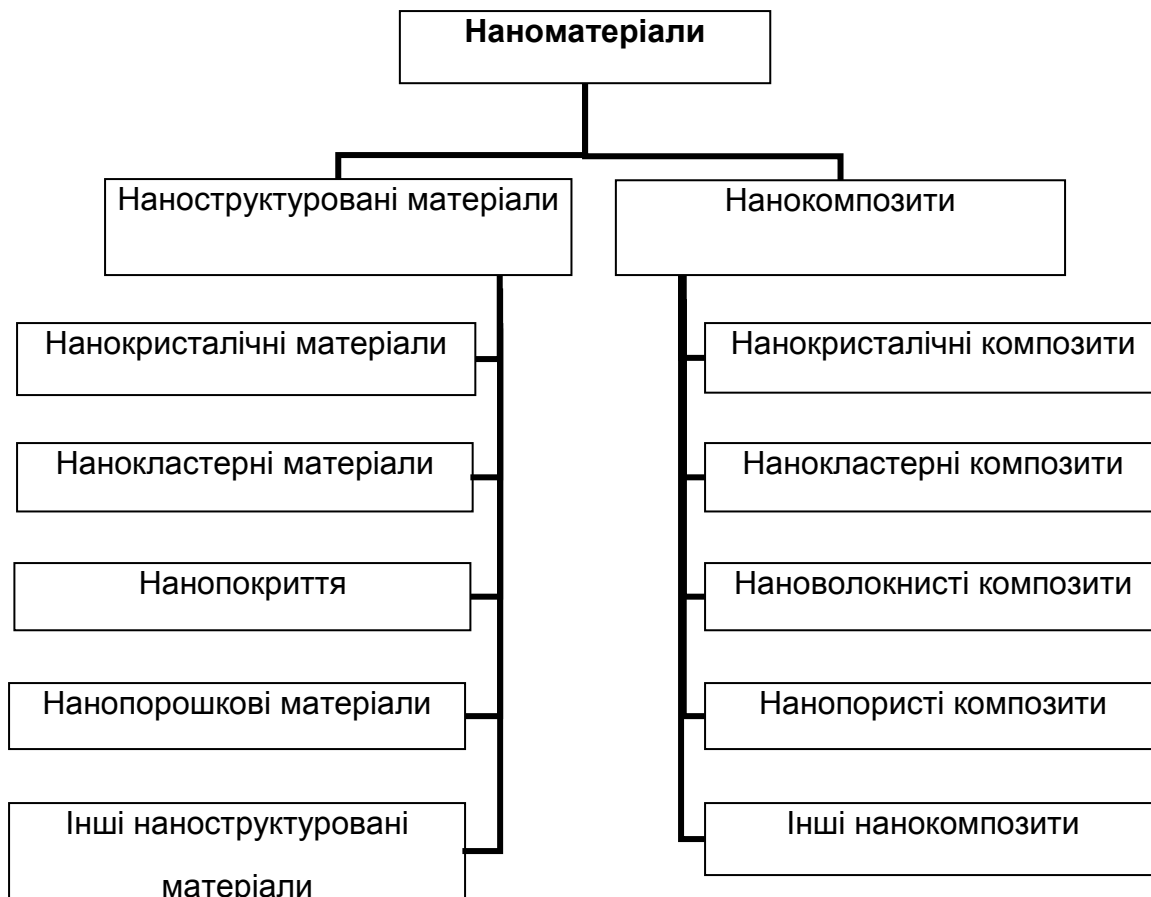


Рис.1.1. Класифікація наноматеріалів

### 1.2. САМООРГАНІЗАЦІЯ В ОБ'ЄМНИХ МАТЕРІАЛАХ

Під явищем самоорганізації розуміють самочинне виникнення макроскопічного впорядкування у початково однорідній системі. Рушійною силою процесів самоорганізації є прямування системи до стану, за якого потенціальна енергія є мінімальною. Самоорганізація, що відбувається на поверхні чи в об'ємі твердого тіла, забезпечує синтез певних наноелементів чи наноб'єктів, таких як квантові нитки, квантові точки тощо. Найпростіші типи самоорганізації в неорганічних

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

---

матеріалах спостерігаються в процесі спонтанної кристалізації та гетероепітаксialного росту плівок, про який мова піде у наступному параграфі.

Явище спонтанної кристалізації ґрунтується на тому, що кристалічний стан речовини є більш стабільним, аніж аморфний. Тобто аморфна фаза є нестійкою і схильною до кристалізації. Закономірності такого процесу визначаються як фізико-хімічними властивостями самої речовини, так і зовнішніми умовами, в яких ця речовина перебуває. У цьому разі найвагомим є вплив температури.

Утворення кристалічних зародків зменшує енергію системи на:

$$\Delta g = g_{am} - g_{cr}, \quad (1.1)$$

де  $g_{am}$  – енергія аморфної фази;  $g_{cr}$  – енергія кристалічної фази. Зменшення енергії системи внаслідок появи та росту кристалічної фази супроводжується збільшенням енергії системи через зростання поверхневої енергії зародків. Утворення поверхні зародків потребує виконання роботи над системою, тоді як формування об'єму зародків вивільняє енергію в системі. Тому зміна вільної енергії системи описується наступним виразом:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - 4/3\pi r^3 \Delta g, \quad (1.2)$$

де  $r$  – радіус зародка;  $\sigma^*$  – питома поверхнева енергія. Як бачимо з рис.1.2, зміна вільної енергії зі збільшенням розміру зародка відбувається немонотонно. Зміна вільної енергії має максимум для зародка з критичним радіусом:

$$r_{cr} = \frac{2\sigma^*}{\Delta g}. \quad (1.3)$$

Утворення кристалітів з радіусом, меншим, ніж критичний, потребує додатної зміни вільної енергії, і система за таких умов є нестабільною. Кристаліти з розмірами, більшими, ніж критичний радіус зародкоутворення, мають сприятливі енергетичні умови для росту.



## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

Швидкість зародження кристалітів пропорційна концентрації зародків з критичним розміром та швидкості, з якою ці зародки утворюються:

$$v \sim \exp\left(\frac{-\Delta G_{cr}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

де  $v$  – швидкість зародження кристалітів;  $\Delta G_{cr}$  – вільна енергія утворення критичного зародка;  $T$  – абсолютна температура;  $k_B$  – стала Больцмана;  $E_a$  – енергія активації. Другий множник у правій частині виразу (1.4) характеризує вклад дифузії атомів у зародження та наступний ріст зародків. Оскільки  $\Delta G_{cr}$  обернено пропорційна квадрату температури, то швидкість зародкоутворення змінюється як  $\exp(1/T^{-3})$ . Звідси випливає, що кожна фаза зароджується у вузькому температурному інтервалі, нижче від якого зародкоутворення практично немає місця, а вище – реакції відбуваються надзвичайно швидко.

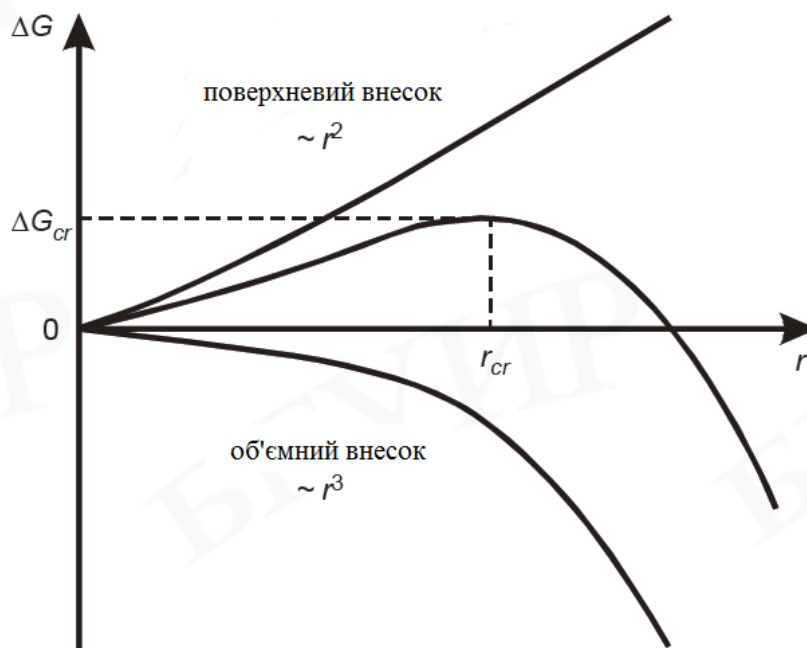


Рис.1.2. Зміна вільної енергії кристалічного зародка залежно від його розміру

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

---

Розглянемо конкретні приклади застосування явища спонтанної кристалізації для синтезу нанокристалітів у неорганічних матеріалах. Як неорганічні матриці для створення напівпровідникових нанокристалів використовують композиційні матеріали, скло, іонні кристали, цеоліти тощо.

Композиційні матеріали напівпровідник у діелектрику та напівпровідник у напівпровіднику синтезують кластерним осадженням, іонною імплантацією, а також під дією теплового або радіаційного впливу на аморфну матрицю.

Для кластерного осадження використовують методи хімічного осадження, електронно-променевого та лазерного випаровування, магнетронного розпилення. Напівпровідникові нанокристаліти зароджуються безпосередньо в процесі нанесення плівки, якщо температура підкладки підтримується достатньо високою для початку кристалізації. Наступна термообробка за підвищених температур використовується з метою збільшення розміру нанокристалів. На сьогодні такий метод одержання наноматеріалу використовується для виготовлення приладів наноелектроніки. Так, плівки оксиду кремнію з кремнієвими чи германієвими нанокристалітами застосовують у пристроях енергонезалежної пам'яті з тривалим часом зберігання та великою швидкістю перезапису інформації.

Метод іонної імплантації для створення самоорганізованих наноструктур полягає у введенні іонів кремнію чи германію в плівку  $\text{SiO}_2$ . Імплантовані атоми напівпровідника нерівномірно розташовані по товщині плівки – їх концентрація максимальна на глибині, що відповідає довжині пробігу іонів даної енергії. Наступна термообробка, як і у випадку кластерного осадження, необхідна для формування нанокристалітів заданого розміру.

Також для синтезу напівпровідникових кристалітів у напівпровідниковій матриці широко використовують тепловий або радіаційний вплив. У першому випадку під дією високих температур відбувається перебудова аморфної сітки з утворенням кристалічних зародків. Однак цей метод синтезу нанокристалітів є високотемпературним, що небажано для певних типів підкладок. Метод

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

---

лазерної перекристалізації полягає в обробці аморфної плівки ексимерним лазером. Вирішальними факторами у появі нанокристалітів у аморфній плівці за цим методом є густина енергії імпульсу та кількість імпульсів. Залежно від умов опромінення кристалізація може відбуватись за твердофазовим або рідиннофазовим механізмом.

Нанокристаліти в силікатному чи боросилікатному склі отримують унаслідок фазових переходів у перенасиченому в'язкому розчині. Процес контролюється дифузією домішок, розчинених у матеріалі, і реалізується в такому інтервалі температур:

$$T_{glass} < T < T_{melt}, \quad (1.5)$$

де  $T_{glass}$  – температура переходу в склоподібний стан,  $T_{melt}$  – точка плавлення матеріалу матриці. Температура синтезу нанокристалітів у склі знаходиться в межах 550–700°C залежно від заданого розміру нанокристалітів та матеріалу матриці.

Лужно-галогенні іонні кристали NaCl, KBr, KI, леговані міддю, також використовують як матриці для синтезу нанокристалітів CuCl, CuBr, CuI. Для цього, наприклад, до порошку NaCl додають CuCl, молярна частка якого 1%, і з цієї суміші традиційним методом вирощують кристали NaCl. Подальша термообробка за температури 600°C забезпечує синтез нанокристалітів CuCl розміром 2–5 нм.

Досить перспективним напрямом щодо синтезу нанокристалітів є використання цеолітів – кристалічних матеріалів Al–O–Si з регулярно розташованими порами розміром приблизно 1 нм. Синтез напівпровідникового матеріалу всередині цих пор дає змогу створити періодичну структуру з напівпровідникових квантових точок. Так, у цеолітах синтезують квантові точки CdS, Ge, PbI<sub>2</sub>. Однак використання цеолітів має суттєве обмеження – невеликий розмір зразків (не більше, ніж 100 мкм у трьох вимірах).

### 1.3. САМООРГАНІЗАЦІЯ ПІД ЧАС ЕПІТАКСІЇ

Для того, щоб однорідна система під час гетероепітаксії самочинно трансформувалася у систему дискретних наночасток із подальшою їхньою самоорганізацією в упорядкований ансамбль, вона має бути нестійкою. Причини нестійкості однорідного стану тієї чи іншої системи можуть бути різними, наприклад, – існування механічних напружень у епітаксійному шарі, а причина її впорядкування в неоднорідному стані завжди одна – мінімізація в упорядкованому стані вільної енергії системи пружних нанорозмірних доменів. Межі цих доменів є джерелом далекодійних полів пружних напружень, які виникають унаслідок різниці сталої кристалічної ґратки і/або структури поверхні складових, що контактують, оскільки в такому разі спряження двох областей відбувається за рахунок пружної деформації, якою обумовлена пружна енергія системи.

Перехід під час гетероепітаксії однорідної системи в систему дискретних наночасток з подальшою їхньою самоорганізацією в упорядкований ансамбль можна розглядати, базуючись на переході під час гетероепітаксійного нарощування від режиму росту Франка–Ван дер Мерве до режиму росту Странського–Крастанова. Можливість реалізації такої зміни режиму епітаксійного росту підтверджена численними технологічними експериментами з молекулярно-променевого нарощування германію на підкладки Si(100), арсеніду індію та його твердих розчинів з арсенідом галію на підкладки GaAs(100) тощо.

З погляду можливості формування під час епітаксійного росту самоорганізованих ансамблів тривимірних когерентно напружених острівців першочергового значення набуває питання рівноваги в таких ансамблях. Можуть чи ні бути стабільними у часі:

- форма острівців;
- розміри острівців;
- взаємне розташування острівців?

Підійдемо до розгляду цієї задачі з теоретичної точки зору. Нехай матеріал  $B$  змочує підкладку  $A$ . Тільки за такої умови на початковому

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

етапі епітаксії на підкладці  $A$  буде формуватися суцільна плівка матеріалу  $B$ . Вважатимемо, що періоди ґраток матеріалів  $A$  і  $B$  є різними. Тоді початкова плівка буде пружно напружена, а її ріст відбуватиметься у режимі Франка–Ван дер Мерве. Пошарово плівка буде рости доти, доки її товщина не досягне критичного значення. Позначимо кількість моноатомних шарів  $B$ , які відповідають критичній товщині однорідно напруженої тонкоплівкової структури, через  $Q_c$ . Далі припустимо, що коли значення  $Q$  в нарощуваному шарі перевищить критичне значення  $Q_c$ , система почне зменшувати свою пружну енергію унаслідок формування з надлишкового матеріалу в кількості  $(Q - Q_c)$  моношарів тривимірних острівців. Потрібно з'ясувати, чи може така система острівців самочинно упорядкуватися. Досліджуючи принципову можливість упорядкування, для простоти вважатимемо, що всі острівці мають однакову форму і розміри й утворюють на поверхні підкладки періодичну надґратку. Зауважимо, що самі по собі ці умови не означають наявності упорядкування. Упорядкування можливе лише за умови, що всі зазначені характеристики для різних острівців не просто однакові, а острівці не просто утворюють періодичну надґратку, а що для заданої кількості нанесеного на підкладку матеріалу вони набувають стабільних, незалежних від часу значень.

Якщо припустити, що підкладка і плівка, які контактують, мають однакові пружні властивості, то енергію однорідно напруженого шару  $E_{el}^0$  завтовшки  $Q_a$  ( $a$  – стала кристалічної ґратки шару) на (001) знаходять так:

$$E_{el}^0 = \lambda \varepsilon_0^2 S(Q_a), \quad (1.6)$$

де  $\lambda = (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})/c_{11}$  – пружний модуль;  $c_{11}$  і  $c_{12}$  – пружні сталі матеріалу епітаксійного шару;  $\varepsilon_0 = \Delta a/a$  – неузгодженість параметрів ґратки епітаксійного шару і підкладки;  $S$  – площа поверхні шару. Природно, що енергія пружної деформації пружно напруженого епітаксійного шару, неузгодженого з підкладкою, є тим більшою, чим більша неузгодженість параметрів ґратки матеріалів, що контактують.

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

Під час переходу деякої частини матеріалу  $B$  із плоского напруженого шару в острівці повна енергія системи змінюється. Такі зміни зумовлені двома чинниками – зміною енергії, спричиненою власне формуванням самих острівців, і зміною енергії, зумовленою пружною взаємодією між острівцями. У розрахунку на одиницю площі поверхні цю зміну енергії  $\Delta E$  можна подати так:

$$\Delta E = \frac{E_{isl}}{A_0} + \frac{E_{intact}}{2A_0}, \quad (1.7)$$

де  $E_{isl}$  – енергія утворення одного острівця;  $A_0$  – площа поверхні, що припадає на один острівець;  $E_{intact}$  – енергія взаємодії одного острівця з іншим, нормована на величину  $2A_0$ , оскільки взаємодія між острівцями має парний характер.

Зазначимо, що другий доданок у правій частині співвідношення (1.7) є істотним лише у разі системи доволі щільного масиву острівців. Для розрідженого масиву острівців, коли середня відстань між ними велика порівняно з розміром острівця  $L$ , пружною взаємодією між острівцями можна знехтувати.

Зміну енергії системи внаслідок утворення одного острівця можна виразити сумою трьох складових:

$$E_{isl} = E_{surf} + E_{edges} + \Delta E_{elastic}, \quad (1.8)$$

де  $E_{surf}$  – поверхнева вільна енергія нахилених граней;  $E_{edges}$  – енергія ребер острівців;  $\Delta E_{elastic}$  – енергія пружної релаксації.

Розрахунок дає таке співвідношення для зміни енергії системи  $E_{isl}$  у разі виникнення одного острівця лінійних розмірів  $L$  в основі:

$$E_{isl}(L) = -f_1 \lambda \varepsilon_0^2 L^3 + (\Delta \Gamma) L^2 - \frac{f_2 \tau^2}{\lambda} L \ln\left(\frac{L}{a}\right) + f_3 \eta L, \quad (1.9)$$

де  $\tau$  – коефіцієнт поверхневого натягу;  $\eta$  – характеристична енергія, що припадає на одиницю довжини ребра;  $f_1, f_2, f_3$  – деякі коефіцієнти, які визначаються формою острівця, але не залежать від його розмірів.

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

У правій частині співвідношення (1.9) перший доданок – це енергія об'ємної пружної релаксації, яка завжди від'ємна, а другий доданок – зміна поверхневої енергії системи, зумовлена її перенормуванням у полі деформації. Якщо для аналізу можливості утворення рівноважного масиву тривимірних напружених острівців вважати, що рівноважна форма острівців не залежить від їхнього об'єму і збігається з формою острівця, що найчастіше спостерігається під час експерименту, – пірамідою з квадратною основою, то величину  $\Delta\Gamma$  можна записати

$$\Delta\Gamma = \gamma_2 \cos^{-1} \varphi + \gamma_{12} - W - g_1 \tau \varepsilon_0 - g_2 S \varepsilon_0^2, \quad (1.10)$$

де  $\gamma_2$  – питома поверхнева енергія бокових граней піраміди;  $\varphi$  – кут їхнього нахилу;  $\gamma_{12}$  – питома поверхнева енергія межі поділу;  $W$  – питома поверхнева енергія шару, що змочує підкладку. Два останні доданки  $(-g_1 \tau \varepsilon_0)$  і  $(-g_2 S \varepsilon_0^2)$  визначають відповідно лінійне та квадратичне за значенням неузгодженості  $\varepsilon_0$  перенормування поверхневої енергії. Отже, зміна поверхневої енергії містить складові, що зумовлюються: появою похилих граней острівця; появою межі поділу між острівцем і підкладкою; зникненням унаслідок формування острівця плоскої ділянки шару, що змочує підкладку; перенормуванням поверхневої енергії в полі деформації. Для подальшого аналізу є важливим, що значення  $\Delta\Gamma$  може бути як додатним, так і від'ємним.

Третій доданок у співвідношенні (1.9) – це внесок ребер острівця в енергію пружної релаксації і є завжди від'ємним. Четвертий доданок задає короткодійний внесок у енергію ребер.

Встановлення рівноваги у системі тривимірних когерентно напружених острівців передбачає:

- формування стабільних острівців;
- формування стабільного розподілу острівців на підкладці.

Найпростішою для аналізу є ситуація, коли масив острівців розріджений настільки, що середня відстань між ними істотно переважає розмір окремого острівця  $L$ . У такому разі час міграції атомів поверхнею острівця значно поступається часу їхньої міграції між різними острівцями. Фізично це означає, що рівноважна форма

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

окремого острівця встановлюється швидше, ніж рівноважна структура масиву всіх острівців. За такої умови для будь-якого об'єму острівця, що росте з надлишкових  $(Q - Q_c)$  моношарів, існує його рівноважна форма, яка визначається мінімумом енергії (1.9).

Рівноважний стан у системі острівців досягається за рахунок обміну атомами між острівцями унаслідок їхньої міграції поверхнею шару, що змочує підкладку. Вважаючи, що  $(Q - Q_c)$  моношарів з площі  $A_0$  формують один острівець об'ємом  $V_{isl}$ , з урахуванням умови збереження кількості матеріалу, яку в такому разі можна записати як  $(Q - Q_c) a A_0 = V_{isl}$ , та підставляючи (1.4) і (1.5) в (1.2), отримуємо:

$$\Delta E = 6(Q - Q_c) \operatorname{arctg} \varphi \left[ -f_1 \lambda \varepsilon_0^2 + \frac{\Delta \Gamma}{L} - \frac{f_2 \tau^2}{\lambda L^2} \ln \left( \frac{L}{2\pi a} \right) + \frac{f_3 \eta}{L^2} \right]. \quad (1.11)$$

Перший доданок у правій частині виразу (1.11), який визначає енергію об'ємної пружної релаксації, не залежить від розміру острівця  $L$ , а всі інші змінюються у разі зміни  $L$ . Щоб проаналізувати поведінку залежної від  $L$  частини  $\Delta E$ , зручно ввести два характеристичні параметри – довжину  $L_0$ :

$$L_0 = 2\pi a \exp \left( \frac{f_3 \eta \lambda}{f_2 \tau^2} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.12)$$

й енергію на одиницю площі

$$E_0 = \frac{3 \operatorname{ctg} \varphi (Q - Q_c) a f_2 \tau^2}{\lambda L_0^2}. \quad (1.13)$$

Враховуючи ці параметри, сумарну енергію  $E'(L)$  залежних від  $L$  складових (1.11) можна записати як:

$$E'(L) = E_0 \left[ -2 \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \ln \left( \frac{e^{1/2} L}{L_0} \right) + \frac{2\alpha}{e} \left( \frac{L_0}{L} \right) \right], \quad (1.14)$$

де



## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

$$\alpha = \frac{e^{1/2} \lambda L_0}{f_2 \tau^2} (\Delta\Gamma). \quad (1.15)$$

Фізичний зміст параметра  $\alpha$  – це відношення зміни поверхневої енергії системи, зумовленої утворенням одного острівця, до зміни енергії пружної релаксації, спричиненої внеском ребер цього острівця. Власне цей параметр визначає поведінку енергії  $E'$  у разі зміни розмірів острівця  $L$ . Залежність  $E'(L)$  за різних значень  $\alpha$  наведено на рис. 1.3.

Знак параметра  $\alpha$  визначається знаком  $\Delta\Gamma$ , тобто знаком зміни поверхневої енергії, зумовленої її перенормуванням у полі деформації. Якщо  $\Delta\Gamma < 0$ , тобто перенормування поверхневої енергії під впливом пружних деформацій призводить до релаксації системи і, отже, наближення стану острівців до термодинамічно рівноважного, то і  $\alpha < 0$ . За такої умови у широкому діапазоні зміни розмірів основи острівця  $L$  від  $\infty$  до  $L_{\min}$  від'ємною є і енергія  $E'$ , а також і зміна повної енергії  $\Delta E$  (1.11), спричинена переформатуванням суцільного напруженого шару у систему дискретних острівців скінченних розмірів. Це означає, що таке переформатування є енергетично вигідним. Крім того, залежність  $E'(L)$  має мінімум за скінченного значення  $L$ , а отже, для острівця існує оптимальний розмір  $L_0$ , який відповідає стану його термодинамічної рівноваги.

Як бачимо з рис. 1.3, енергія  $E'$  може бути від'ємною і за додатних значень  $\alpha$ , водночас маючи мінімум за скінченних значень  $L$ , якщо  $\alpha \leq 1$ . Рівноважний розмір острівця  $L_0$  залежить від значення  $\alpha$ : чим більше  $\alpha$ , тим більшим є й  $L_0$ . Отже, значення  $\alpha = 1$  є тією верхньою межею, за якої втрачаються енергетичні переваги під час переходу від пружнонапруженого суцільного шару до системи дискретних острівців.

Якщо  $\alpha > 1$ , то енергія  $E'$  додатна, монотонно зменшується у разі збільшення  $L$  і набуває найменшого значення за  $L \rightarrow \infty$ . Це означає, що енергетично вигідною є ситуація нескінченно протяжного острівця. Інакше кажучи, за великих додатних змін поверхневої енергії, що означає її

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

зростання у разі утворення острівців, спостерігатиметься тенденція до об'єднання острівців в один, тобто тенденція до коалесценції.

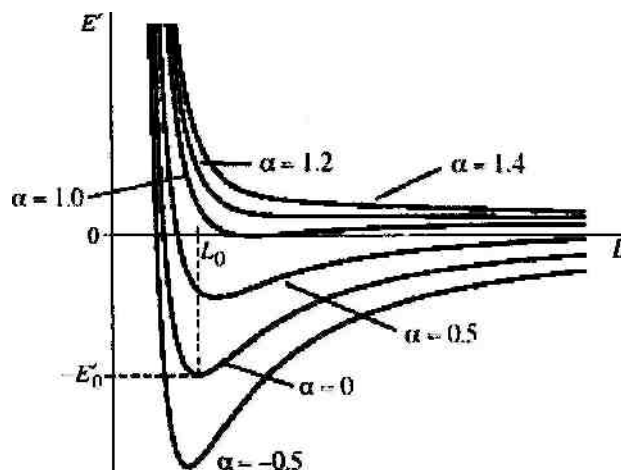


Рис. 1.3. Залежність енергії розрідженого масиву тривимірних когерентно напружених острівців на одиницю площі поверхні від розміру острівця

Для щільного масиву острівців, коли відстань між ними стає порівнянною з протяжністю окремого острівця, істотного значення набуває їхня пружна взаємодія, спричинена проникненням у підкладку неоднорідного поля напруг, викликаних острівцями, тобто другий доданок у правій частині співвідношення (1.7). Найістотнішою виявляється диполь-дипольна взаємодія, потенціальна енергія якої  $U \approx F(\Theta)/r^3$ , де  $F(\Theta)$  – множник, який залежить від азимутального кута  $\Theta$  в площині росту і визначається пружною анізотропією підкладки. Розрахунок показує, що за будь-якого напрямку між острівцями взаємодія між ними на поверхні завжди відповідає відштовхуванню. Це забезпечує масиву острівців стійкість.

Виходячи з розрахунку, якщо острівці, які взаємодіють, формуються на поверхні (001) пружноанізотропного кубічного кристала, то мінімуму енергії відповідає масив, організований у двовимірну квадратну ґратку, вектори примітивних трансляцій якої спрямовано уздовж осей [100] і [010], які для кристалічних структур типу алмазу (Si, Ge) чи цинкової обманки (GaAs, InAs тощо) є осями найлегшого стиску. Зауважимо, що енергетичні

## **Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури**

---

переваги квадратної ґратки над іншими модифікаціями пояснюється саме пружною анізотропією підкладки, а не формою окремого острівця.

Результати дослідження впливу взаємодії між острівцями на можливість існування оптимального розміру окремого острівця показали, що за  $\alpha < 0$  мінімум енергії, який відповідає скінченному розміру острівця в розрідженому масиві, зберігається і для щільного масиву острівців, тому тенденції до коалесценції не виникає. Отже, теоретичний аналіз доводить енергетичну вигідність існування рівноважних масивів острівців, що мають оптимальні розміри і впорядковуються у двовимірні ґратки, симетрія яких визначається параметрами підкладки.

### **1.4. ПЛІВКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ**

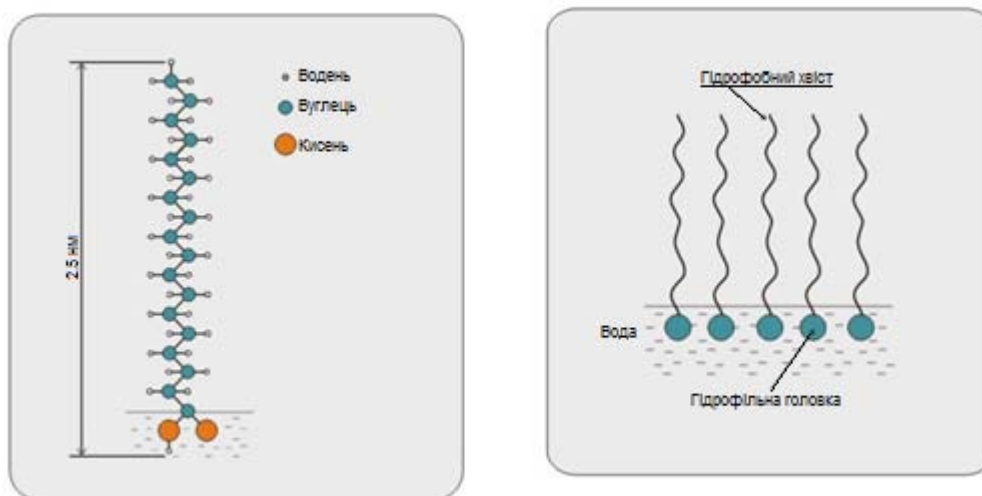
Ефективним методом одержання наноплівок є технологія Ленгмюра–Блоджетт, яка полягає в перенесенні на поверхню твердої підкладки плівок Легнмюра – моношарів амфифільних з'єднань, утворених на поверхні рідини. Такий метод дає змогу отримувати молекулярні моно- чи мультишари органічних речовин. Унікальність методу Ленгмюра–Блоджетт в тому, що пошарово можна збільшувати товщину плівки, при цьому товщина кожного шару визначається розміром молекул і знаходиться в межах від одиниць до сотень нанометрів.

Метод формування моно- та мультишарів розроблено Ірвінгом Ленгмюром і його ученицею Катариною Блоджетт у 1930-х роках. Нині ця технологія широко використовується в ряді галузей науки та техніки: у прикладній хімії, оптиці, електроніці та сенсоріці.

Основна ідея методу полягає у формуванні на водяній поверхні мономолекулярного шару поверхнево-активної речовини (ПАВ) і в наступному його перенесенні на тверду підкладку. ПАВ – це хімічні з'єднання, які розташовуються на межі поділу фаз (у даному випадку рідина–повітря), зменшуючи при цьому поверхневий натяг рідини. Зазвичай, поверхнево-активні речовини – це амфифільні органічні сполуки, тобто такі, які характеризуються наявністю одночасно

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

гідрофобних та гідрофільних властивостей. Амфіфільні речовини являють собою полярні молекули органічних речовин, що складаються з гідрофільної частини – “голови” та гідрофобної – “хвоста”. Як гідрофільні частини виступають функціональні групи –ОН, –СООН, –О– або їх солі –ОНа, –СООНа тощо, а як гідрофобна – вуглеводнева частина. Наприклад, у молекулі стеаринової кислоти  $C_{17}H_{35}COOH$  група (–СООН) притягується водою і являє собою гідрофільну “голову” молекули, а аліфатичний ланцюг ( $C_{17}H_{35}$ ) – гідрофобний “хвіст” (рис.1.4, а). Таким чином утворюється моношар ПАВ на поверхні води (рис.1.4, б).



а

б

Рис. 1.4. Зображення амфіфільної молекули (стеаринова кислота) та моношару на поверхні води

У водяній фазі молекули амфіфільної речовини розташовуються на поверхні поділу повітря–вода хаотично (рис.1.5). Для формування мономолекулярної суцільної плівки з щільним розташуванням молекул використовують стиснення поверхневого шару за допомогою спеціальних поршнів (рис.1.5). У разі послідовного ізотермічного стиснення змінюється структура мономолекулярної плівки, яка

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

проходить крізь газоподібний, рідкий, рідкокристалічний та твердий стан.

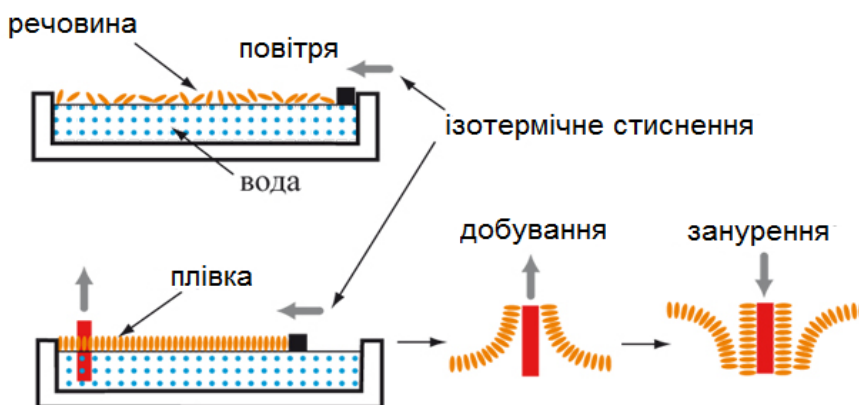


Рис. 1.5. Схематичне зображення формування моношару на поверхні води

Щоб перенести плівку на тверду поверхню її спочатку занурюють в розчин, а потім виймають з нього плоску підкладку, на якій при цьому відбувається адсорбція плівки Ленгмюра. Процес перенесення мономолекулярної плівки можна повторювати багаторазово, отримуючи, таким чином, мультимолекулярні шари.

Існує два різновиди методу перенесення плівки на підкладку – вертикальний та горизонтальний. У першому випадку підкладка занурюється у воду вертикально, як показано на рис.1.5. Вона здійснює рух донизу-догори, при цьому плівка може бути перенесена на підкладку в процесі занурення або підйому. Якщо поверхня підкладки гідрофобна, то моношар на таку підкладку можна перенести в процесі занурення, а якщо гідрофільна, то – під час підйому. Зрозуміло, що після нанесення одного шару поверхня підкладки змінює свої властивості на протилежні: гідрофобна поверхня після осадження одного моношару стає гідрофільною і навпаки. Залежно від типу підкладки (гідрофільна чи гідрофобна) та послідовності перетину підкладкою поверхні рідини з моношаром і без моношару, можна

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

отримати плівки Ленгмюра–Блоджетт з симетричною (Y) та асиметричною (X, Z) структурами (рис.1.6).

Плівка Y-структури формується в результаті підйому та занурення деякої кількості разів крізь поверхню, вкриту моношаром. Таким чином, послідовність шарів на підкладці – “голова”–“голова” та “хвіст”–“хвіст” (рис.1.6, а).

Плівки X- та Y-структури можуть бути утворені на спеціальній установці, що має двосекційну ванну. Якщо гідрофобна підкладка занурюється крізь поверхню води, вкриту моношаром, а піднімається через чисту поверхню води, то на підкладці формується плівка X-структури (рис.1.6, б). У випадку підйому гідрофільної підкладки крізь поверхню води, вкриту моношаром, а занурення крізь чисту поверхню води, утворюється плівка Y-структури (рис.1.6, в).

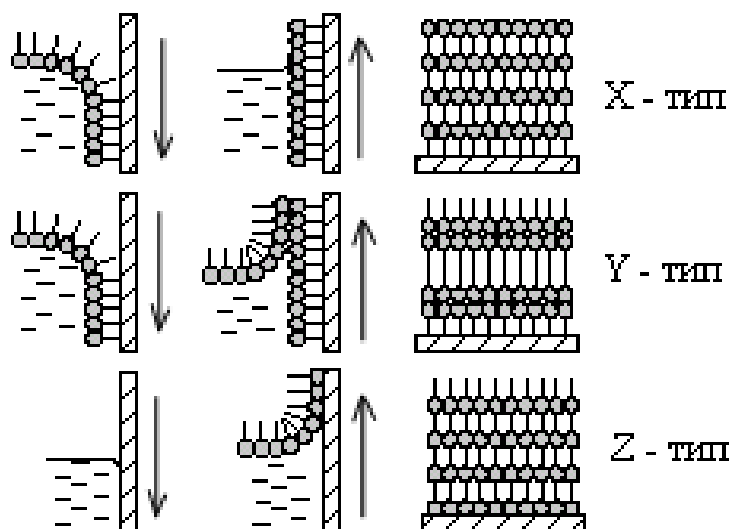


Рис. 1.6. Процес нанесення плівок Ленгмюра–Блоджетт різної структури:  
а –Y-тип; б–X-тип; в–Z-тип

Інший різновид методу Ленгмюра–Блоджетт (горизонтальний або метод Шайфера) полягає у розташуванні підкладки на поверхні рідини з моношаром горизонтально. Після її підйому плівка відокремлюється від води і переноситься на підкладку, зберігаючи відповідну послідовність молекул (рис.1.7). Метод Шайфера корисний у випадку

## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

нанесення дуже твердих плівок, однак на сьогодні цей метод мало досліджений, тому немає широкого застосування.

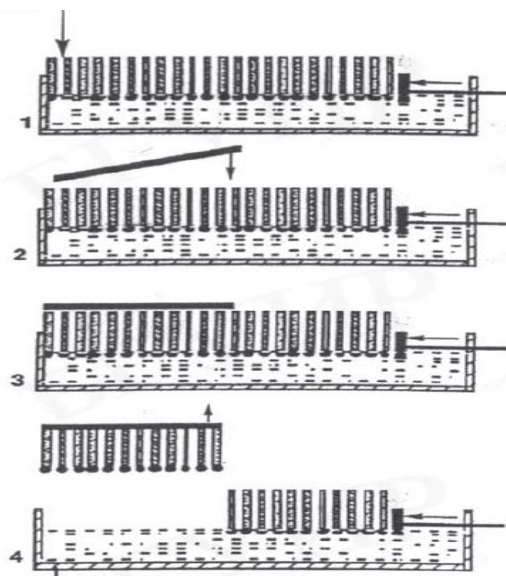


Рис. 1.7. Схематичне зображення методу Ленгмюра-Шайфера: 1 – поверхня рідини з моношаром; 2 – розміщення підкладки зверху на моношарі; 3 – горизонтальне положення підкладки на моношарі; 4 – підйом підкладки з моношаром з поверхні рідини

### ПІДСУМКИ

#### Необхідно зрозуміти:

1. Принципову різницю між нанoeлементами та нанооб'єктами.
2. Фізичну природу спонтанної кристалізації як одного із видів самоорганізації.
3. Чому кристалічні зародки, розміри яких менші, аніж критичний радіус, є нестабільними?
4. Причини виникнення самоорганізації під час гетероепітаксії.
5. Умови стабільного існування рівноважних масивів острівців у процесі гетероепітаксимального нарощування.

## **Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури**

---

6. Фізичну сутність методу одержання наноплівки за технологією Ленгмюра–Блоджетт.

### **Треба вміти:**

1. Дати чітке визначення поняттям “наноматеріал” та “наноструктура”.
2. Записати та проаналізувати вираз для розміру критичного зародка.
3. Навести приклади неорганічних матриць, які використовуються для створення напівпровідникових нанокристалітів методом спонтанної кристалізації.
4. Визначати переваги та недоліки теплової та лазерної кристалізації.
5. Теоретично довести енергетичну вигідність існування рівноважних масивів острівців у процесі гетероепітаксального нарощування.
6. Розрізняти плівки Ленгмюра–Блоджетт з X-, Y- та Z-структурою.

### **Слід запам’ятати, що:**

1. Матеріал класифікують як наноматеріал не лише за наявності в ньому нанорозмірних структурних елементів, а й за умови появи якісно нових властивостей.
2. Рушійною силою процесів самоорганізації є прямування системи до стану з мінімумом потенціальної енергії.
3. Визначальний вплив на процеси спонтанної кристалізації здійснює температура.
4. Під час кластерного осадження напівпровідникові нанокристаліти зароджуються безпосередньо в процесі нанесення плівки, якщо температура підкладки підтримується достатньо високою для початку кристалізації.
5. Термообробка при підвищених температурах після кластерного осадження та іонної імплантації використовується, як правило, з метою збільшення розміру нанокристалітів.



## Розділ 1. Самоорганізовані нанорозмірні структури

---

6. Метод Ленгмюра–Блоджетт дає змогу отримувати молекулярні моно- чи мультишари органічних речовин.

### *Контрольні запитання і завдання*

1. Які матеріали належать до наноматеріалів?
2. За якими ознаками класифікують нанoeлементи та нанооб'єкти?
3. Охарактеризуйте класифікацію наноматеріалів.
4. Дайте визначення явищу самоорганізації.
5. Які види самоорганізації в неорганічних матеріалах Ви знаєте?
6. Поясніть немонотонний характер залежності вільної енергії системи від розміру зародка.
7. Наведіть конкретні приклади застосування явища спонтанної кристалізації для синтезу нанокристалітів в неорганічних матеріалах.
8. Якими технологічними методами синтезують композиційні матеріали напівпровідник у діелектрику та напівпровідник у напівпровіднику?
9. Поясніть фізичну природу синтезу нанокристалітів у силікатному чи боросилікатному склі.
10. Що собою являють цеоліти?
11. Охарактеризуйте перехід від режиму Франка–Ван дер Мерве до режиму Странського-Крастанова в процесі гетероепітаксії.
12. У чому полягає головна ідея методу Ленгмюра–Блоджетт?
13. Що собою являють амфіфільні та поверхнево-активні речовини?
14. Які різновидності методу Ленгмюра–Блоджетт Ви знаєте?
15. Чим розрізняються плівки Ленгмюра–Блоджетт з X-, Y- та Z-структурою?

### РОЗДІЛ 2

## НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ ТА ЙОГО КОМПОЗИТИ

### 2.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТКА МАТЕРІАЛУ

Нанокристалічний кремній (nc-Si) відноситься до нанофазних матеріалів, в яких впорядкування на атомному рівні здійснює суттєвий вплив на їх фізико-хімічні параметри, обумовлює появу нових властивостей, які пов'язані з процесами, що відбуваються як всередині нанорозмірних областей, так і на міжфазних границях. Плівки nc-Si представляють собою аморфний матеріал з нанорозмірними кристалічними включеннями (нанокристалітами), наявність яких передбачає покращені електричні, оптичні та деградаційні властивості плівок (рис. 2.1).

Нанокристалічні кремнієві плівки являються ефективною заміною монокристалічного та аморфного кремнію, в першу чергу, в оптоелектроніці, що підтверджується порівняльним аналізом параметрів, наведеним в табл. 2.1.

Крім того, інтерес дослідників у синтезі даного структурного різновиду кремнію обумовлений ще й можливістю керувати властивостями матеріалу за допомогою певних технологічних параметрів, які визначають розмір та кількість кристалітів в аморфній матриці. Таким чином, з'являється можливість отримувати матеріал із заданими властивостями, змінюючи його структуру на нанорівні.

На основі нанокристалічного кремнію почали розроблятися різноманітні композиційні матеріали, зокрема за участі домішок рідкоземельних елементів (РЗЕ). При введенні елементів ряду лантанодів до складу кремнієвого матеріалу спостерігається

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

покращення його фоточутливих, люмінесцентних та магнітних властивостей, а також підвищення радіаційної стійкості кремнію.

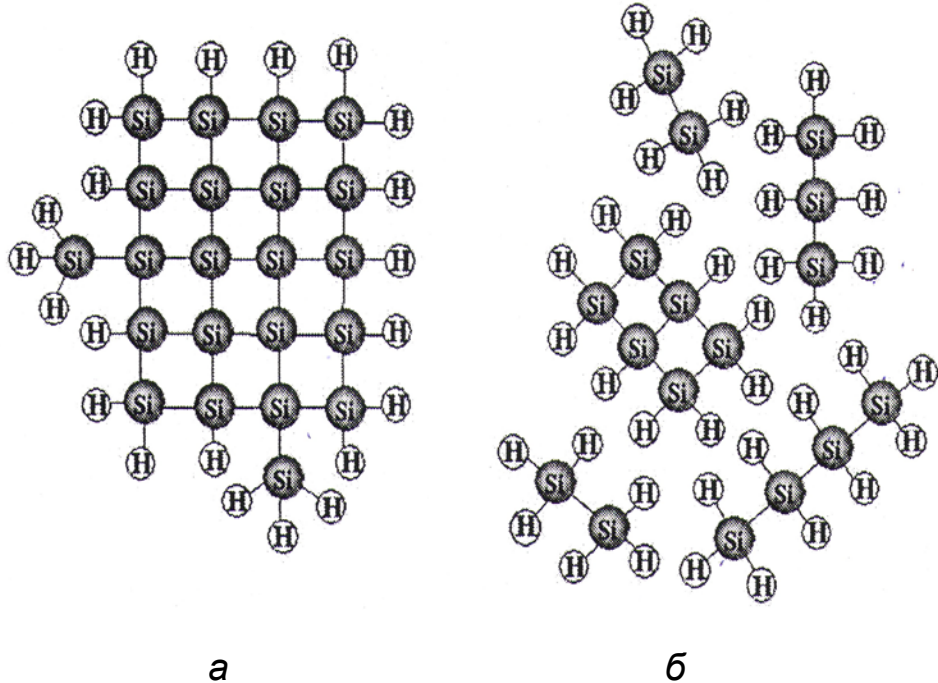


Рис. 2.1. Схематичне зображення аморфної матриці (б) та кремнієвого кристаліту в ній (а)

Тому на основі даного матеріалу можна отримувати високочутливі фотоприймачі видимого та ультрафіолетового випромінювання, світловипромінювальні прилади, тонкоплівкові сонячні елементи наземного та космічного призначення з розширеною смугою детектування та радіаційною стійкістю, тонкоплівкові транзистори підвищеної стабільності для широкоформатних дисплеїв та індикаторних панелей.

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

Таблиця 2.1. Порівняння параметрів плівок аморфного та нанокристалічного кремнію

Параметр матеріалу	Аморфний кремній	Нанокристалічний кремній
Ширина забороненої зони, eV	1,75	1,4 – 2,0
Рухливість електронів, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	0,1	40
Рухливість дірок, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	0,001	0,2
Фоточутливість ( $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$ )	$7\cdot 10^3$	$5\cdot 10^5$
Деградація фоточутливих характеристик	30%	10%

### 2.2. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Нанокристалічний кремній являє собою аморфну матрицю, з розподіленими в ній нанокристалітами, тобто це є проміжна фаза між аморфним та мікрокристалічним кремнієм. Тому отримання нанокристалічних кремнієвих плівок базується на методах, які використовуються для отримання аморфного кремнію. Так, нанокристалічні кремнієві плівки можна отримати безпосередньо тими ж методами, що й аморфні, шляхом забезпечення відповідних технологічних параметрів даного методу або шляхом перекристалізації аморфних плівок.

Для нанесення плівок nc-Si використовуються фізичні (лазерне випаровування, іонно-плазмове або магнетронне розпилення), хімічні (хімічне газофазне осадження) та фізико-хімічні методи (розклад силану в магнетронній камері). Для формування кремнієвих нанокристалітів в аморфних плівках використовують лазерну та термічну перекристалізацію, імплантацію іонів кремнію.

Метод лазерного випаровування або імпульсного лазерного осадження (ІЛО) полягає у випаровуванні атомів мішені під дією лазерного променя та наступному осадженні їх на підкладці (рис. 2.2).

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

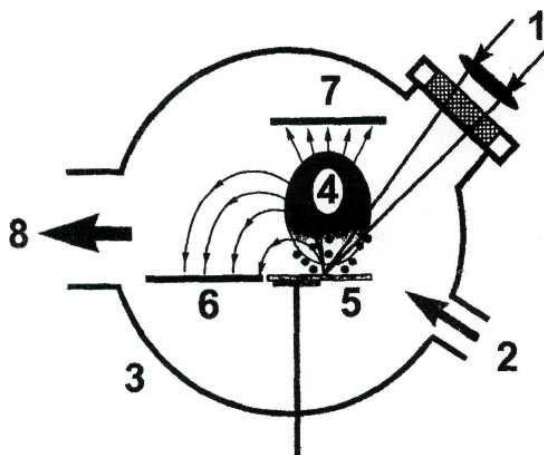


Рис. 2.2. Схема установки для формування плівок nc-Si методом ІЛО:  
1 – випромінювання лазера; 2 – підведення газу; 3 – робоча камера; 4 – ерозійний факел; 5 – мішень; 6, 7 – підкладки; 8 – відкачка газу

Механізм утворення кремнієвих наночастинок в даному методі може бути пояснений трьома стадіями утворення, пасивацією дефектних центрів та ізоляцією кремнієвих наночастинок. Під час розпилення кремнієвої мішені утворюються кремнієві кластери, що містять багато дефектних центрів. Ці кремнієві кластери осаджуються на підкладку і являються зародками майбутніх нанокристалітів, які ростуть за рахунок приєднання сусідніх кластерів чи нових з газової фази. Дефектні центри нанокристалітів пов'язані з наявністю на їх поверхні обірваних зв'язків, які пасивуються після відпалу у атмосфері азоту. Для зменшення розмірів кремнієвих нанокристалітів проводять окислення плівок, що викликає утворення навколо них оболонки SiO<sub>x</sub>, тобто ізоляцію наночастинок. Очевидно, параметрами, що визначатимуть осадження нанокристалічної кремнієвої плівки, є густина енергії та довжина хвилі лазера, температура підкладки, тиск газу в газовій камері.

Серед різних варіантів реалізації методу іонного розпилення найчастіше для нанесення нанокристалічних кремнієвих плівок використовують високочастотне реактивне магнетронне розпилення. Особливістю даної системи іонного розпилення є наявність в прикатодній області електричного та магнітного полів, направлених перпендикулярно один одному, що дає можливість збільшити

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

швидкість нанесення плівок та зменшити на порядок робочий тиск, а отже, й ймовірність забруднення плівок газовими включеннями. В якості реактивного газу, як правило, використовують аргон з додаванням водню (рис. 2.3).

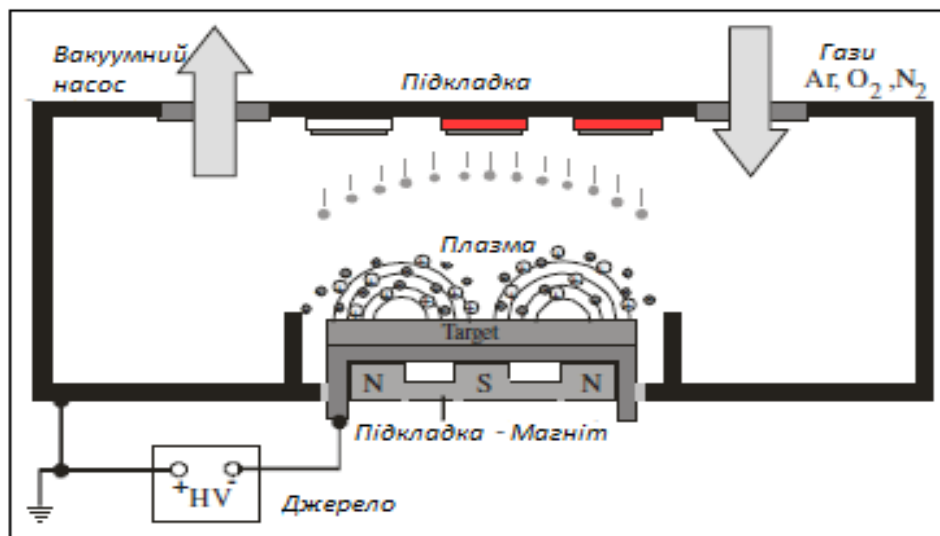


Рис. 2.3. Схема установки для формування плівок nc-Si методом ВЧ магнетронного розпилення

Таким методом можна отримати нанокристалічні кремнієві плівки у певному діапазоні водневого розчинення аргону та вище певного порогового значення тиску. Так, нанокристаліти формувались у плівці в діапазоні водневого розчинення 30 – 80% [1]. При більшому розчиненні має місце плівкове відшарування. Це може бути обумовлено ефектом водневого травлення поверхні плівки. З іншого боку, за умови оптимального водневого розчинення, але за низького тиску (5 Па) кристалізація не виникає і плівка є аморфною. За тисків, вищих, ніж 5 Па, кристалізація має місце і вона зростає по мірі росту тиску. Це пов'язано з тим, що кристалізація виникає в результаті хімічної реакції поверхні плівки з воднем, що може сильно залежати від тиску.

Отже, ключовим фактором у формуванні нанокристалітів методом реактивного магнетронного розпилення є наявність водню. Метод магнетронного розпилення є простою технологією, яка дозволяє

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

осаджувати нанокристалічні кремнієві плівки при порівняно високій швидкості та низькій температурі.

Метод хімічного газофазного осадження (CVD) ґрунтується на хімічних реакціях, що відбуваються у газовій фазі у приповерхневій області підкладки. Для нанесення нанокристалічних плівок кремнія використовують реакцію розкладу моносилану або хлорвмісних реагентів ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ), що стимулюється нагріванням (TECVD, HWCVD) або тліючим розрядом (PECVD, EBEP CVD).

Плівки нанокристалічного кремнію можна отримати методом PECVD, якщо умови плазми є близькими до перехідного режиму  $\alpha - \gamma$  або, як його ще називають, режиму порошкового утворення. Інформацію про перехід  $\alpha - \gamma$  дає вимірювання імпедансу плазми, адже відомо, що цей перехід супроводжується переходом плазми від ємнісного до резистивного типу. Нижче цього переходу (режим) густина нанорозмірних кремнієвих кристалітів та кластерів є надто малою, щоб вони об'єдналися. При досягненні умов перехідного режиму густини кластерів стає досить для появи їх агломерації і, таким чином, агломерати або наночастинки розміром аж до 10 нм можуть вносити вклад у вирощування. У режимі  $\alpha - \gamma$  є місце коалесценція агломератів, які є негативно зарядженими через приєднання електронів до кремнієвих атомів та не можуть вносити вклад у вирощування плівки. Отже, лише за умови збереження параметрів плазми близькими до параметрів перехідного режиму  $\alpha - \gamma$  є можливість отримувати нанокристалічні плівки методом PECVD (рис. 2.4).

До головних параметрів, які визначають появу перехідного режиму  $\alpha - \gamma$ , належать: загальний газовий тиск, швидкість потоку силану та водневе розчинення. Існує певний діапазон тисків та швидкостей потоку силану, в межах яких у газовій фазі формувались нанокристаліти. Ці діапазони підбираються конкретно для кожної технологічної установки та в залежності від інших технологічних параметрів вирощування плівки. Так, в науковій літературі було показано, що оптимальний діапазон тисків складає  $2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$  Па на частоті 13,56 МГц в той час, як цей діапазон зсувається до нижчих

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

значень  $1,410^5 - 2 \cdot 10^5$  Па для плівок, осаджених при 40,68 МГц. Оптимальний діапазон для швидкостей потоку силану для частоти 13,56 МГц та тиску 240 Па було встановлено рівним  $2,5 - 7 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$ . Водневе розчинення моносилану значно збільшило швидкість зародкоутворення. При відсутності подачі водню радикали, сформовані плазмовим розкладом моносилану, більше вносять свій вклад у вирощування вже зароджених частинок, ніж у створення нових зародків.

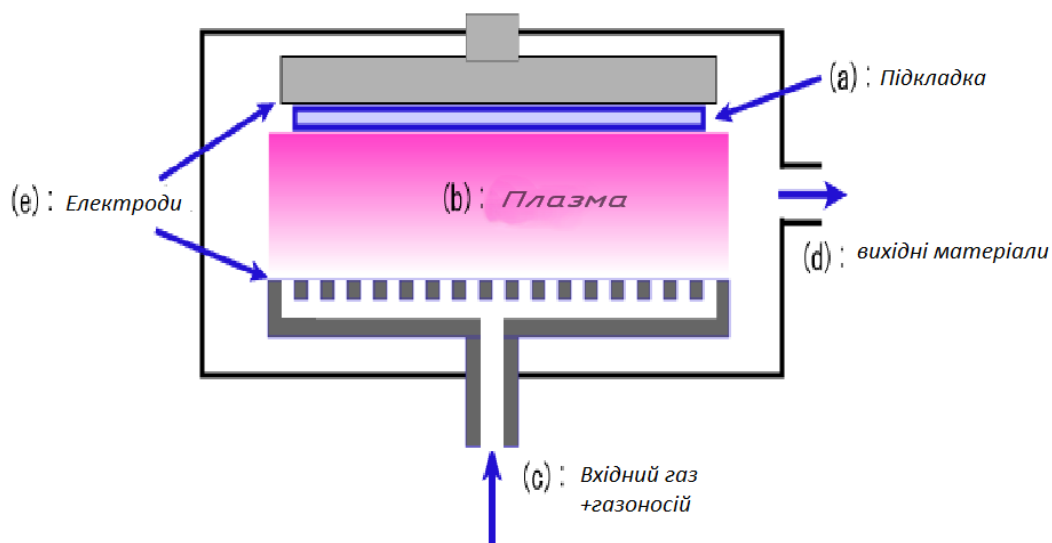


Рис. 2.4. Схема установки для формування плівок nc-Si методом PECVD

Крім процесів, що відбуваються у плазмі, важливе значення для зародкоутворення та росту плівки мають процеси, що відбуваються на межі підкладка – плазма та, власне, на самій підкладці. У цих процесах визначними факторами є водневе розчинення моносилану та температура підкладки відповідно. Висока концентрація водню зсуває хімічну рівновагу процесу ріст – травлення, що протікає на межі плазма – плівка, у напрямку інтенсивного травлення енергетично невігідних (аморфних) конфігурацій структурної сітки плівки, що росте. В результаті відбувається переважний ріст кристалічних зародків. Крім того, введення водню відіграє роль у пасивації обірваних зв'язків нанокристалітів під час плівкового вирощування. Температура



## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

підкладки також управляє структурою плівки. Для вищих температур підкладки є більшим поверхневий коефіцієнт дифузії радикалів, що є сприятливим для зайняття ними зручних місць для утворення нанокристалічних кремнієвих зародків.

Ріст нанокристалічної плівки у методі PECVD можна представити наступним чином. Зародкоутворення нанокристалітів відбувається, головним чином, в результаті осадження кремнієвих нанокристалітів малого розміру з газової фази, що забезпечується параметрами плазми, близькими до перехідного режиму  $\alpha - \gamma$ . Інший можливий механізм зародкоутворення пов'язаний з дисоціацією кремнієвих кластерів, що осіли на підкладці, та наступною коалесценцією утворених кремнієвих атомів. Цей процес є менш ймовірним, але розчинення силану воднем значно збільшує ймовірність цього процесу. Ріст нанокристалітів у плівці відбувається шляхом об'єднання двох сусідніх зародків та/або приєднання кремнієвих атомів, що утворилися в результаті дисоціації кремнієвих кластерів. При цьому вирішальним фактором є температура підкладки, під дією якої має місце дисоціація водневмісних зв'язків.

З метою оптимізації процесу нанесення нанокристалічних плівок методом PECVD та покращення їх властивостей використовують різновиди цього методу, а саме:

1. збільшення частоти збудження плазми у радіочастотному діапазоні;
2. використання мікрохвильової плазми;
3. використання нестационарних методик PECVD;
4. використання прискорених електронів для збудження плазми моносилану (EBEP CVD).

Найпоширенішою частотою у PECVD системах є 13,56 МГц. Проте останнім часом процес вирощування nc-Si плівок здійснювався на 27,12 та 40,68 МГц, а також в умовах мікрохвильової плазми на 2,45 ГГц. Використання вищих частот зумовлює більш ефективний розклад силану, що дає змогу зменшити густину прикладеної потужності, збільшити швидкість осадження, знизити тиск. Нестационарні методики PECVD передбачають імпульсне перемикання

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

режимів осадження і використовуються з метою отримання у плівках нанокристалітів контрольованого та однакового розміру. Для більш ефективної іонізації моносилану використовують прискорені електрони, які утворюються в аргонівій плазмі, розганяються до 100 еВ та вводяться у камеру осадження.

Іншим способом стимулювання розкладу моносилану є нагрів. Для отримання нанокристалічних кремнієвих плівок було використано спеціально розроблену модифікацію даного методу, суть якої полягає у розпилуванні реагуючого газу (суміш моносилану та газо-носія) на гарячу підкладку спеціальним соплом, що сканує підкладку великої площі. В ході одного сканування утворюється надтонкий аморфний шар, у якому в перерві розпилення під дією високої температури утворюються нанокристаліти. Отже, в цьому методі вирішальним фактором у формуванні нанокристалітів є температура підкладки.

Різновидом термічно стимульованого CVD є осадження з розжареної нитки (HWCVD). Суть методу полягає у розкладі моносилану на розжареній нитці, що розташована поряд з нагрітою підкладкою. Метод термічно стимульованого CVD має ряд переваг порівняно з PECVD: відсутність водню у процесі вирощування та зіткнень високоенергетичних частинок плазми з поверхнею плівки, що погіршує якість плівки; високі температури підкладки приводять до конденсованої структури плівки та її гладкої поверхні, що є необхідним для використання у плівкових пристроях. Однак, з іншого боку, відсутність водню спричинятиме наявність обірваних зв'язків, що погіршує електричні властивості плівок, а високі температури підкладки вносять проблему їх домішкової чистоти.

Також нанокристалічні кремнієві плівки отримують з хлорвмісних реагентів під дією плазми. У даному методі ключовим фактором фазового переходу аморфний – нанокристалічний кремній є температура підкладки. Причому існує певна порогова температура, нижче якої аморфна кремнієва сітка проявляє найбільший безлад, викликаний атомами хлору (оскільки розмір його атома майже такий самий, що й кремнію, а поверхня, що росте, закінчується більшою кількістю атомів хлору, ніж водню), а вище – має місце послаблення

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

напруг стискання, викликаних безладом. Крім послаблення напруг стискання можливою причиною орієнтованого фазового переходу аморфний – нанокристалічний кремній є збільшена хімічна реактивність  $\text{SiCl}_d$  ( $d$  – обірваний зв'язок) та  $\text{SiHCl}$  комплексів, утворених в результаті розриву  $\text{Si} - \text{Si}$  зв'язків атомним воднем, що обумовлено сильною електронегативністю атомів хлору. Перевагою даного методу є можливість низькотемпературного вирощування нанокристалічних кремнієвих плівок.

Метод розкладу силану в магнетронній камері (MASD) являє собою комбінацію двох процесів: розклад силану у плазмі тліючого розряду та магнетронне розпилення кристалічної кремнієвої мішені іонами, генерованими у тому ж тліючому розряді.

Особливістю даного методу з точки зору отримання  $\text{nc-Si}$  плівок є те, що структура плівки формується як з радикалів та нанокристалітів, утворених у силан-аргоновій плазмі, так і з частинок кремнієвої мішені, що розпилюється. Тобто у методі MASD порівняно з методом PECVD з'являються додаткові центри кристалізації. Крім того, існує відмінність між цими двома методами і в умовах отримання нанокристалітів на підкладці.

Характерною ознакою MASD є підвищені температури осадження, які, крім того, збільшуються в результаті передачі енергії атомів кремнію та іонів аргону, відбитих від кремнієвої мішені, плівці. За досить високої температури осадження рухливість частинок на поверхні плівки різко збільшується, тобто створюються благоприємні для утворення нанокристалітів умови. Більше того, високі температури осадження приводять до низького вмісту водню у плівках. Отже, вирішальним фактором у формуванні нанокристалітів у даному методі є температура підкладки. Перевагою даного методу є те, що можна отримати нанокристалічні кремнієві плівки з низьким вмістом водню.

Іншим способом отримання нанокристалічних кремнієвих плівок є формування нанокристалітів у аморфній плівці при дії певних зовнішніх факторів: відпал, лазерне опромінення, імплантація іонів кремнію.

Ідея переходу від аморфної до нанокристалічної фази при температурній кристалізації полягає в тому, що при дії високих

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

температур має місце дисоціація водневмісних зв'язків та утворення зв'язків Si – Si, тобто зростання кристалічності. При цьому фактором впливу на процес утворення нанокристалітів, очевидно, є температура відпалу. Проте суттєвим недоліком даного методу є використання високих температур, що часто є небажаним, а то й недопустимим для певних видів підкладки. Тому набув широкого поширення інший метод кристалізації аморфних плівок – лазерний.

Суть метода полягає у тому, що аморфна плівка підлягає дії наносекундних імпульсів випромінювання ексимерного лазера. При цьому все випромінювання поглинається в плівці і не нагріває підкладку вище точки розплавлення за час імпульсу. Під дією лазера у плівці формуються макроскопічні області розплаву, з яких формуються нанокристаліти. Умовою появи нанокристалітів у даному методі є використання густини енергії в імпульсі вище порогової величини. Цей поріг складає 120 – 150 мДж/см<sup>2</sup> в залежності від експериментального обладнання. Однак кристалізація мала місце не лише при дії одиночного імпульсу з пороговою густиною енергії, а й при дії певної кількості імпульсів з величинами густини енергії значно нижчими, ніж порогові. Отже, вирішальними факторами у появі нанокристалітів у аморфній плівці є густина енергії імпульсу та кількість імпульсів.

Ще одним методом отримання нанокристалічного кремнію є імплантація іонів кремнію в аморфну плівку. Імплантація проводилась іонами кремнію з енергіями 30 – 120 кеВ та дозами 10<sup>12</sup> – 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>. Імплантація іонів кремнію створює як дефекти у плівці аморфного кремнію, так і нанокристаліти. Однак при цьому важливо, щоб вихідна плівка аморфного кремнію не містила центрів кристалізації. У протилежному випадку матиме місце не утворення кристалітів, а інтенсивна кристалізація плівки.

### 2.3. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

**Структура плівок nc-Si.** Джерелом унікальних властивостей тонких плівок nc-Si є квантово-розмірні ефекти в кремнієвих нанокристалітах. Як правило, розмір кристалітів в nc-Si плівках лежить в межах 1– 20 нм, як показано на рис. 2.5,а. Поверхня нанокристалічної кремнієвої плівки в атомно-силовому мікроскопі має вигляд, наведений на рис.2.5, б.

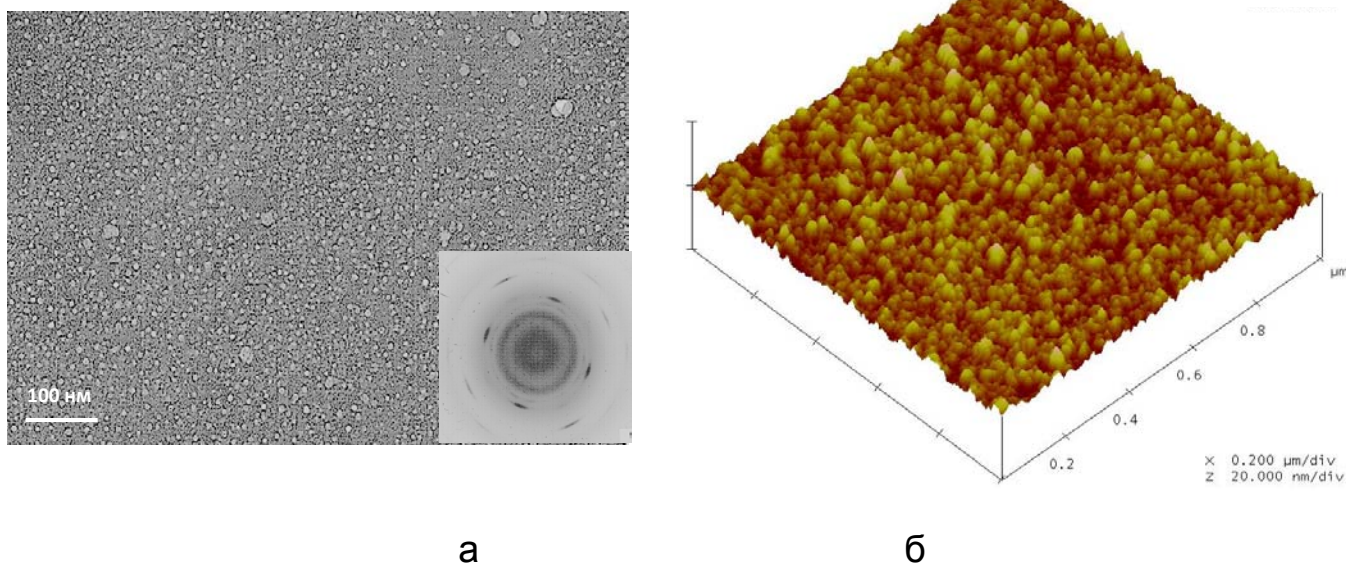


Рис. 2.5. ПЕМ-(а) та АСМ-зображення (б) нанокристалічної кремнієвої плівки

Об'ємна частка кристалічності ( $X_c$ ) цих плівок змінюється в залежності від метода отримання. Оскільки існує зв'язок фізичних властивостей плівки з її структурою, то для прикладних застосувань важливо визначити фактори впливу на розмір та об'ємну частку кристалічності нанокристалітів.

Для методу ІЛО такими факторами впливу є: температура підкладки, тиск гелію, довжина хвилі та густина енергії лазера. Розмір нанокристалітів зростає при зростанні температури підкладки, тиску гелію, довжини хвилі лазера та при зменшенні густини лазерної енергії.

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

У методі реактивного магнетронного розпилення визначальними параметрами впливу є: загальний тиск та парціальний тиск водню (водневе розчинення). При зростанні загального тиску від 5 до 15 Па Хс змінюється від 80 до 92%. Коли парціальний тиск водню збільшується від 65 до 73%, об'ємна частка кристалічності спочатку зростає, а далі починає спадати. Максимальна кристалічність була досягнута при 70% водневому розчиненні, що становила 58,3 %.

Факторами впливу на структурні властивості nc-Si плівок, осаджених звичайним методом PECVD, є: тиск, температура підкладки, прикладена потужність, швидкість водневого потоку та частка моносилану у його суміші з газо-носіями. Головними параметрами у методі EBEP CVD є напруга, прикладена до підкладки, та наявність/відсутність електронного зупинювача. Коли тиск збільшується від  $1 \cdot 10^5$  до  $3 \cdot 10^5$  Па, Хс зменшується від 15 до 5% [1]. Зростання температури підкладки в діапазоні 200 – 260°C приводить до зростання Хс в межах 57 – 76%. Розмір нанокристалітів зростає, коли частка моносилану в його газовій суміші (S) та швидкість водневого потоку зростає. А саме: при S, що лежить в межах 2,0 – 6,7%, розмір нанокристалітів знаходиться в діапазоні 3,2 – 5,3 нм, а при швидкості водневого потоку 50 – 10  $\text{см}^3\text{хв}^{-1}$  нанокристаліти мають розмір 2 – 8 нм.

У методі EBEP CVD при зменшенні прикладеної до підкладки напруги від –50 до –15 В Хс зростає від 0 до 69%. Якщо при напрузі –15 В використати електронний зупинювач, то Хс можна додатково збільшити до 89%.

Ще одним способом одержання nc-Si плівок з контрольованим розміром нанокристалітів є використання нестационарних методик PECVD. Одна з таких методик використовує меандроподібну модуляцію плазми, тобто модуляцію прямокутними імпульсами. Під час періоду горіння плазми наночастинки зароджуються і ростуть за умови переходу  $\alpha - \gamma$ ; при цьому на підкладку осаджується аморфна плівка, а під час затухання плазми ці частинки осаджуються на підкладку. Контролюючи ці періоди, можна управляти розмірами та кількістю

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

наночастинок у плівці. Дана методика базується на трьох фазах вирощування, які мають місце в плазмі силану, розбавленого аргоном:

1. стадія зародкоутворення частинок розміром близько 2 нм, де концентрація частинок зростає, тоді як їх розмір залишається постійним;
2. стадія згущення частинок, яке дає початок більшим частинкам та зменшенню концентрації частинок;
3. стадія, на якій коагуляція припиняється, а частинки ростуть більш повільно нагромадженням кремнієвих радикалів на їх поверхні (20 – 40 нм).

Температура газу відіграє важливу роль у процесі формування частинок, затримуючи появу початкових кристалітів і в більшій мірі початок їх коагуляції. Було оцінено час початку зародкоутворення частинки ( $t_1$ ), коагуляції ( $t_2$ ) та молекулярного нагромадження ( $t_3$ ) для трьох температур осадження (25, 100 та 150°C), які є наступними:

1.  $T_{\text{газу}}=25^\circ\text{C}$ ,  $t_1=0,001-0,01$  с,  $t_2=0,15$  с,  $t_3=4$  с;
2.  $T_{\text{газу}}=100^\circ\text{C}$ ,  $t_1=0,35$  с,  $t_2=2$  с,  $t_3=13$  с;
3.  $T_{\text{газу}}=150^\circ\text{C}$ ,  $t_1=1$  с,  $t_2=10$  с,  $t_3=20$  с.

З точки зору цих результатів зразок, осаджений при 150°C та тривалості 5 с так само, як і зразок, осаджений при 100°C та тривалості 1 с може містити лише кристаліти розміром в декілька нм, що походять з першої стадії зародкоутворення. До того ж зразок, осаджений при 100°C та періоді плазми 5 с, може бути сформований наночастинками одразу після процесу коагуляції, тобто більшими кристалітами. Однак така плівка містить також менші частинки розміром 1–2 нм, які розпочали свій ріст пізніше у період подачі плазми.

Проте у отриманих плівках фіксується середній розмір нанокристалітів, оскільки має місце розкид їх розмірів, а для приладного застосування важливо, щоб розміри нанокристалітів були приблизно однаковими. З цією метою було запропоновано ще одну нестационарну методику.

Головною ідеєю утворення nc-Si однакового розміру є відокремлення зародкоутворення та процесів кристалічного вирощування. Було встановлено, що водневе розчинення моносилану

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

значно збільшило швидкість зародкоутворення. При відсутності подачі водневого імпульсу радикали, сформовані плазмовим розкладом моносилану, більше вносять свій вклад у вирощування вже зароджених частинок, ніж у створення нових зародків. Імпульс водню примушує nc-Si частинки, вирощені у попередньому циклі, перейти з плазмового блоку у камеру осадження з одночасним зародкоутворенням nc-Si. При цьому отримують монодисперсні частинки nc-Si діаметром 8 нм з розкидом розмірів 1 нм. Збільшуючи кількість циклів подачі газових імпульсів, можна збільшувати густину точок на одиницю площі і навіть можна осаджувати багат шарове нагромадження nc-Si частинок.

Основний вплив на розмір та частку кристалічності в методі PECVD здійснює температура підкладки. Так, при зростанні температури підкладки від 620 до 660°C розмір нанокристалітів змінюється від 3 – 6 нм до 8 – 12 нм, а частка кристалічності лежить в межах 20 – 50%.

При отриманні плівок шляхом термічної перекристалізації управляти розміром та ступенем кристалічності можна температурою та часом відпалу. Збільшуючи обидва параметри, можна збільшити кристалічність плівок. Причому температура відпалу впливає на кристалізацію в різній мірі в залежності від температури підкладки під час осадження плівки. У період низькотемпературного осадження у плівці створюється велика кількість зародків, в результаті чого під час наступного високотемпературного відпалу частка кристалічності різко зростатиме. Коли зразок осаджується при вищій температурі, зародкоутворення є невеликим, тому й вплив відпалу на кристалізацію є малим.

Проте однократний відпал не дає чіткого контролю розмірів наночастинок. Тому використовують метод циклічного осадження, який полягає у періодичному чергуванні циклів осадження тонких шарів аморфного кремнію та їх відпалу у водню. В результаті осаджена плівка має шарувату структуру, крок якої відповідає товщині шару, що осаджується за один цикл. Крім того, кожен шар має варизонну структуру, що пов'язано з нерівномірним розподілом водню по товщині



## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

шару. Водень за час відпалу не проникає на всю глибину осажденного у попередньому циклі шару, тому має місце чергування шарів з різною шириною забороненої зони. Нанокристаліти формуються у аморфних областях з підвищеним вмістом водню. Якщо плівку з такою структурою додатково відпалити у вакуумі, то частка кристалічності зростає, а розмір кристалітів майже не зміниться, бо він обмежується межами з підвищеним вмістом водню між шарами. Отже, змінюючи умови відпалу у водню, можна змінювати товщину шарів, а, отже, контролювати розміри нанокристалітів. Плівки, що були однократно відпалені у водню, а потім у вакуумі, стали при цьому полікристалічними.

При лазерній перекристалізації фактором впливу на структуру пс-Si плівок є густина лазерної енергії в імпульсі. Коли густина енергії в імпульсі є нижче порогу плавлення, розмір кристалітів становить 3 нм, а коли ця величина перевищувала поріг плавлення, кристаліти мають розмір 4 – 5 нм. У режимі твердофазної кристалізації збільшення густини енергії лазера в імпульсу теж приводить до зростання нанокристалічного розміру. Так, при збільшенні густини енергії від 75 до 100 мДж/см<sup>2</sup> розмір нанокристалітів змінюється від 1,8 до 3,0 нм.

Іншим можливим способом впливу на розмір нанокристалітів є окислення, проведене на повітрі чи в результаті анодування. В будь-якому випадку окислення викликає зменшення розміру кристалітів в результаті утворення навколо них SiO<sub>x</sub>.

Для плівок, вирощених реактивним магнетронним розпиленням, якими б не були умови осадження та підкладка, форма кристалітів відповідає еліпсоїду, видовженому вздовж напрямку <111> та майже ізотропному у перпендикулярних напрямках. Середній розмір кристаліту вздовж <111> є приблизно 9 нм, а в перпендикулярному напрямку 3–4 нм. Для плівок, вирощених ІЛО, повідомлялось, що нанокристаліти є сферичними монокристалами.

Кристалічна структура кремнієвого нанокристаліту є досі предметом суперечок. Однак більшість дослідників сходяться на тому, що ця структура відрізняється від діамантоподібної структури об'ємного кремнію. У літературі приводяться різні типи кристалічної

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

структури кремнієвих нанокристалітів в залежності від методу та умов отримання nc-Si плівок.

У плівках, осаджених високочастотним реактивним магнетронним розпиленням, нанокристаліти мають тетрагональну мікроструктуру, що може бути обумовленим двома причинами. Однією з причин є ґраткове спотворення, яке викликається поверхневою напругою плівки. Іншою причиною є протікання різних хімічних процесів на ростовій поверхні, активну участь в яких бере водень.

У плівках, вирощених PECVD, нанокристаліти мають один з трьох типів структур: діамантоподібну, кубічну ґранецентровану (ГЦК) та гексагональну щільноупаковану (ГЦУ). Існування стабільних фаз для нанокристалічного кремнію, які зазвичай є нестабільними або метастабільними для об'ємного кремнію, пов'язується з розмірними ефектами. Крім того, на стабільність структури впливає насичення кристалітної поверхні воднем та параметри вирощування плівки (загальний тиск, розчинення моносилану інертним газом, температура вирощування). Однак між фазами ГЦК та ГЦУ існує велика подібність: однакові коефіцієнти упаковки (0,74) та координаційне число (12). Крім того, відмінність структурної енергії між трьома вищезгаданими структурами не перевищує 10%. Тобто утворення будь-якої з них не є домінуючим процесом і залежить від конкретних умов вирощування.

Постійні ґратки нанокристалітів у плівках, отриманих реактивним магнетронним розпиленням, рівні 0,544 нм, а у плівках, вирощених PECVD, – 0,356 – 0,370 нм.

Зонна будова плівок nc-Si. Ширина забороненої зони nc-Si лежить в межах 1,2 – 4,2 eV в залежності від методу та умов отримання, що є більшою, ніж в аморфному та монокристалічному кремнію. Явище розширення забороненої зони пов'язане з наявністю нанокристалітів і обумовлене ефектом квантового обмеження електронів при зменшенні розмірів кристалу до нанометричного діапазону.

Окремо взятий кремнієвий кристаліт для носіїв заряду представляє собою сферично симетричну прямокутну потенціальну яму зі стінками нескінченної висоти. З курсу квантової механіки відомий розв'язок рівняння Шрьодінгера для цього випадку:

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \varphi_{nl}^2}{2ma^2}, \quad (2.1)$$

де  $E_{nl}$  – енергетичний рівень носія заряду;  $\hbar$  – редукована стала Планка;  $\varphi_{nl}$  – корені сферичної функції Бесселя  $l$ -ого порядку;  $n$  та  $l$  – головне та орбітальне квантове число;  $m$  – маса частинки;  $a$  – ширина потенціальної ями.

Розрахувавши за формулою (2.1) спектр носіїв заряду в нанокристаліті, можна оцінити величину забороненої зони кристаліту за формулою:

$$E_{g0}(a) = E_g + E_{nl}^e(a) + E_{nl}^h(a), \quad (2.2)$$

де  $E_{g0}$  – ширина забороненої зони 0-вимірного об'єкту (нанокристаліту);  $E_g$  – ширина забороненої зони об'ємного матеріалу;  $E_{nl}^e, E_{nl}^h$  – енергетичний рівень електрона, дірки.

Проведені розрахунки показують, що при зменшенні розміру кристаліту від 4 до 1 нм ширина його забороненої зони змінюється від 1,27 до 3,56 еВ, в той час як для монокристалічного кремнію ця величина становить всього 1,12 еВ (табл. 2.2). Отже, перехід від об'ємного матеріалу до нанокристалічного супроводжується збільшенням ширини забороненої зони.

Однак на практиці окремо взяті нанокристаліти не зустрічаються, так як їх завжди оточує певне середовище – напівпровідникове ( $\alpha$ -Si) чи діелектричне ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Тому для розрахунків слід розглядати випадок потенціальної ями зі стінками кінцевої висоти. Для того, щоб встановити їх висоту, розглядають гетероперехід на межі поділу кристаліт-матриця.

Визначення положення енергетичних рівнів носіїв заряду в потенціальній ямі кінцевої висоти пов'язане з більшими математичним труднощами, аніж випадок потенціальної ями зі стінками нескінченної висоти. Оскільки для визначення ширини забороненої зони матеріалу досить знайти положення основного енергетичного рівня електрона та

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

дірки, то можна скористатись відомим розв'язком рівняння Шрьодінгера для випадку  $l = 0$ :

$$\sin ka = \pm \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mU_0a^2}} ka, \quad (2.3)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - |E|)}, \quad (2.4)$$

$$\operatorname{ctg} ka < 0.$$

Корені рівняння (2.3) визначають рівні енергії носія заряду (обираються лише ті розв'язки, які задовольняють умову (2.4)). Результат розрахунку ширини забороненої зони кремнієвого нанокристаліту, що знаходиться в матриці  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Si}$  (за різного рівня легування), в залежності від розміру кристаліту подано у табл.2.2. Як показують розрахунки, розширення забороненої зони нанокристаліту при врахуванні оточуючого середовища зменшується порівняно з окремо взятим кристалітом. Однак у дрібних кристалітів енергетична щільність і в цьому випадку є більшою, ніж в об'ємному матеріалі.

Отримані розрахункові величини ширини забороненої зони гарно узгоджуються з експериментальними даними. Зокрема повідомлялось, що при зменшенні розміру нанокристалітів від 3 до 2 нм ширина забороненої зони збільшується від 1,2 до 1,37 еВ.

Очевидно, шириною забороненої зони можна управляти непрямым чином, якщо точно встановлено зв'язок у ланцюгу технологічний параметр – розмір кристаліту – ширина забороненої зони, або безпосередньо певними технологічними параметрами.

У методі PECVD такими параметрами є температура підкладки, тиск, частка моносилану у його суміші із газо-носіями, швидкість потоку водню та моносилану. Коли температура підкладки зменшується від 300 до 150°C, ширина забороненої зони збільшується від 1,85 до 2,09 еВ. Аналогічно при зменшенні частки моносилану від 6,7 до 2% та при зменшенні швидкості потоку моносилану від 10 до 4  $\text{cm}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$  ширина забороненої зони зростає від 3,5 до 4,2 еВ та від 1,69 до

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

1,73 еВ відповідно. З іншого боку, при зростанні швидкості водневого потоку від 0 до  $60 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$  та при зростанні прикладеної потужності від 50 до 150 Вт ширина забороненої зони зростає з 1,98 до 2,24 еВ та з 2 до 2,2 еВ відповідно.

Таблиця 2.2. Розраховані значення ширини забороненої зони кремнієвого нанокристаліту в залежності від найближчого оточення

а, нм	$\Delta E_g$ , еВ			
	$U_\infty$	$\text{SiO}_2$	$\text{RE}_2\text{O}_3$	a-Si
1	3,56	2,83	2,42	-
1,5	2,2	1,91	1,83	1,54...1,61
2	1,73	1,63	1,56	1,42...1,46
2,5	1,51	1,48	1,42	1,34...1,37
3	1,39	1,36	1,34	1,29...1,3
3,5	1,32	1,3	1,29	1,25...1,26
4	1,27	1,26	1,25	1,23

Збільшена заборонена зона нанокристалічного кремнію дає можливість використовувати цей матеріал у якості широкозонного напівпровідника, зокрема застосовувати його в якості широкозонного активного шару тонкопліткових сонячних елементів.

При зменшенні розмірів нанокристалітів чітко спостерігається ще одне унікальне явище – перехід від непрямої до прямої забороненої зони. Одним з головних механізмів такого переходу є накладання хвильових функцій у різних точках простору хвильового вектору, що в свою чергу виникає в результаті порушення трансляційної симетрії через малий розмір нанокристалітів. Прикладне значення такої властивості є очевидним. Прямозонна структура забезпечує можливість створювати на основі nc-Si плівок світловипромінювальні прилади на відміну від монокристалічного кремнію, який не може емітувати світло через його непрямоzonну структуру.

**Електричні властивості плівок nc-Si.** Існує два основних підходи, які пояснюють механізм провідності на постійному струмі nc-Si плівок. Один з підходів базується на квантових ефектах, а другий на основі теорії протікання.

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

Згідно квантово-механічних уявлень, nc-Si плівка являє собою систему кристалічних квантових точок, впроваджених в аморфну матрицю. Оскільки нанокристаліти та аморфна фаза відрізняються шириною забороненої зони, то на межі їх поділу утворюється гетероперехід. Дана провідність є термічно активованою і здійснюється наступним чином. Через зменшення фононного розсіяння у низькорозмірних системах енергія активації носіїв у кремнієвих зернах є порівняно низькою. В результаті електрони спочатку будуть термічно активовані до квантових стінок у гетеропереходах, а тоді тунелюватимуть через бар'єр межі поділу. Зі зростанням температури осадження кількість кремнієвих нанокристалітів зростає, приводячи до зростання гетероперехідноподібної структури. Очевидно, чим більша кількість нанокристалітів, тим більша провідність спостерігається у плівці.

З іншого боку, провідність у nc-Si плівках можна пояснити з точки зору теорії протікання, не беручи до розгляду квантові ефекти. При досягненні об'ємної частки кристалічності критичного значення порядку 16% у плівці утворюється перколяційний кластер з нанокристалітів, що супроводжується зростанням провідності. У цьому випадку протікання струму здійснюється системою нанокристалітів, що має провідність на багато порядків вищу, ніж аморфна матриця. Якщо ж об'ємна частка кристалічності є меншою порогу протікання, то перколяційний кластер не утворюється і провідність обумовлюється властивостями аморфної фази. Однак тонкі плівки, товщина яких є зрівняною з розміром кристалітів, некоректно розглядати у теорії протікання як трьохвимірну систему. У випадку двохвимірної системи утворення перколяційного кластера відбувається при об'ємній частці кристалічності  $> 50\%$ .

Отже, обидві теорії сходяться на тому, що при зростанні  $X_c$  провідність збільшується. Так, при  $X_c < 30\%$  провідність становить  $10^{-10} - 10^{-12} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , а при  $X_c > 50\%$  провідність коливається у діапазоні  $10^{-8} - 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , енергія активації при цьому становить  $0,22 - 0,6 \text{ eV}$ . Звідси випливає, що управляти провідністю плівок можна, управляючи величиною  $X_c$  за допомогою певних технологічних параметрів, про які йшлося вище.

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

Зокрема при збільшенні температури підкладки від 580 до 680<sup>0</sup>С провідність зростала від  $3,3 \cdot 10^{-8}$  до  $9,5 \cdot 10^{-5}$  См·см<sup>-1</sup>, при цьому енергія активації зменшувалась відповідно від 0,6 до 0,35 еВ, що пов'язано з ростом  $X_c$ . При подачі силану з 15% водневим розчиненням провідність зростала на 2 порядки порівняно з плівками, вирощеними у чистому силані. Наявність водню пасивує обірвані зв'язки, тобто зменшує фононне розсіяння у низькорозмірних системах.

На величину питомої провідності впливає відпал, що є ефективним способом збільшення кристалічності плівки. Причому на величину провідності впливає як температура, так і час відпалу. Так, при зростанні часу відпалу від 1 до 20 год питома провідність зростає від  $3,3 \cdot 10^{-8}$  до  $1,5 \cdot 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>, а при зростанні температури відпалу від 600 до 660<sup>0</sup>С провідність збільшується від  $1,4 \cdot 10^{-7}$  до  $1,5 \cdot 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>.

До цих пір мова йшла про повздовжню провідність плівок, величина якої є досить низькою. Однак слід розглядати ще й поперечну провідність. Було встановлено, що поперечна провідність nc-Si плівок є значно вищою, ніж повздовжня. Так, величина поперечної провідності складає  $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>. Це обумовлено тим, що в тонких плівках по товщині може розміститися лише 5–7 нанокристалітів, тобто збільшується ймовірність утворення перколяційного кластера між верхнім та нижнім електродом, а, отже, й провідність.

Важливим параметром напівпровідникового матеріалу є рухливість носіїв заряду. В nc-Si плівках було отримано  $\mu_n=40$  см<sup>2</sup>(В·с)<sup>-1</sup> та  $\mu_p=0,2$  см<sup>2</sup>(В·с)<sup>-1</sup>. Дані величини рухливості носіїв заряду дають підстави для використання nc-Si плівок у тонкоплівкових транзисторах. Оскільки ці транзистори працюють як елементи перемикачання, то рухливість носіїв активного шару повинна бути більшою, аніж  $15$  см<sup>2</sup>(В·с)<sup>-1</sup>. Для порівняння в аморфному кремнії приладної якості рухливість носіїв становить менше  $2$  см<sup>2</sup>(В·с)<sup>-1</sup>. Тому отримання нового матеріалу з високою рухливістю носіїв заряду є дуже актуальним для тонкоплівкових транзисторів.

Змінна провідність та ємність nc-Si плівок проявили схожу до аморфного напівпровідника поведінку з частотою. Тобто змінна

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

провідність зростала у всьому частотному діапазоні, а ємність спадала. Однак температурні дослідження цих частотних залежностей виявляють специфічні особливості, що, очевидно, обумовлено особливою структурою nc-Si плівок. Було встановлено, що при зменшенні температури від кімнатної до азотної змінюється механізм провідності зразку.

Нанокристалічний кремній – це двофазний матеріал. Тому слід розглядати електронне перенесення по аморфній матриці та між нанокристалітами. Ємність зразку при цьому складається з ємності нанокристалітів та ємності міжкристалітних аморфних областей, що ввімкнені паралельно.

За кімнатних температур провідність nc-Si плівки обумовлена термічно активованим тунелюванням по гетероквантовим точкам, якими являються нанокристаліти. Зі зменшенням температури різко зростає стрибова провідність, що обумовлено збільшенням кількості локалізованих станів, що приймають участь в провідності. А тунельна складова при цьому зменшується, що викликано так званим ефектом виморожування носіїв на енергетичних рівнях квантових точок. Температурна залежність ємності визначається змаганням у процесах зарядки/розрядки між енергетичними рівнями квантових точок (нанокристалітів) та локалізованих станів аморфних міжкристалітних областей. Взагалі провідність на змінному струмі зразків товщиною 1 мкм за кімнатної температури в діапазоні частот 1 кГц – 1 МГц лежить в діапазоні 2,8 – 3,5 мСм, а ємність 4 – 0,1 нФ.

**Оптичні властивості плівок nc-Si.** Для нанокристалічного матеріалу, що має вищу ширину забороненої зони, ніж монокристалічний кремній, має місце зсув його спектральної залежності у видимий та УФ діапазон, що може мати широке прикладне застосування. Зокрема нанокристалічний кремній використовується в сонячних елементах з метою розширення їх смуги детектування, а також в фотоприймачах видимого та УФ випромінювання.

Змінюючи технологічні параметри вирощування нанокристалічного кремнію, можна керувати величиною зсуву його



## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

спектральної характеристики. Зокрема спектральна характеристика коефіцієнта поглинання зсувається у блакитну область видимого діапазону зі зменшенням температури підкладки, збільшенням прикладеної потужності та швидкості водневого потоку у методі PECVD.

Коефіцієнт заломлення nc-Si плівок є суттєво меншим, ніж кристалічного кремнію, а саме: 3,9 для c-Si та 2,0 – 2,15 для nc-Si на довжині хвилі 633 нм. Така відмінність у показниках заломлення обумовлена високою пористістю nc-Si плівок. Тому змінюючи пористість осаджених плівок зміною технологічних параметрів, можна управляти показником заломлення. Так, у методі реактивного магнетронного розпилення зі зростанням відстані мішень – підкладка від 4 до 14 см пористість зменшується, що веде до зростання коефіцієнта заломлення від 2,0 до 2,45. В методі PECVD при зростанні частки моносилану в його суміші з газо-носієм від 0,5 до 2% показник заломлення зростає від 2,0 до 2,15.

Одними з найбільш визначних оптичних властивостей nc-Si плівок є їхні люмінесцентні властивості. Зокрема у nc-Si плівках спостерігається сильна фотолюмінісценція (ФЛ) у видимому діапазоні за кімнатної температури, що не має місця у випадку монокристалічного кремнію через його непрямозонну структуру. Дана властивість nc-Si відкриває перспективи для створення на його основі світловипромінювальних приладів, які, крім того, будуть сумісними зі стандартною кремнієвою технологією.

Поява видимої ФЛ за кімнатної температури в nc-Si плівках обумовлена квантово-розмірним ефектом, що виникає за рахунок наявності у аморфній матриці нанокристалітів малого розміру (радіус нанокристаліту менший борівського радіусу екситону). Даний ефект приводить до зростання ширини забороненої зони, що, в свою чергу, викликає зсув оптичного абсорбційного спектру або спектру збудження ФЛ у видимий діапазон. Оскільки ширина забороненої зони визначається розміром нанокристалітів, то і розташування піку ФЛ у видимому діапазоні визначатиметься розмірами нанокристалітів.

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

Інтенсивність ФЛ визначається співвідношенням випромінювальної та невивпромінювальної рекомбінації. Вивпромінювальна рекомбінація, що власне і обумовлює появу випромінювання nc-Si плівок (люмінесценцію), визначається анігіляцією електрон-діркових збуджень у квантових точках. Основним каналом невивпромінювальної рекомбінації є обірвані зв'язки кремнію на поверхні нанокристалітів.

Привертають увагу дослідників і фоточутливі властивості нанокристалічного кремнію. Незалежно від методу отримання плівок поведінка питомої фотопровідності та фоточутливості зі зростанням кристалічності є однозначною. Зокрема, для PECVD плівок фоточутливість зменшується від  $10^4$  до  $10^5$  при зростанні  $X_c$  від 5 до 20%, а для MASD плівок при зростанні мікроструктурного показника від 0,65 до 1 фотопровідність змінюється від  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $10^{-9}$  См·см<sup>-1</sup>. Одним із обгрунтувань даної залежності від  $X_c$  є те, що за даних її величин у плівках відсутній середній порядок. Тобто має місце нерівномірний розподіл нанокристалітів в аморфній матриці, крім того, дефекти на їх поверхнях не пасивовані воднем, а, отже, є додатковими центрами рекомбінації фотоносіїв. Звідси випливає висновок щодо можливості управління величинами фотопровідності та фоточутливості за допомогою тих технологічних параметрів, які впливають на мікроструктуру плівки. У методі PECVD такими параметрами є температура підкладки, швидкість потоку моносилану та водневе розчинення силану.

### 2.4. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Композиційні матеріали на основі нанокристалічного кремнію, що містять домішки рідкоземельних елементів, отримують методом імпульсного лазерного осадження, магнетронного розпилення,

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

електронно-променевого випаровування. На даний час широко досліджуються плівки nc-Si, леговані Er, Tb, Yb, Y, Eu.

В методі ІЛО леговані nc-Si плівки отримують з мішені Si:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або Si:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2 – 10 ваг%). При цьому густина РЗЕ у плівці складає  $10^{19}$ – $10^{21}$  см<sup>-3</sup>, що є дуже близьким до вмісту РЗЕ в мішені. Тому метод ІЛО вважається одним із самих перспективних методів для отримання nc-Si плівок, легованих РЗЕ, з їх високим вмістом.

У методі високочастотного магнетронного розпилення плівки отримують або розпиленням мішені кремнію з домішками РЗЕ, або одночасним розпиленням мішені Si та декількох мішеней РЗЕ. У першому випадку вміст Er у плівці становить 0,02 – 0,2 ат%, у другому випадку ця величина є значно вищою і залежить від кількості мішеней РЗЕ. Так, зі зростанням кількості мішеней Er від 3 до 8 вміст даного елемента у плівці зростає від 14 до 31 ат%, а при збільшенні мішеней Tb від 3 до 5 вміст тербію у плівці зростає від 15 до 20 ат% [1]. При чому відношення іонів РЗЕ до кремнію у плівках, вирощених при 5 мішенях Tb, є більшим, ніж для плівок, вирощених за допомогою 5 мішеней Er. Це означає, що вихід розпилення тербію є більшим, ніж ербію.

У методі електронно-променевого випаровування плівки Si:РЗМ утворюються шляхом випаровування вихідного сплаву Si:РЗМ. При цьому для ітрію спостерігається відтворюваність хімічного складу по відношенню до вихідного сплаву, в той час як для європію така поведінка не є характерною. Зокрема плівки, що осаджувались зі сплаву Si:Y 67:33 ат.%, містять 30 – 35 ат.% ітрію, а плівки, отримані зі сплаву Si:Y 90:10 ат.%, містять 3 – 5 ат.% цієї домішки. Для порівняння європій входить в кремнієву плівку на рівні 20 – 30 ат.% при вмісті його у вихідному сплаві всього 5 ат.%. Очевидно, така відмінність у поведінці двох рідкоземельних домішок обумовлена тим, що швидкість випаровування кремнію та ітрію є близькою, в той час як у європія ця величина є удвічі більшою ( $0,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-4}$  та  $2,5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·с відповідно).

Після нанесення плівки відпалюють з двох причин. По-перше, для утворення нанокристалітів, бо свіжоосаджені плівки є переважно аморфними. По-друге, для активації іонів РЗЕ, що необхідно для

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

спостереження ФЛ у цих плівках. Умови відпалу є наступними: температура відпалу знаходиться у діапазоні 500 – 1000°C, час – 3 – 5 хв, атмосфера відпалу є азотною, кисневою або вакуум.

Рідкоземельні елементи мають ряд унікальних властивостей, поєднання яких з електричними властивостями кремнієвої матриці, забезпечує підвищений інтерес до цих сплавів. Зокрема легування кремнію цими елементами підвищує його термічну та радіаційну стійкість, забезпечує вузькі термостабільні лінії фотолюмінісценції, підвищує фоточутливість матеріалу.

Специфічні властивості РЗЕ обумовлені їх електронною будовою. Зовнішня оболонка, а в більшості елементів і наступна за нею оболонка, є однаковою ( $5s^25p^66s^2$ , рідше  $5s^25p^65d^16s^2$ ). З цієї причини всі лантаніди мають схожі хімічні властивості. Відмінність полягає лише в степені заповнення електронами 4f-підрівня. Оскільки внутрішня 4f-підоболонка екранована зовнішніми електронними оболонками, то довжина хвилі фотолюмінісценції не залежить ні від матеріалу, в який введено РЗЕ, ні від температури.

Різні види кремнію були досліджені в якості матриці для домішків рідкоземельних елементів: кристалічний кремній (c-Si), аморфний кремній ( $\alpha$ -Si:H), діоксид кремнію ( $\text{SiO}_2$ ), пористий кремній (por-Si), мікротристалічний кремній ( $\mu\text{s}$ -Si), нанокристалічний кремній (nc-Si). І хоч довжина хвилі фотолюмінісценції цих матеріалів визначається лише РЗЕ, інші характеристики випромінювання, а саме інтенсивність фотолюмінісценції та її температурне затухання, визначаються матрицею. Так, з ростом температури від 4 до 300 K фотолюмінісценція в аморфному кремнію зменшується на 20 – 30 %, тоді як в кристалічному матеріалі вже при 77 K сигнал майже не реєструється. Менше температурне затухання  $\alpha$ -Si:H:Er пояснюють його більшою шириною забороненої зони порівняно з c-Si:Er. З цієї ж причини очікується менше температурне затухання люмінесценції і в нанокристалічному кремнії. Крім цього, нанокристаліти емітують світло у видимому діапазоні, а тому можуть бути ефективними активаторами для РЗЕ. Від матеріалу матриці залежить і розчинність в ній домішків. Наприклад, розчинність Er в c-Si складає 0,0004 ат%, а в  $\alpha$ -Si:H –

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

0,14 ат%. Наявність в плівках nc-Si аморфної складової передбачає також високу ступінь розчинності в ній рідкоземельних металів. Таким чином, нанокристалічний кремній є перспективним матеріалом матриці для рідкоземельних елементів.

Для встановлення впливу РЗЕ на властивості нанокристалічного матеріалу велику увагу приділяють дослідженням зарядового стану домішків та природи їх локального оточення. Для аморфного кремнію було встановлено, що всі рідкоземельні елементи входять до його складу в формі РЗЕ<sup>3+</sup>. В nc-Si плівках ербій також входить до складу нанокристалічного кремнію у трьох іонізованому стані.

В кремнієвому матеріалі є можливими два лігандних оточення рідкоземельних іонів: кисневе та силіцидне. І для c-Si, і для плівки - Si:H оптично активним центром є РЗІ з киснем у першій координаційній сфері. Для нанокристалічного кремнію також розглядається ербій-кисневий комплекс, відповідальний за спостережувану люмінесценцію. Однак існує відмінність у координаційному числі Er-O-кластерів для кристалічної та аморфної матриці: в c-Si:Er 6 атомів кисню оточує ербій, а в плівках -Si:H:Er – 3 атома. З координаційної теорії відомо, що однакові ліганди симетрично розташовуються в просторі навколо центрального атома, причому 6 атомів утворюють октаедричну конфігурацію. Відмінність Er-O-кластерів в різних матрицях полягає також в міжатомних відстанях: 2,25 Å для кристалічного кремнію і 2,07 Å для аморфного. Згідно отриманих даних було зроблено висновок, що локальна симетрія Er<sup>3+</sup> в кластері Er-O для c-Si:Er є аналогічною локальній симетрії цього іона в Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в аморфному кремнію структура оптичного центру є дещо іншою, але точно не встановлена. Для плівок нанокристалічного кремнію важливим питанням, крім структури оптичного центру, є розміщення його в двофазному матеріалі: в нанокристалітах чи аморфній матриці. З досліджень випливає, що поле лігандів в Er-O-кластерах має кисневу октаедричну симетрію з відстанню між атомами ербію та кисню 2,18 Å. Отже, структура оптично активного центру в нанокристалічному кремнію є близькою до Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристалічному кремнію, що в свою чергу свідчить про розташування цього центру всередині кристалітів.

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

Однак одразу після осадження плівок оптично активні центри не утворюються в достатній кількості, щоб спостерігати фотолюмінісценцію. Тому проводять відпал для активації рідкоземельних центрів. До відпалу ербієві центри в плівках nc-Si:Er мали кубічну симетрію, а після відпалу – нижчу симетрію, характерну для Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отже, під час відпалу відбувається перебудова структурної сітки плівки. Причиною цього є те, що ербій – гетер по відношенню до кисню, а тому при відпалі зв'язок Er–O є більш ймовірним, ніж Er–Si.

Наявність рідкоземельних елементів у nc-Si плівках, головним чином, впливає на їх оптичні властивості, а саме на фотолюмінісценцію. Як вже зазначалось вище, довжина хвилі випромінювання визначається типом домішки і практично не залежить від матриці. Люмінесценція відбувається в результаті електронних переходів в межах 4-f-підоболонки зі збудженого стану в основний. Оскільки кожний РЗІ характеризується своїм набором дискретних енергетичних рівнів, то і люмінесцентні піки спостерігатимуться на характерних для них довжинах хвиль. Наприклад, при введенні іонів Er в плівки nc-Si спостерігається чіткий пік фотолюмінісценції на 1,54 мкм при кімнатній температурі, який обумовлений випромінювальними переходами з першого збудженого  $^4I_{13/2}$  в основний  $^4I_{15/2}$  стан. Оскільки на довжині хвилі 1,54 мкм в волоконно-оптичних лініях зв'язку спостерігається максимальне пропускання, розробка світловипромінювальних приладів на основі nc-Si:Er є дуже актуальною в оптоелектроніці. В нанокристалічних кремнієвих плівках, легованих ітербієм, спостерігається фотолюмінісценція на довжині хвилі близько 1 мкм. При введенні іонів тербію у nc-Si з'являється зелене випромінювання (545 нм), обумовлене електронними переходами  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

Оскільки довжина хвилі максимального піку фотолюмінісценції не залежить від матриці, то з наявних досліджень по c-Si:P3E,  $\alpha$ -Si:H:P3E та SiO<sub>2</sub>:P3E, в нанокристалічному кремнії слід очікувати наступні види випромінювання. При введенні іонів Eu<sup>3+</sup> в кремнієву матрицю спостерігається червона лінія на 620 нм від електронних переходів  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Кремнієвим плівкам з домішками Ho властива

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

фотолюмінісценція в інфрачервоній області спектру (1,96 мкм) в результаті випромінювальних електронних переходів  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ . В цьому ж діапазоні має місце випромінювання в плівках nc-Si:Dy (1,53 мкм).

Однак слід відмітити, коли РЗІ входить до складу матеріалу, його вироджені енергетичні стани зазнають деякого розщеплення полем лігандів, точний вплив якого залежить від його симетрії (ефект Штарка). Так, у випадку Er взаємодії в межах 4-f-оболонки дають початок основному  $^4I_{15/2}$  та першому збудженому  $^4I_{13/2}$  станам. Теорія груп визначає точну кількість штарківських компонент для цих рівнів:  $^4I_{15/2}$  дає 5 ліній для кубічної та 8 ліній для октаедричної симетрії локального оточення Er, а  $^4I_{13/2}$  – 4 та 7 відповідно. Таке розщеплення приводить до структурування піків люмінесценції. Однак ефект Штарка практично не змінює розташування основного піку на довжині хвилі 1,54 мкм, бо серед утворених фотолюмінісцентних ліній є чітка лінія на 1,53 мкм.

В той час, як довжина хвилі випромінювання визначається, головним чином, типом рідкоземельної домішки, її ефективність залежить від механізму збудження (прямий чи непрямий). Перший забезпечує пряме оптичне збудження РЗІ, а другий реалізується в результаті передачі енергетичного збудження від матриці до домішки. Непрямий механізм збудження в кристалічному кремнії полягає в генерації під дією світла пари носіїв заряду, об'єднаних в екситон, і подальшій їх рекомбінації з передачею енергії іону рідкоземельного елемента (модель оже-рекомбінації екситонів). В аморфному кремнії електрон із зони провідності захоплюється дефектом в середині забороненої зони ( $D^0$ ) з утворенням стану  $D^-$  і за рахунок кулонівської взаємодії енергія передається іону ербія (модель оже-рекомбінації за участю дефектів). В нанокристалічному кремнії, як двохфазному матеріалі, очевидно, мають місце обидва механізми непрямого збудження: через нанокристаліти та через аморфну матрицю. Однак саме нанокристаліти виділяються як ефективні активатори люмінесценції в плівках nc-Si, легуваних РЗЕ.

Є два критичні параметри для отримання високої ефективності активованої емісії: велике січення поглинання активатора та ефективна

## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

---

передача енергії від активаторів іонам. Кремнієві нанокластери є ефективними активаторами емісії ербію завдяки великому січенню поглинання. З іншого боку, цієї величини може бути не досить для досягнення достатньої квантової ефективності, бо лише мала частка енергії збудження передається від нанокластера ербієвим іонам. Головним обмеженням є неспівпадання енергії екситонів в кластерах та збуджених станів  $\text{Er}^{3+}$ . Тому для збільшення ефективності фотолюмінісценції використовують співлегуювання ітербієм. Ця домішка є відомим активатором Er, оскільки має місце значне перекриття енергій перших збуджених станів цих домішків.

Ефективна фотолюмінісценція в нанокристалічних кремнієвих плівках визначається концентрацією домішків, розміром кристалітів та об'ємною часткою кристалічності. Так, зі зростанням концентрації ербію у діапазоні  $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$  інтенсивність ФЛ збільшується у 2,5 рази. Вплив об'ємної частки кристалічності на інтенсивність ФЛ не є однозначним. З одного боку, чим більша  $X_c$ , тим більша ФЛ через більшу кількість активаторів у плівках. З іншого боку, зі зростанням  $X_c$  інтенсивність ФЛ падає через зростання невипромінювальних переходів (рекомбінація на межах зерен). Зі зростанням розміру кристалітів інтенсивність фотолюмінісценції ербію на довжині хвилі 1,54 мкм сильно зменшується, що, очевидно, пов'язано зі зменшенням ширини забороненої зони і відповідно зі зменшенням величини енергії збудження, що передається РЗІ. Таким чином, інтенсивністю фотолюмінісценції можна управляти тими технологічними параметрами, які визначають вміст домішків рідкоземельних елементів та структурні характеристики плівки (розмір кристалітів і об'ємна частка кристалічності).

Інша область застосування кремнієвих композитів, легованих рідкоземельними елементами, є фотоприймачі оптичного випромінювання. Зокрема домішки РЗМ являються сенсibilізаторами чутливості до видимого випромінювання (рис. 2.6). Наприклад, введення домішків європію та ітрію дає змогу підвищити фоточутливість кремнієвих плівок з 90 мкА/лмВ до 1,1 та 1,32 мА/лмВ відповідно.



## Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити

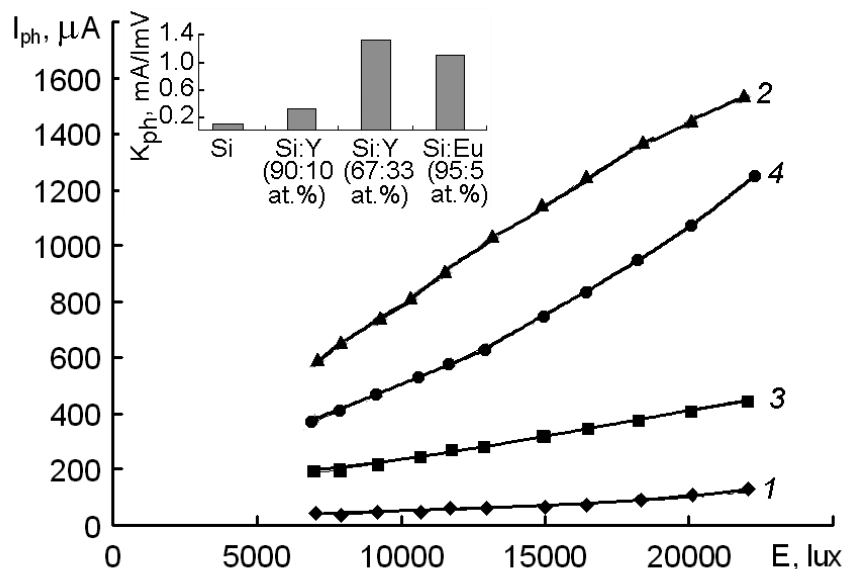


Рис. 2.6. Вплив домішок РЗЕ на люкс-амперні характеристики кремнієвих плівок: 1 – Si, 2 – Si:Y 67:33at.%, 3 – Si:Y 90:10at.%, 4 – Si:Eu 95:5at.%

Також домішки певних РЗМ можуть значно підвищити чутливість матеріалу в ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль. Так, введення Eu дає змогу підвищити чутливість кремнієвого УФ-датчика в 6 разів, досягаючи рекордного значення УФ-чутливості для кремнієвих плівок 12 мА/Вт. Спостережуване зростання чутливості в короткохвильовій частині оптичного спектру обумовлене тим, що іони РЗМ поглинають фотони в ультрафіолетовому діапазоні і перевипромінюють у видимому діапазоні, що забезпечує підвищення загальної ефективності поглинання фотоприймача.

Слабка залежність структурних та електричних властивостей кремнію від типу РЗЕ обумовлена практично однаковими їх геометричними розмірами та будовою зовнішніх електронних оболонок. Основна відмінність полягає в структурі f-підоболонки, яка і визначає оптичні та магнітні властивості матеріалу. Найбільш вивченими є фотолюмінісцентні властивості плівок nc-Si, легованих РЗЕ. Тому потенційною областю застосування таких матеріалів є виготовлення випромінювачів у видимому та ІЧ діапазоні. Порівняно

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

новою областю застосування кремнієвих композитів, легованих РЗМ, є тонкоплівкові приймачі видимого та УФ-випромінювання.

### **ПІДСУМКИ**

#### ***Необхідно зрозуміти, що:***

1. Джерелом унікальних властивостей нанокристалічного кремнію є наявність у аморфній матриці кристалічних нанорозмірних областей.
2. Нанокристалічні кремнієві плівки отримують тими ж методами, що й аморфний кремній, забезпечуючи необхідні технологічні режими.
3. Явище розширення забороненої зони нанокремнію обумовлене квантово-розмірним ефектом.
4. В плівках nc-Si спостерігається фотолюмінісценція за кімнатної температури, що не має місця у випадку монокристалічного кремнію через його непрямозонну структуру.
5. Довжина хвилі фотолюмінісценції кремнієвого нанокompозиту, легованого РЗМ, не залежить ні від матеріалу, в який введено РЗЕ, ні від температури, а визначається лише типом самого домішку.
6. Домішки рідкоземельних металів підвищують фоточутливість кремнію завдяки своїй сенсibiliзуючій дії.
7. Завдяки збільшеній ширині забороненої зони нанокристалітів даний матеріал використовується в сонячних елементах з метою розширення смуги детектування, а також в фотоприймачах видимого та УФ випромінювання.

#### ***Слід запам'ятати, що:***

1. Основні параметри кремнієвого нанокристалічного матеріалу.
2. Визначальні технологічні фактори в межах конкретного методу для отримання нанокристалічного кремнію.
3. Методику визначення ширини забороненої зони кремнієвого нанокристаліту в залежності від найближчого оточення.
4. Умови спостереження фотолюмінісценції в кремнієвих нанокompозитах, легованих РЗМ.

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

5. Принцип фото- та УФ-чутливості кремнієвого композиту, легованого РЗМ.
6. Області застосування нанокремнію.

### ***Треба вміти:***

1. Відрізнити аморфний та нанокристалічний кремнієвий матеріал.
2. Обирати метод для отримання нанокристалічного кремнію згідно наявних технологічних умов та обмежень.
3. За схемою енергетичних рівнів РЗМ визначити тип домішки в кремнієвому композиті для генерації та поглинання випромінювання заданої довжини хвилі.
4. Розраховувати ширину забороненої зони кремнієвого нанокристаліту в залежності від найближчого оточення.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Що собою являє нанокристалічний кремній?
2. Якими технологічними методами можна отримати кремнієві плівки нанокристалічної будови?
3. Які різновиди методу хімічного газофазного осадження використовуються для оптимізації процесу отримання нанокристалічного кремнію?
4. В якому з перелічених оточень ширина забороненої зони кремнієвого нанокристаліту є найбільшою – повітря, аморфний кремній, діоксид кремнію?
5. Які існують теорії для пояснення електропровідності в нанокристалічному кремнії?
6. Якими перевагами характеризується нанокремній порівняно з його монокристалічним аналогом?
7. Що собою являє явище фотолюмінесценції в нанокристалічному матеріалі?
8. Які умови треба забезпечити для спостереження ефективною фотолюмінесценції в кремнієвому наноконкомпозиті, легованому РЗМ?

## **Розділ 2. Нанокристалічний кремній та його композити**

---

9. Яка довжина хвилі генерованого світла в тонких кремнієвих плівках, легованих ербієм, європієм, диспрозієм?
10. Що лежить в основі фото- та УФ-чутливості кремнієвих нанокompозитів з домішками РЗМ?

### РОЗДІЛ 3

## ПОРИСТІ НАНОМАТЕРІАЛИ

### 3.1. ПОРИСТИЙ ТА НАНОПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

Пористий кремній (ПК або por-Si) являється унікальним матеріалом з точки зору гетеруючих, пасивуючих, просвітляючих та оптичних властивостей. До недавнього часу ПК привертав увагу дослідників, головним чином, завдяки своїм люмінесцентним властивостям. Однак широке вивчення інших його властивостей відкрило перспективи багатьох нових застосувань пористого кремнію: сонячні елементи, сенсори, біотехнологічні системи.

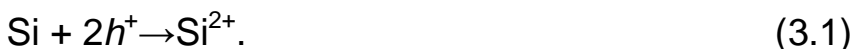
Найбільш поширеними є два методи отримання ПК: метод анодного та хімічного травлення монокристалічного кремнію. В методі анодного травлення використовують розчини на основі плавикової кислоти (HF), а в методі хімічного травлення додають ще й сильний окисник. Так, найбільш часто для отримання пористого кремнію використовують наступні розчини: HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O та NaNO<sub>2</sub> + HF + оцтова кислота + гліцерин з різною концентрацією компонентів [1]. Метод анодного травлення дозволяє в широких межах змінювати властивості шарів пористого кремнію, однак характеризується складністю суміщення зі стандартною кремнієвою технологією, неповним використанням площі пластини, неможливістю масової обробки виробів.

**Механізми росту пористого та нанопористого кремнію.** При вирощуванні шарів пористого кремнію під час анодної обробки в розчинах плавикової кислоти відбувається утворення вузьких “каналів травлення”, що проникають вглиб кремнієвої пластини. При подальшому травленні не лише збільшується довжина цих пор, але й самі пори поступово розширюються до тих пір, поки тонкі стінки, що їх розмежують, не будуть частково зруйновані. У результаті на поверхні

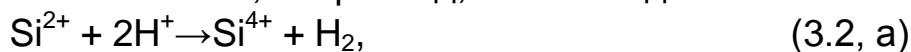
### Розділ 3. Пористі наноматеріали

кремнієвого зразку залишається безліч залишків цих стінок у вигляді ниток, розташованих переважно перпендикулярно поверхні або в напрямку кристалографічних осей. Товщина таких ниток у більшості випадків не перевищує одиниць нанометрів, що обумовлює виникнення у них ряду квантово-розмірних ефектів. Наприклад, у такому матеріалі спостерігається збільшення ширини забороненої зони, а також фотолюмінесценція у видимому діапазоні спектру.

Розглянемо детальніше процеси, що відбуваються на поверхні кремнію при його хімічному чи анодному травленні. Обидва методи отримання пористого кремнію – це багатостадійні процеси, які можуть бути представлені великою кількістю послідовних та паралельних реакцій. Основними з них є дві реакції, що протікають послідовно. Перша з них безпосередньо пов'язана з переносом заряду через міжфазну межу кремній/розчин та протікає за участі дірок. В іонній формі ця реакція може бути записана як:



Іони  $\text{Si}^{2+}$ , які при цьому утворюються, є нестійкими, тому в подальшому вони або окисляються, наприклад, іонами водню:



або приймають участь у реакції диспропорціонування (взаємний обмін електронами) за схемою:



У результаті реакції (3.2, б) утворюється вторинний атомарний кремній та іони кремнію, які зв'язуються з присутніми у розчині іонами  $\text{F}^-$ , утворюючи комплексні іони  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  і в такій формі потрапляють у розчин. Насправді обидві вторинні реакції (3.2, а) та (3.2, б) протікають паралельно. Частка кожної з них визначається конкретними умовами експерименту.

Серед великої кількості напівпровідникових матеріалів лише кремнію властива реакція диспропорціонування його іонів, в результаті якої утворюється нейтральний атом та іон підвищеної валентності. І це є визначним хімічним фактором, що вирізняє кремній серед інших напівпровідників з точки зору можливості формування на його базі пористого матеріалу. Наприклад, найближчий за властивостями матеріал – германій – також може розчинятися з утворенням дво- та чотирьохвалентних іонів. Однак з'єднання двовалентного германію

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

менш стійкі, ніж двовалентного кремнію. Тому можлива в принципі реакція диспропорціонування повністю пригнічується окисненням іонів  $\text{Ge}^{2+}$ .

Розглянемо першу стадію (зародження пор) при електролітичному синтезі  $\text{por-Si}$ . Безпосередньо після прикладання до електролітичної комірки зовнішньої напруги і за відсутності поверхневих дефектів починається рівномірне розчинення кремнію згідно реакції (3.1) і накопичення іонів  $\text{Si}^{2+}$ . Утворення пористого кремнію на цій початковій стадії відсутнє. Це так званий “інкубаційний” період. Іони  $\text{Si}^{2+}$ , що утворюються згідно реакції (3.1), можуть адсорбуватися поверхнею кремнію в місцях їх утворення або можуть дифундувати в розчин у вигляді комплексних іонів  $[\text{SiF}_4]^{2-}$  і адсорбуватися на деякій відстані від місця їх утворення.

Далі процеси в розчині слідуватимуть реакціям (3.2, а) та (3.2, б). Реакція диспропорціонування вимагає, щоб два іони  $\text{Si}^{2+}$  обмінялись своїми зарядами. Відомо, що ймовірність обміну зарядами між окремими іонами значно вища у випадку адсорбції їх на твердих провідних поверхнях, аніж коли вони знаходяться у розчині. Це пов'язано з тим, що у першому випадку завдяки наявності вільних носіїв заряду в твердій фазі є можливим прямий обмін зарядами між частинками, розташованими досить далеко один від одного. В розчині необхідним є попереднє наближення частинок. Отже, диспропорціонуванню підлягають іони, адсорбовані поверхнею кремнію.

Вторинні нейтральні атоми кремнію, що утворилися за реакцією (3.2, б), також спочатку адсорбуються поверхнею кремнієвої підкладки. При цьому на поверхні кремнію утворюються початкові дефекти – “зайві” поверхневі атоми кремнію, які не мають можливості рівномірно добудовувати кристалічну ґратку вихідного кремнію. Більш ймовірним є процес хаотичного розподілу атомів кремнію по поверхні підкладки, в тому числі з утворенням агрегатів, що містять декілька атомів вторинного кремнію.

Ці новоутворення можуть знову розчинятися згідно реакції (3.1). Однак у результаті квантово-розмірного розширення забороненої зони їх електричний опір може виявитись набагато більшим, аніж опір вихідного кремнію, що збільшує стійкість кремнієвих агрегатів до розчинення. В результаті на поверхні кремнію виникають статистично розподілені

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

острівки з підвищеною стійкістю до розчинення (поверхневі нанокристаліти). Цим завершується перша стадія утворення пористого кремнію – виникнення поверхневих неоднорідностей квантово-розмірного масштабу. В подальшому кремній буде розчинятися переважно в проміжках між нанокристалічними агрегатами, тобто почнеться утворення та заглиблення пор (рис.3.1).

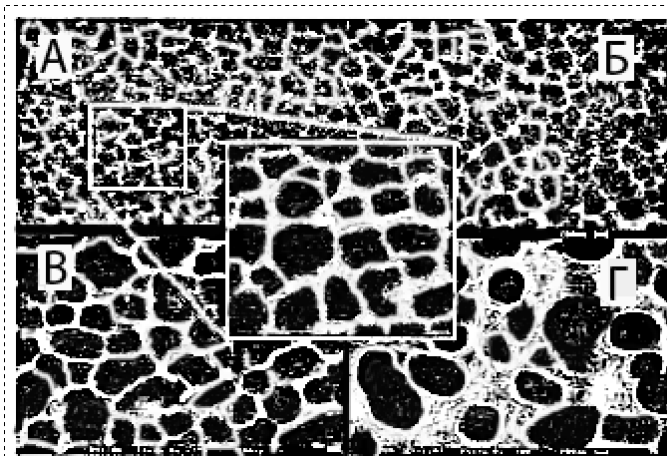


Рис. 3.1. СЕМ - знімок поверхні кремнію з різним питомим опором: (А) 0,3, (Б) 1,0, (В) 4,5, (Г) 10 Ом·см після процесу анодування ( $20 \text{ mA/cm}^2$ , 10 хв)

Водночас із утворенням пор продовжується наростання вторинного кремнію на всій поверхні  $\text{por-Si}$ , в тому числі і на стінках пор. Його високий питомий опір на тонких стінках пор забезпечує підвищену стійкість стінок пор до розчинення і сприяє росту великих пор углиб підкладки. Оскільки осадження вторинного кремнію на стінках пор відбувається у вигляді окремих агрегатів, то крім того з'являється можливість утворення дрібних бокових відгалужень пор.

Таким чином, у  $\text{por-Si}$  утворюються дві системи пор: великі “магістральні” пори мікрометрової ширини, що йдуть углиб підкладки на десятки мікрометрів і добре помітні в оптичні мікроскопи, та значно коротші “нанопори”, що відгалужуються від великих пор.

**Структура та хімічний склад шарів пористого кремнію.** Властивості пористого кремнію, отриманого анодуванням, значно відрізняються від властивостей пористого кремнію, отриманого шляхом хімічного травлення. Керування в широких межах функціональними



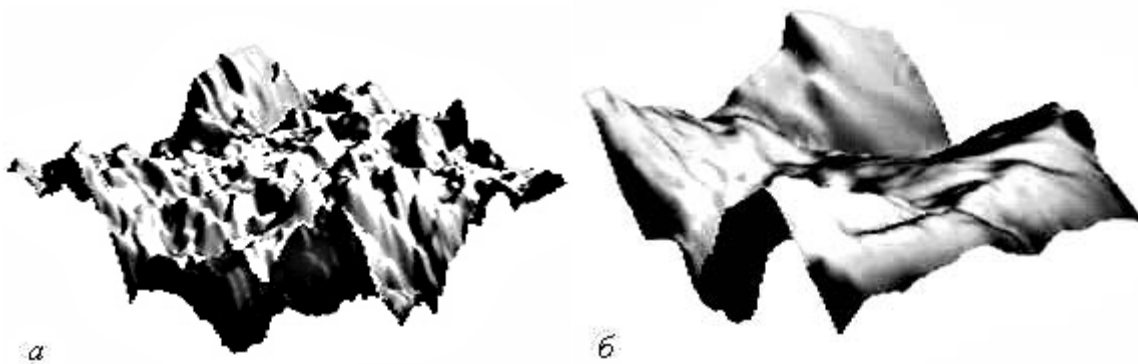
### Розділ 3. Пористі наноматеріали

властивостями цих матеріалів забезпечується шляхом зміни складу травників та технологічних режимів:

густини анодного струму та часу травлення в електрохімічному методі;

часу травлення в хімічному методі.

Структурні дослідження показали, що на відміну від пористого кремнію, отриманого анодуванням, пористий кремній, отриманий хімічним травленням, характеризується високою однорідністю пористого шару на досить великих площах. Товщина пористого шару становить менше 20 нм, тобто є ультратонкою. Структура поверхневих шарів пористого кремнію, отримана за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ), наведена на рис. 3.2, а. Видно, що пористий кремній має впорядковану структуру та чітко повторює морфологію чистого кремнію (рис.3.2, б), створюючи пори по всій поверхні підкладки.



*Рис. 3.2. Структура поверхні нанопористого кремнію (а) та монокристалічного кремнію (б), отримана за допомогою АСМ (площа сканування 1x1мкм)*

Однією із важливих структурних характеристик пористого кремнію є його пористість. Для вимірювання цього параметру є два методи – оптичний та гравіметричний. Оптичний метод потребує більш складного обладнання, однак характеризується високою точністю. Гравіметричний метод є менш точним, однак простим та доступним у звичайних лабораторних умовах. Цим методом передбачено зважування зразків до анодної реакції ( $m_1$ ), після анодної реакції ( $m_2$ ) та після видалення шару пористого кремнію ( $m_3$ ). Унаслідок пористість визначається як:

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} 100\% \quad (3.3)$$

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

Пористий кремній в залежності від режимів електрохімічної обробки, ступеня легування вихідного кремнію донорними чи акцепторними домішками, складу електроліту тощо може мати широкий діапазон пористості від 2 до 85%. Вочевидь, що пористий матеріал з об'ємом пор у декілька відсотків та  $\text{por-Si}$  з максимальною пористістю різко відрізняються один від одного не лише структурними, а й електричними та оптичними властивостями.

Хімічний склад нанопористого кремнію досліджується методом Оже-електронної спектроскопії (рис.3.3–3.5). Як бачимо з наведених спектрів, при вирощуванні шару пористого кремнію на поверхні монокристалічного кремнію змінюється як вміст, так і профіль розподілу кисню та оксиду кремнію [1].

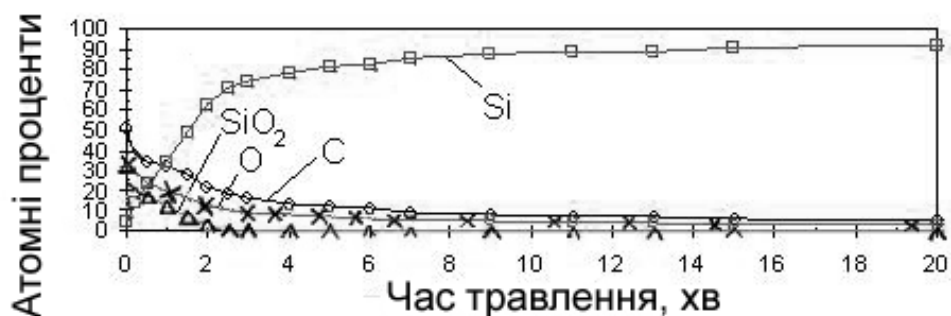


Рис. 3.3. Вміст елементів у шарі пористого кремнію товщиною 9 нм

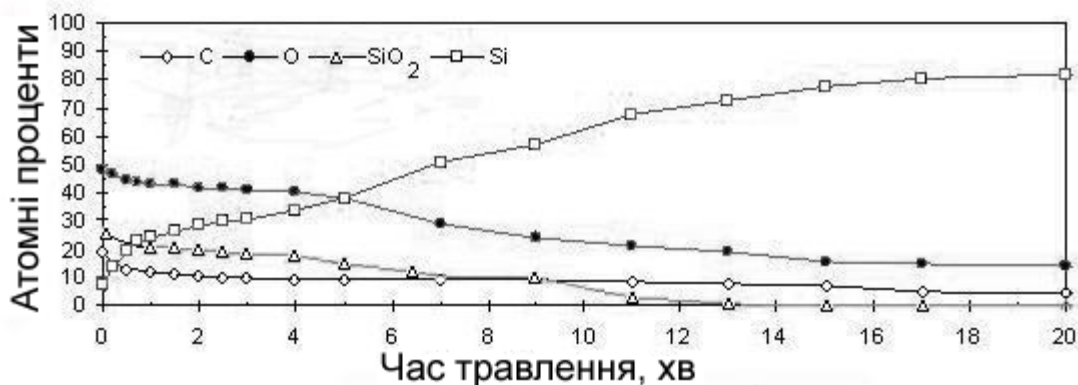


Рис. 3.4. Вміст елементів у шарі пористого кремнію товщиною 5 нм

## Розділ 3. Пористі наноматеріали



Рис. 3.5. Вміст елементів у монокрystalічному кремнії

Також хімічний склад пористого кремнію визначався методом лазерної мас-спектроскопії. Дослідження проводилися двічі на одній ділянці. При знятті першої проби можна визначити хімічний склад безпосередньо поверхні пористого кремнію. Друга проба визначає склад нижче розташованих шарів. Результати дослідження подані у табл. 3.1. Результати цього методу аналізу хімічного складу пористого кремнію показали, що поверхня зазначеного матеріалу містить досить багато водню, що свідчить про наявність зв'язків Si-H.

Таблиця 3.1. Хімічний склад шару пористого кремнію [1]

Хімічний елемент	Монокрystalічний кремній		Пористий кремній	
	1-а проба, %	2-а проба, %	1-а проба, %	2-а проба, %
H	0,54	0,55	0,90	0,896
Si	99,3	99,3	98,2	99,1
D	0,04	0,03	0,004	—
C	0,04	0,06	0,35	0,004
S	0,04	—	0,036	—
Al	0,04	0,06	—	—
Cu	—	—	0,51	—

### Гетеруючі та пасивуючі властивості

Пористі шари в кремнії, створені методом хімічного чи електрохімічного травлення, слугують ефективними гетерами для атомів важких металів на пластинах монокрystalічного матеріалу.

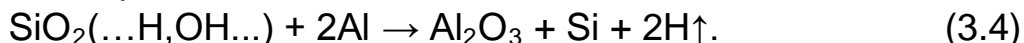
### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

Досить розвинена внутрішня поверхня пористого кремнію (близько сотні  $\text{м}^2/\text{см}^3$ ), а також велика концентрація обірваних зв'язків сприяє накопиченню на поверхні домішкових атомів. Наявність пористого кремнію на поверхні монокристалічної пластини може сприяти пасивуванню дефектів в її об'ємі та внутрішньому гетеруванню.

Під час відпалу завдяки підвищеній рухливості поверхневих атомів кремнію відбувається їх міграція в напрямку від вершин до впадин. При цьому частина їх проникає в об'єм кремнію та мігрує всередину пластини завдяки градієнту концентрації. Цей процес прискорюється за підвищення температури та проходить більш інтенсивно, коли рух атомів по поверхні обмежений. Наприклад, це має місце, коли поверхня вкрита будь-якою фізично адсорбованою плівкою. Проникнення нерівноважних атомів кремнію в міжвузольному положенні всередину кремнієвої пластини може сприяти ефективному проходженню процесів вивільнення металевих домішків.

З іншого боку, в процесі травлення пористого кремнію на поверхні створюється частково окислений шар, збагачений воднем. При нагріванні такої поверхні в контакт з алюмінієм водень вивільняється, наприклад, за такою реакцією:



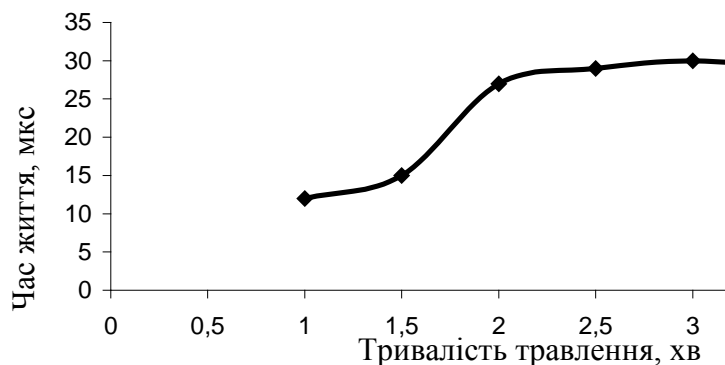
Атомарний водень, який вивільняється в процесі реакції (3.4), проникає всередину кремнієвої пластини, де він може ефективно пасивувати дефекти на границях зерен та в об'ємі, зменшуючи рекомбінацію неосновних носіїв заряду.

Таким чином, підвищена активність у видаленні домішкових атомів структури на основі пористого кремнію з шаром алюмінію може бути пов'язана з двома обставинами. По-перше, ефективна емісія кремнієвих міжвузольних атомів з гетерної ділянки обумовлює вивільнення вузлових домішків та переведення їх в рухливе міжвузольне положення, а також вивільнення атомів металу з преципітатів та комплексів з іншими елементами. По-друге, збільшена ефективність гетерування в структурах пористий кремній – алюміній може бути викликана емісією атомарного водню, який пасивує дефекти, зменшуючи тим самим концентрацію рекомбінаційних активних центрів.

Одним із способів гетерування сторонніх домішок є створення на одній стороні кремнієвої пластини шару пористого кремнію. Отримана

## Розділ 3. Пористі наноматеріали

структура підлягає відпалу в інертному середовищі за температури та часу, достатніх для дифузії нецільових домішок з об'єму пластини в пористий кремній. Пористий кремній окислюється за 1173 К та видаляється разом із гетерованими домішками шляхом хімічної чи механічної обробки.



*Рис. 3.6. Залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду в монокристалічному кремнії від тривалості хімічного процесу вирощування шару пористого кремнію*

Основним показником для оцінки гетеруючих властивостей є час життя носіїв заряду, який має визначальний вплив на величину ефективності фотоелектричних перетворювачів. Існує зв'язок часу життя носіїв заряду з часом травлення кремнієвої пластини (рис.3.6). З іншого боку, відомим є співвідношення часу життя та дифузійної довжини  $L_d = (D \cdot \tau)^{1/2}$ . Звідси, зростання часу життя, наприклад, утричі супроводжується зростанням дифузійної довжини в 1,7 рази, що, в свою чергу, забезпечує приріст ККД ФЕП на 15-20%.

### **Електрофізичні властивості**

У процесі пороутворення навколо кожної пори можуть виникати ділянки збіднення носіями заряду. Пояснень цьому явищу є три: захоплення носіїв заряду пастками на поверхні пор, вихід домішкових атомів в електроліт чи на стінки пор та пасивація домішкових атомів воднем. Збіднення носіями заряду на цих ділянках може бути суттєвим, аж до переходу в стан із власною провідністю. Якщо процес збіднення обумовлений останньою причиною, то ділянки збіднення можуть простягатися вглиб матеріалу на значну відстань, що пояснюється високими значеннями коефіцієнта дифузії водню.

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

На основі відмінностей в структурі пористого кремнію та в процесах формування в ньому ділянок, збіднених носіями струму, було проведено класифікацію пористого матеріалу з точки зору його електричних властивостей.

До першої групи належить пористий матеріал, у якому ділянки збіднення або відсутні, або нечітко виражені. Величина питомого опору  $\rho_{\text{por-Si}}$  збільшується в 1,2–2,4 рази порівняно з вихідною кремнієвою підкладкою.  $\rho_{\text{por-Si}}$  цієї групи на відміну від пористих шарів інших груп не чутливий до зміни вологи та наявності полярних молекул.

Наступну групу утворюють пористі структури, в яких великі пори знаходяться далеко одна від одної і тому ділянки збіднення навколо пор не перекриваються. Питомий опір  $\rho_{\text{por-Si}}$  другої групи перевищує питомий опір вихідного кремнію в 8–12 разів, а електричний струм пов'язаний з перенесенням заряду по низькоомним ділянкам кремнієвої матриці.

У пористих структурах із досить розвиненою мережею дрібних пор, які мають відносно невисокий показник пористості (менше 40–50%) ділянки збіднення сусідніх пор перекриваються (за рахунок малої відстані між стінками пор). Монокристалічна матриця являє собою коралоподібну структуру, що складається з ділянок з різним ступенем збіднення, а в граничному випадку – з кремнію з власною провідністю. Питомий опір  $\rho_{\text{por-Si}}$  цієї групи різко зростає ( $\sim 10^4$  Ом·м) порівняно з розглянутими вище випадками. У такому матеріалі дрейф носіїв заряду здійснюється по високоомній кремній матриці і може супроводжуватись явищем кулонівського відштовхування від заряджених стінок.

Для кремнію з високою пористістю (понад 40–50%) структура матеріалу, а отже, й характер провідності значно змінюється. Такий  $\rho_{\text{por-Si}}$  являє собою сукупність кремнієвих нанокристалітів з різною фрактальною розмірністю, що знаходяться в пористій матриці складного хімічного складу.

Нанокристаліти кремнію розміром від одиниці до десятків нанометрів є ділянками кремнію, що не розчинились, та оточені продуктами електрохімічних реакцій. За розмірів кристалітів менше 15–20 нм починають виникати квантово-розмірні ефекти, що призводять до квантування енергетичного спектру носіїв заряду та збільшення ширини забороненої зони до 1,7–3,4 еВ.

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

Носії заряду в системі з високою пористістю виявляються локалізованими, що призводить до аномально високого питомого опору  $\rho\text{-Si}$ , що досягає  $10^9$  Ом·м. Температурні залежності темної провідності  $\rho\text{-Si}$  цієї групи на ділянці кімнатних температур мають активаційний характер. По мірі збільшення пористості від 40 до 70% енергія активації збільшується від 0,32 до 0,85 еВ. Провідність у такій структурі може здійснюватися по делокалізованим станам у матриці, що оточує кристаліти, та за допомогою міжкристалітних стрибків.

Опір пористого кремнію залежить від режиму анодної обробки та з ростом густини струму анодування зростає (рис.3.7). Також опір пористого шару зростає з ростом часу травлення. Це пояснюється збільшенням кисневовмісних з'єднань при тривалому травленні.

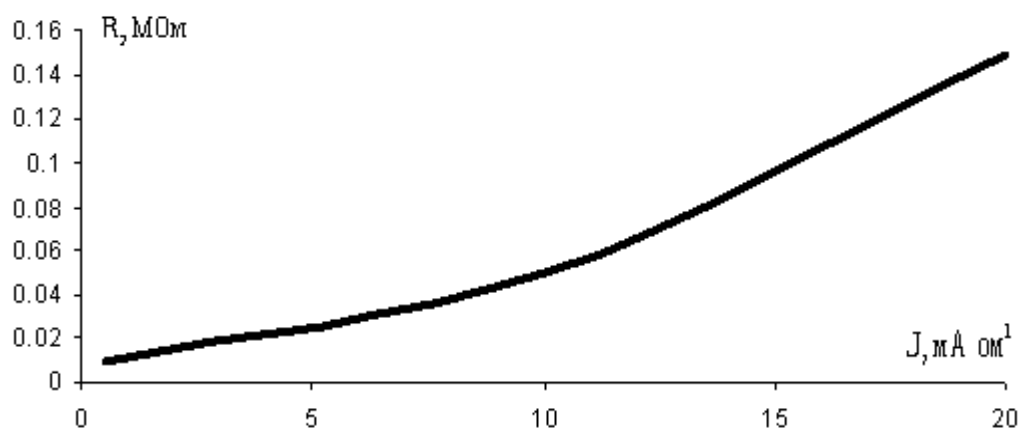


Рис. 3.7. Залежність опору пористого кремнію від густини струму анодування

Характер температурної залежності термоЕРС свідчить про те, що плівка ПК має  $p$ -тип провідності (як і вихідна підкладка), але концентрація домішків у ній є нижчою (рис.3.8).

Збільшення пористості призводить до підвищення провідності для вертикальних гетероструктур (рис.3.9).

Робота гетеропереходу ґрунтується на відмінностях матеріалів, що утворюють цей перехід, по ширині забороненої зони та величині концентрації носіїв заряду. При подачі додатного потенціалу на підкладку діод виявляється ввімкненим у прямому напрямку, а тому має

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

місце інжекція дірок із дуже легованої підкладки в ПК, для якого характерна мала концентрація носіїв заряду.

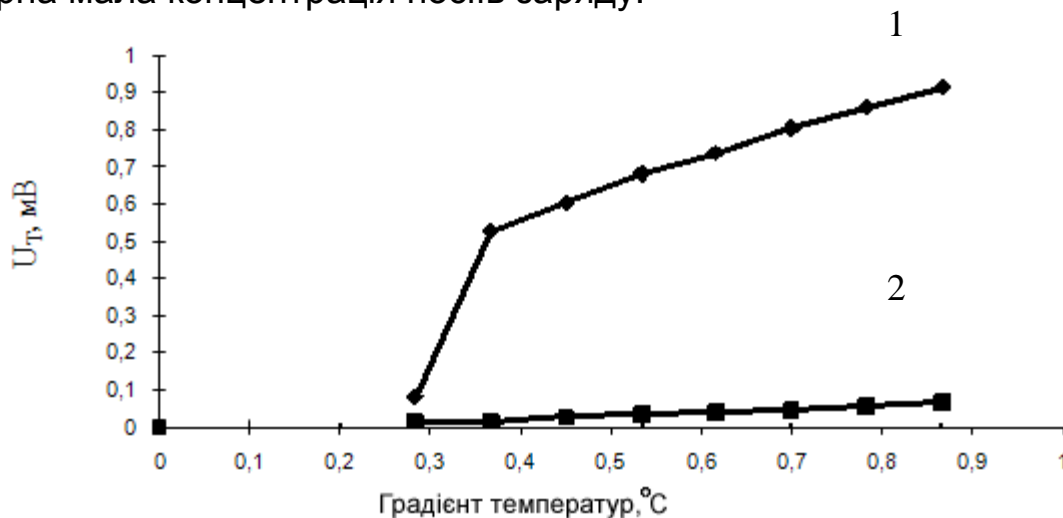


Рис. 3.8. Температурні залежності термо-ЕРС монокремнію до анодування (1) та плівки пористого кремнію з пористістю 45% (2)

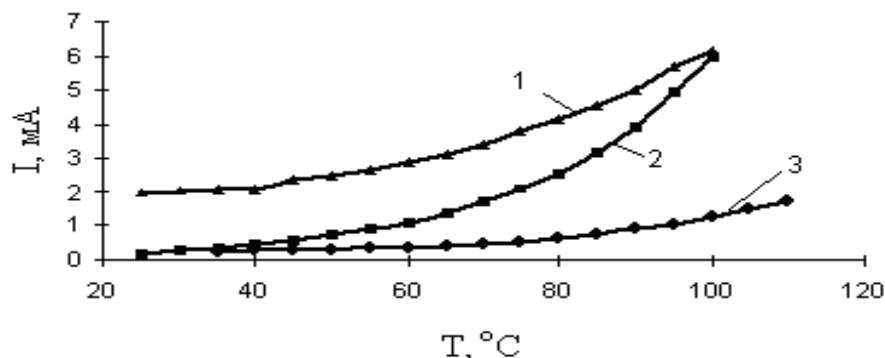


Рис. 3.9. Температурні залежності струмів планарних (3) і вертикальних (1, 2) структур із різним значенням пористості: 1, 3–45%, 2–52%

Всі плівки характеризуються несиметричними вольт-амперними характеристиками, що обумовлено наявністю потенційних бар'єрів у структурі плівки на межі морфологічних переходів та неомічністю контактів. Для гетероструктур спостерігається діодна характеристика, пряма гілка якої описується законом  $I_{пр} \sim \exp(eU/mkT)$ , де коефіцієнт  $m$  знаходиться в межах від 1 до 4 і залежить від рівня пористості.



### Розділ 3. Пористі наноматеріали

Коефіцієнт випрямлення при напрузі 1 В для  $\rho=45\%$  становить 164,  $\rho=52\%$  – 110 та  $\rho=55\%$  – 56 (рис. 3.10).

Підвищені зворотні струми в гетеропереході на основі ПК із високим рівнем пористості можуть бути обумовлені більш глибоким проникненням атомів металу вглиб шару по порам та струмами витікання по поверхні.

Нахил прямої гілки вольт-амперної характеристики залежить від ступеня пористості кремнію та збільшується з ростом часу травлення та концентрації травника (рис. 3.11).

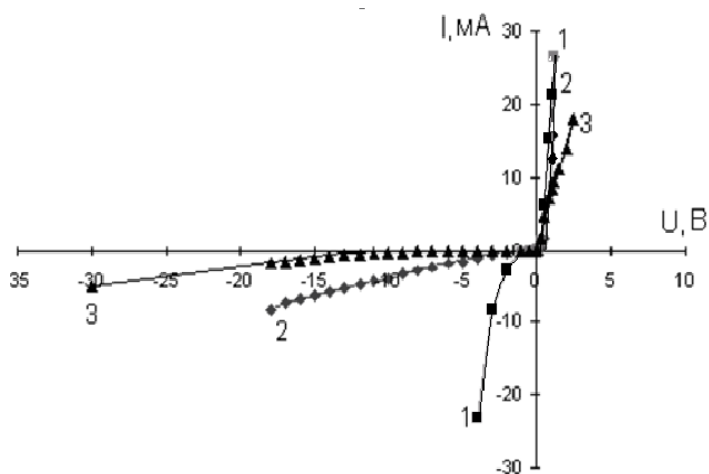
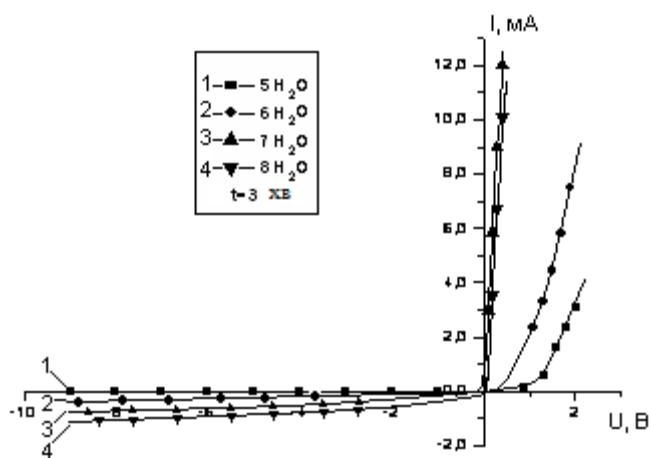
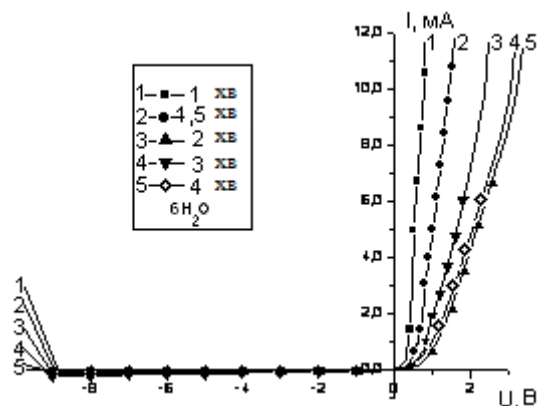


Рис. 3.10. ВАХ гетеропереходів монокремній-ПК: 1 –  $\rho=45\%$ , 2 –  $\rho=52\%$ , 3 –  $\rho=55\%$



а



б

Рис. 3.11. Вольт-амперні характеристики структури метал/Si/por-Si/метал для різних концентрацій травника  $\text{3HNO}_3:\text{HF}:\text{xH}_2\text{O}$  (а) та часу травлення (б)

### Оптичні властивості

Шари пористого кремнію, отримані як методом електрохімічного травлення, так і методами хімічного травлення, характеризуються люмінесцентними властивостями, які полягають у появі видимого випромінювання інтенсивністю, достатньою для спостереження ФЛ неозброєним оком. Для плівок пористого кремнію, вирощеного методом анодування, спектр фотолюмінесценції залежить від методу та складу травника (рис.3.12).

Пористий кремній, отриманий методом хімічного травлення, характеризується яскравим світінням із максимумом в околі  $\lambda \sim 640$  нм, а отриманий методом електрохімічного травлення – в околі  $\lambda \sim 700$  нм.

Збільшення часу травлення призводить до зміни інтенсивності ФЛ без зсуву її максимуму. Так, шари пористого кремнію, отримані при травленні упродовж 1–6 хв, характеризуються однорідним червоно-жовтим світінням з максимумом на 640–650 нм за кімнатної температури. Однак при подальшому зростанні часу травлення інтенсивність ФЛ зменшується (рис.3.13).

Зростання інтенсивності ФЛ пов'язується зі зростанням кількості нанокристалітів певного розміру (оскільки не зміщується довжина хвилі ФЛ, на якій спостерігається максимум). Зменшення інтенсивності ФЛ обумовлене зміною хімічного складу пористого кремнію з ростом часу травлення.

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

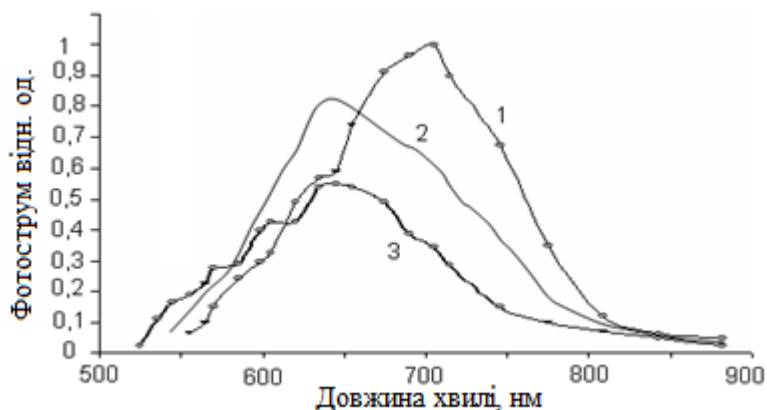


Рис. 3.12. Спектр фотолюмінесценції пористого кремнію: 1 – після анодування, 2 – після хімічного травлення, 3 – після анодування та обробки в розчині  $H_2O + H_2O_2 + \text{аміак}$  4:1:1

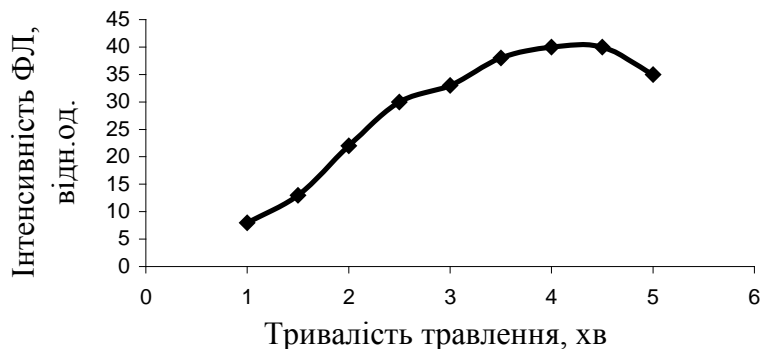
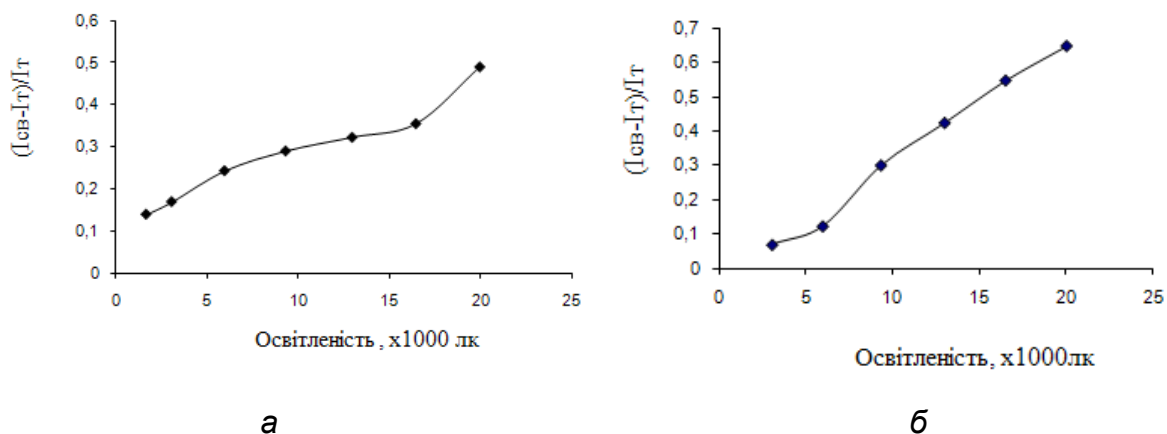


Рис. 3.13. Залежність інтенсивності ФЛ від часу формування

Основним недоліком застосування ПК в оптоелектроніці є нестабільність його люмінесцентних властивостей та деградація люмінесценції в процесі старіння на повітрі. Більше того, в ПК, отриманому методом хімічного травлення, деградація люмінесценції проявляється більше, оскільки ці шари є більш тонкими та більш чутливими до навколишнього середовища.

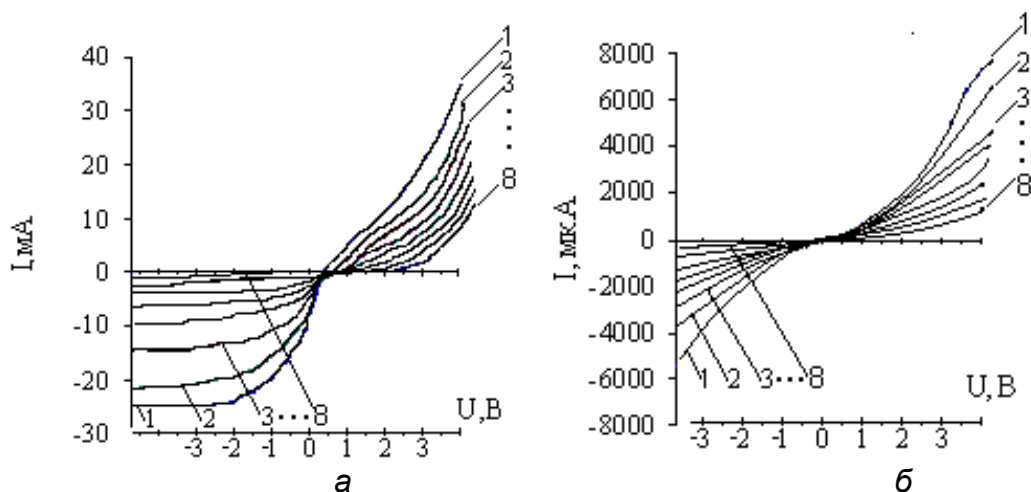
Фоточутливі характеристики пористого кремнію, отриманого методом анодування, також залежать від величини пористості (рис. 3.14). Підвищення фоточутливості з ростом пористості пояснюється зменшенням коефіцієнта відбивання світла від більш розвиненої поверхні  $\text{por-Si}$ .

## Розділ 3. Пористі наноматеріали



*Рис. 3.14. Залежність відносної зміни фотоструму гетероструктури від рівня освітленості при  $U=10V$ : а — пористість 52%, б — пористість 45%*

Для пористого кремнію фоточутливість є вищою, ніж для нанопористого кремнію, отриманого методом хімічного травлення, що обумовлено відмінністю механізму переносу носіїв заряду та оптичного поглинання (рис.3.15).



*Рис. 3.15. Сімейство вольт-амперних характеристик плівок пористого (а) та нанопористого кремнію (б) за різних рівнів освітленості: 1 – 20000 лк, 2 – 15000 лк, 3 – 8000 лк, 4 – 5000 лк, 5 – 3000 лк, 6 – 2000 лк, 7 – 1500 лк, 8 – темновий режим*

Для гетеропереходів  $por-Si/c-Si$  спостерігається зменшення фоточутливості з ростом густини струму анодування. Це пов'язано зі збільшенням коефіцієнта відбивання пористого кремнію в довгохвильовій

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

частині спектру з ростом розміру пор.

Спектри відбивання монокристалічного та пористого кремнію наведені на рис. 3.16, звідки видно, що кращими антивідбивальними властивостями характеризуються шари пористого кремнію.

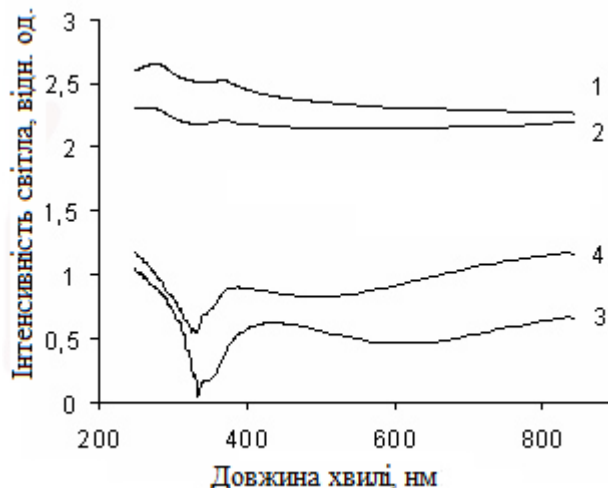


Рис. 3.16. Коефіцієнт відбивання монокристалічного кремнію (1), *por-Si*, отриманого анодуванням (2) та *por-Si* різної пористості, отриманого хімічним травленням (3, 4)

Застосування шарів пористого кремнію в технології кремнієвих сонячних елементів дає можливість замінити одразу три технологічних операції: текстурування, пасивацію та нанесення антивідбивального покриття. При цьому досягається принципова зміна властивостей сонячного елемента та покращення перетворення енергії сонячної радіації.

Так, ККД таких ФЕП досягає 17,2...19,6% при використанні дешевого сонячного кремнію з малим часом життя носіїв заряду. Особливістю технології виготовлення фотоперетворювачів за участі пористого кремнію є формування його шарів як на тильній, так і на фронтальній поверхнях пластини.

Фотоелектричний перетворювач на основі пористого кремнію є подальшим удосконаленням фотоелектричних перетворювачів дифузійного типу. В такому ФЕП використовують три шари пористого кремнію. Два шари *por-Si* формуються для проведення процесів дифузії, що суттєво змінює профіль розподілу донорних та акцепторних домішків, а третій шар створюється після проведення процесів дифузії для

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

створення на фронтальній поверхні шару нанопористого кремнію, що виконує роль просвітляючого та пасивуючого покриття.

Зокрема процес дифузії фосфора та бора через шари пористого кремнію проходить швидше та за менш високих температур, ніж крізь шари монокристалічного кремнію. Так, дифузію бора проводять із твердого джерела BN упродовж 50–60 хв за температури 1130 К, а дифузію фосфора з рідкого джерела  $\text{PCl}_3$  за температури 1095 К. Збільшення швидкості дифузії пов'язане зі структурою пористого кремнію, яка дозволяє проникати атомам легуючої домішки одразу на всю глибину.

Елементи з пористим кремнієм мають суттєво більший спектральний відгук у фіолетовій та інфрачервоній частині спектру.

Вивчення просвітляючих властивостей ПК, зокрема, залежностей відносної зміни напруги холостого ходу та струму короткого замикання, дозволило встановити оптимальну густину анодного струму (10–25  $\text{mA/cm}^2$ ) та час анодування (5–10 хв), за яких ці величини мають значний приріст  $\Delta U_{\text{xx}}$  (~9,1%) та  $\Delta I_{\text{кз}}$  (~58%), як це показано на рис.3.17. Оскільки густина анодного струму визначає пористість, а час анодування – глибину шару, то вказані режими отримання ПК, очевидно, забезпечують оптимальне співвідношення діаметру та глибини пори, тобто таке співвідношення, що сприяє ефективному захопленню фотонів. Такий матеріал можна ефективно застосовувати не лише в фотоелектричних перетворювачах, а й в фотоприймачах.

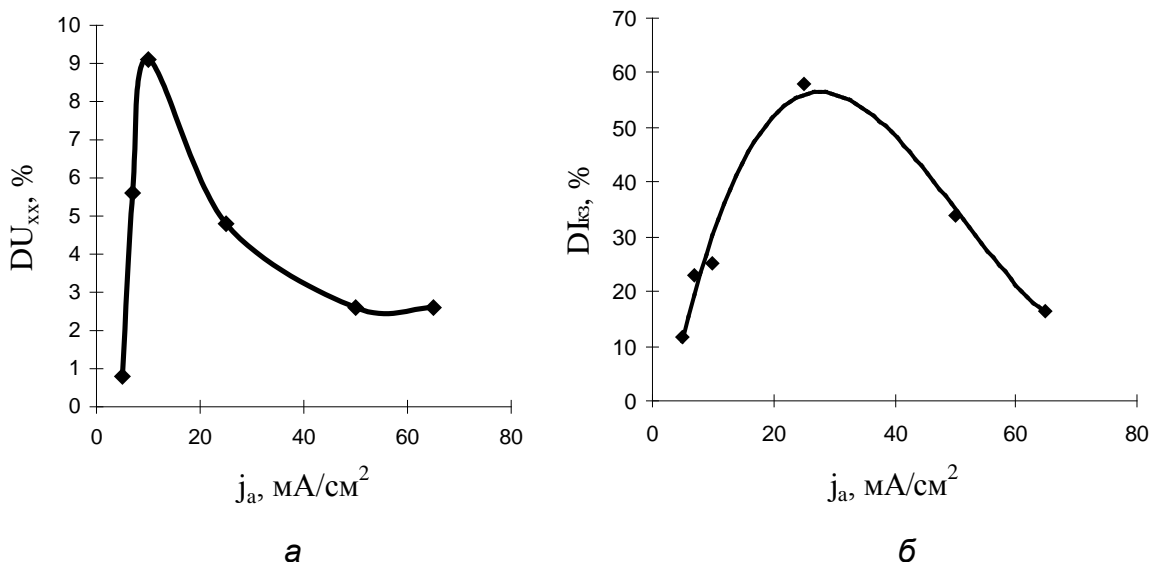


Рис. 3.17. Залежність приросту напруги холостого ходу (а) та струму короткого замикання (б) від густини струму анодування (час анодування 10хв)

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

Аналогічний результат можна отримати шляхом формування нанопористого кремнію хімічними методами. На відміну від ПК, отриманого методом електрохімічного травлення, для цих структур характерною є однорідність шарів на великій площі.

При текстуруванні поверхні монокристалічного кремнію (рис.3.18) формується пірамідальний мікрорельєф (рис.3.19, а). Утворення такого рельєфу пов'язано з різною швидкістю розчинення в лужному розчині різних кристалографічних площин завдяки різній ретикулярній густині атомів та різній кількості зв'язків поверхневих атомів порівняно з атомами в об'ємі.

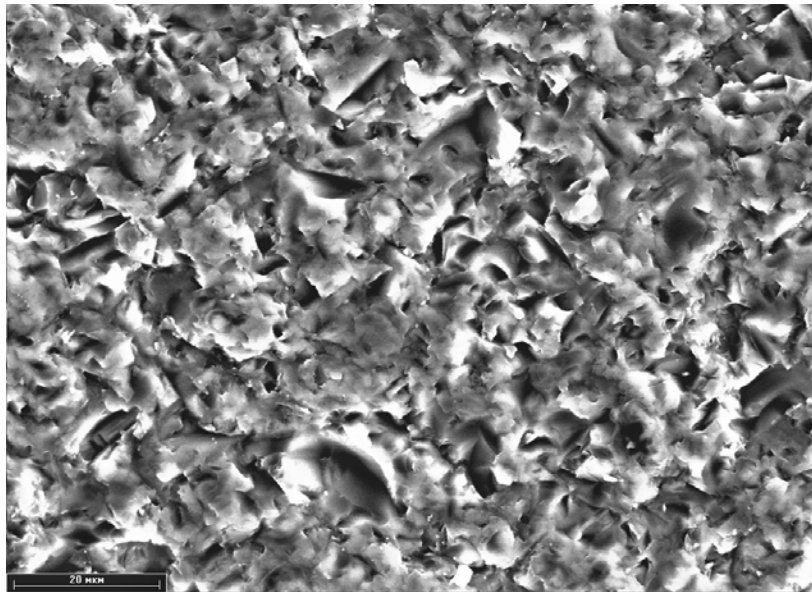
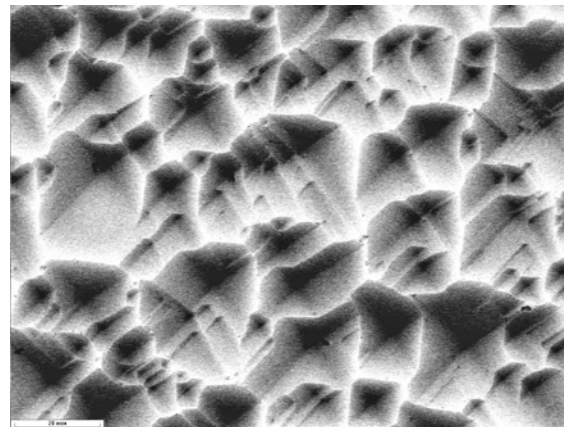
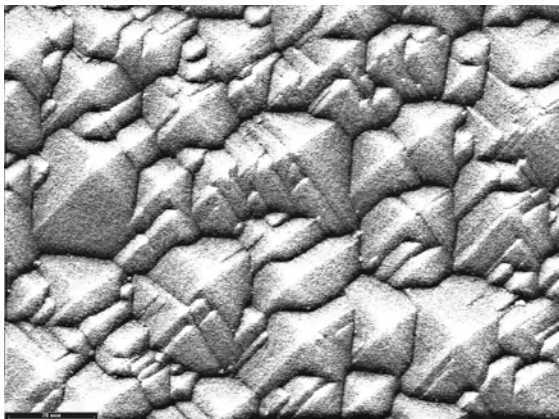
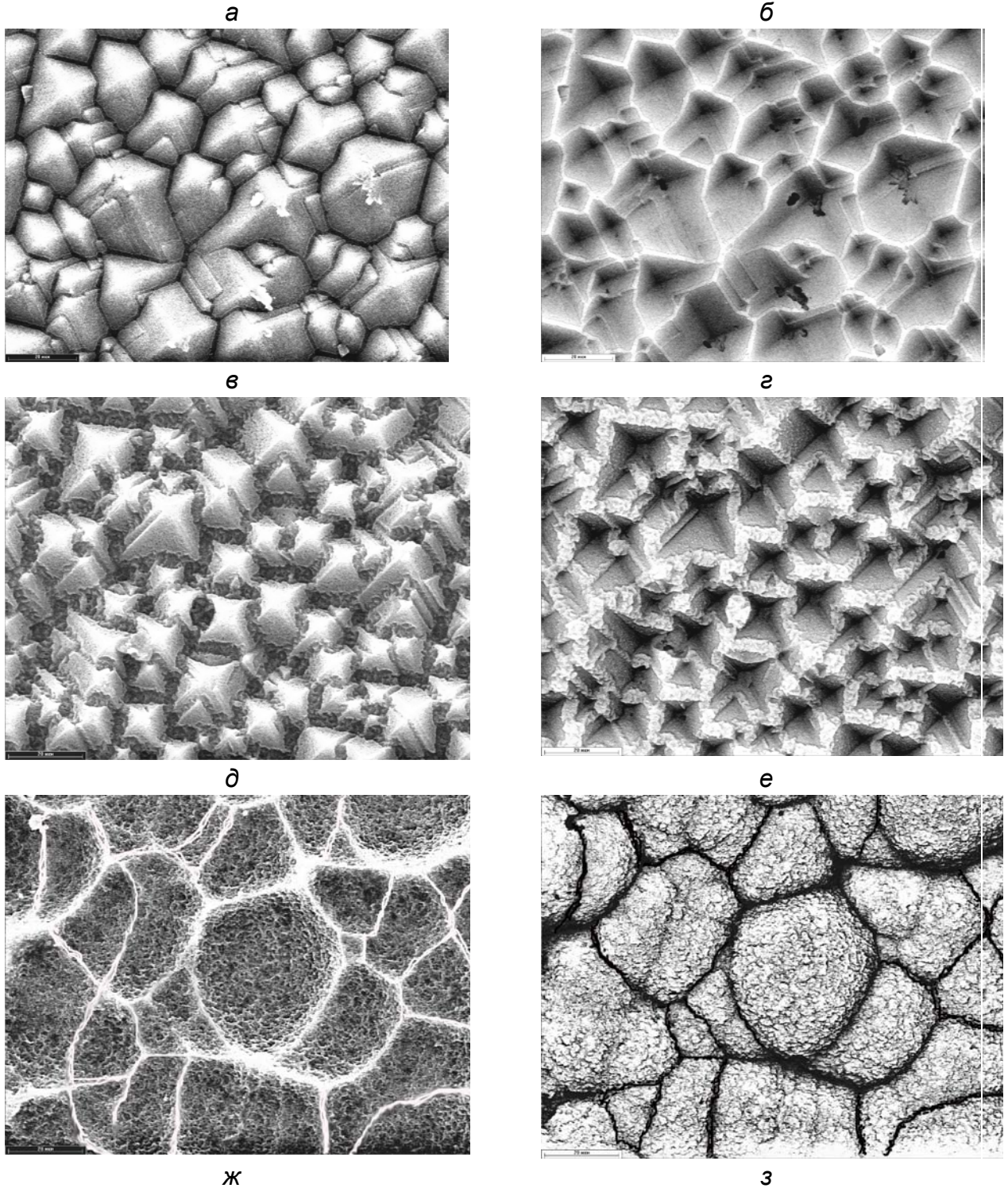


Рис. 3.18. РЕМ зображення вихідної поверхні кремнію



### Розділ 3. Пористі наноматеріали



*Рис. 3.19. РЕМ зображення текстурованої поверхні кремнію (а) та ПК, сформованого на ній за час травлення 3 хв (в), 10 хв (д), 30 хв (ж) та їх інвертовані зображення (б, г, е, з)*

Оскільки площиною, що найменше підлягає розчиненню, є площина, то мікрорельєф на поверхні являє собою поліедри травлення у вигляді



### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

тетрагональних пірамід із боковими гранями, що є природними поверхнями монокристалу. Такий пірамідоподібний (текстурований) мікрорельєф дозволяє зменшити втрати на відбивання світла: промінь, що відбивається від однієї грані піраміди, потрапляє на сусідню поверхню і, таким чином, поглинається майже все падаюче світло. У результаті навіть за відсутності просвітлюючої плівки на поверхні кремнію, який має вихідний коефіцієнт відбивання понад 30-40%, втрати сонячного світла зменшуються до 10%.

На рис. 3.19 зображено текстуровану поверхню, що являє собою неоднорідний мікрорельєф з розміром пірамід від 3 до 11 мкм, а також зображення пористого кремнію, сформованого зверху на цій текстурованій поверхні. Поряд наведені інвертовані зображення, що допомагає проводити більш чіткі оцінки розмірів пірамід.

Слід відмітити, що процес формування ПК на текстурованій підкладці суттєво відрізняється від аналогічного процесу на вихідній поверхні кремнію: травлення відбувається повільніше, а шар ПК починає формуватись лише через деякий час після занурення у розчин. Це пов'язане з відсутністю поверхневих механічних напружень та поверхневих дефектів на текстурованій поверхні кремнію. Локальна зміна мікрорельєфа спостерігається при травленні упродовж 3 хв (рис. 3.19, в). Як видно з інвертованого зображення (рис. 3.19, г) тонка смужка ПК шириною 1–1,5 мкм формується вздовж основ усіх пірамід, причому розміри самих пірамід не змінюються.

Збільшення часу формування ПК призводить до зростання пористої ділянки на дні між пірамідами за рахунок витравлювання бокових граней пірамід. При цьому частина пірамід у процесі травлення зникає, а залишається лише верхівка найбільших із них. Для зразків ПК із залишками текстурованого рельєфу спостерігаються найкращі антивідбивальні характеристики завдяки тому, що поверхня цих зразків стає пасткою для падаючого випромінювання (не лише наявна текстура, а й мережа пор між пірамідами, яка значно збільшує площу поверхні).

Так, густина струму короткого замикання сонячних елементів на основі пористого кремнію досягає значень  $40 \text{ мА/см}^2$ , напруга холостого ходу 630 мВ, ефективність перетворення сонячної енергії 18,5%.

**Радіаційна стійкість.** Для ФЕП космічного призначення однією з важливих характеристик є стійкість до радіації. Перші опубліковані роботи

## **Розділ 3. Пористі наноматеріали**

---

з вивчення радіаційних властивостей пористого кремнію стосуються не всіх видів радіації, а лише потоку атомних ядер високих енергій. Однак вже перші дослідження показали, що радіаційне опромінення здійснює меншу руйнівну дію на шари пористого кремнію, ніж на монокристалічні кремнієві пластини.

Причиною підвищеної радіаційної стійкості ПК є його досить розвинена поверхнева площа (до  $600 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ), яка виступає як ділянка ефективного стоку та наступної анігіляції радіаційних дефектів. Крім того, при взаємодії високоенергетичних частинок з елементами пористої структури є можливою передача енергії не лише окремим атомам, а й кластерам чи частинам “кремнієвих ниток”. Подібний “колективний” прийом енергії можливий завдяки зміні фононного спектру в нанометрових кремнієвих структурах. Енергія, яку отримують групи атомів в наноструктурах, очевидно, є меншою тієї енергії, яку приймають окремі атоми, а це призводить до менш руйнівної дії радіаційного опромінення.

Таким чином, структури на основі пористого кремнію здатні зберігати свої характеристики в умовах підвищеної радіації. Крім того, при їх виготовленні можна використовувати радіаційні технології без ризику завдати значного пошкодження активному шару.

### **3.2. ПОРИСТИЙ ОКСИД АЛЮМІНІЮ, ОТРИМАННЯ І НАНОСТРУКТУРИ НА ЙОГО ОСНОВІ**

Плівки пористого оксиду алюмінію широко використовують як антикорозійне, зміцнююче та декоративне покриття. Можливість одержання якісних діелектричних шарів у широкому інтервалі товщини (1–150 мкм) у поєднанні з термо- та радіаційною стійкістю оксиду алюмінію обумовлює його широке застосування в мікроелектроніці. Так, пористий оксид алюмінію використовують як підкладки та ізолюючі елементи конструкцій електронних приладів, зокрема міжелементну та міжрівневу ізоляцію для багаторівневих плат гібридних напівпровідникових мікросхем. Оптичні властивості плівок пористого оксиду алюмінію викликають інтерес із точки зору фотолюмінесценції. На його базі розробляють сенсори температури, вологи, тиску та магнітних полів, а також технологія матричних автоемісійних катодів. Крім того, плівки

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

пористого оксиду алюмінію знаходять все ширше застосування для формування нанорозмірних структур. Завдяки наявності регулярного масиву пор може бути реалізована так звана “природна літографія”, в якій пори виступають як маски. Наразі проводяться дослідження з використання структурованих пор оксиду алюмінію для отримання нанорозмірних ниток, точкових та стовпчикових структур.

Структура пористого оксиду алюмінію являє собою сукупність гексагональних комірок, кожна з яких містить у центрі пору (рис.3.20).

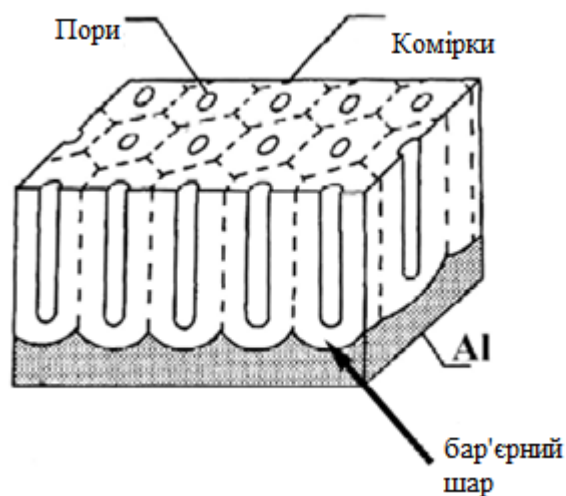


Рис. 3.20. Структура пористого оксиду алюмінію

Механізм утворення пористої структури такий, що пора завжди відділена від початкового шару алюмінію бар'єрною окисною плівкою. Будову пористого оксиду алюмінію можна охарактеризувати наступними геометричними параметрами:

1. розмір оксидної комірки (період пористої структури), який являє собою діаметр кола, вписаного в шестикутну проекцію комірки;
2. діаметр пори;
3. товщина бар'єрного шару;
4. товщина пористого шару.

Технологія отримання пористого оксиду алюмінію відома давно. Однак дослідники постійно удосконалюють методи синтезу цього матеріалу з метою одержання оксиду алюмінію з підвищеним ступенем впорядкування структури. Відомо три основні методи синтезу пористого

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

оксиду алюмінію: наноімпринтинг, зондова технологія та анодування.

Метод наноімпринтингу полягає в створенні на поверхні алюмінію відбитку з використанням матриці, що літографічно виготовляється на основі SiC, та наступному анодуванні алюмінію. При цьому керування періодом наноструктури в матеріалі здійснюється шляхом вибору періоду рисунку матриці. Цим методом був синтезований пористий оксид алюмінію з ідеально впорядкованим масивом пор діаметром 100, 150 та 200 нм.

Нанорельєф можна створити штучно за допомогою скануючого зондового мікроскопу (СЗМ). У цьому методі зонд СЗМ формує в алюмінії масив впорядковано розташованих нанорозмірних ямок, після чого здійснюється анодне окислення поверхні. Пористий оксид алюмінію, синтезований зазначеним методом, містить ідеально впорядкований масив пор діаметром від 100 до 400 нм.

Слід зауважити, що перераховані вище методи є досить складними та прецизійними. Одним із порівняно простих методів синтезу пористого оксиду алюмінію є анодування товстих підкладок алюмінію. Цей метод ґрунтується на попередньому вирощуванні проміжного пористого оксиду товщиною 100 мкм, який згодом селективно видаляється, та наступному анодуванні з метою отримати оксид із високим ступенем впорядкування. Вирощування проміжного пористого шару є необхідним, оскільки зі зростанням товщини оксиду, що росте, випадкове розташування пор перетворюється у впорядковану структуру. Після селективного видалення проміжного шару поверхня алюмінію наслідуює впорядкований рельєф оксиду алюмінію, що сприяє при наступному анодуванні росту високо впорядкованого пористого матеріалу. Зміна технологічних умов одержання плівки дозволяє отримувати системи перпендикулярних до її поверхні комірок з розмірами від 20 до 1000 нм та розмірами пор всередині комірок від 6 до 300 нм.

Зупинимось на цьому методі синтезу пористого оксиду алюмінію більш детально. Пористий оксид формується в результаті електрохімічного анодного окислення (анодування) алюмінію у водних розчинах кислот, що помірно розчиняють  $Al_2O_3$  (сірчана, щавелева, фосфорна, хромова кислоти тощо). Процес здійснюється в посудині з електролітом, в якій розмішують анод (алюміній) та катод (інертний провідний матеріал, зазвичай, платина). Обидва електроди підключають

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

до керованого джерела живлення, причому анод до додатного, а катод до негативного полюсу джерела. У результаті на аноді росте шар пористого оксиду алюмінію. Технологічна установка містить також електрозмішувач для перемішування електроліту та систему охолодження у вигляді комбінації елемента Пельтьє та водяного охолодження.

Розглянемо механізм синтезу пористого оксиду алюмінію. Якісно цей процес формування пористих наноструктур наведено на рис.3.21. На початку анодування на поверхні алюмінію утворюється бар'єрний шар, що являє собою суцільну плівку з непровідного оксиду алюмінію (рис.3.21, а). Електричне поле локалізується на неоднорідностях поверхні бар'єрного шару (рис.3.21, б), що призводить до його селективного розчинення. При цьому, що більшою є неоднорідність на поверхні, то інтенсивніше буде розчинятися оксид у цьому місці. Отже, ріст пор відбувається на ділянках найбільшої неоднорідності поверхні (рис.3.21, в). Між сусідніми порами в процесі росту має місце конкуренція, яка з часом призводить до впорядкування росту пор (рис.3.21, г).

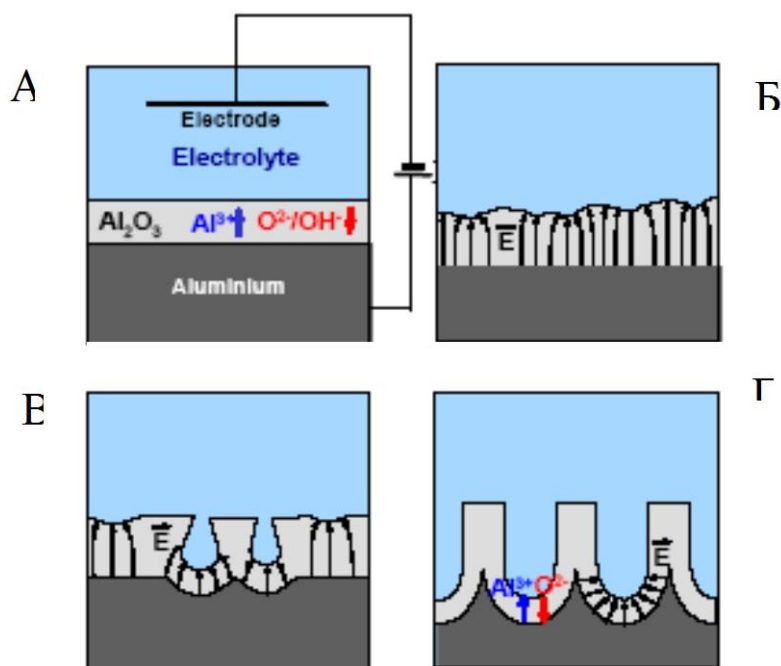
При електрохімічному травленні алюмінію оксид алюмінію утворюється на аноді у відповідності з реакцією:  $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ . При цьому на катоді виділяється водень:  $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{H}_2$ . Рівняння Нернста для цієї реакції має вигляд:

$$E = E_0 - \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \right), \quad (3.5)$$

де  $E$  – потенціал електроду,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $z$  – зарядове число електроду,  $F$  – постійна Фарадея,  $[\text{red}]$  – концентрація відновника,  $[\text{ox}]$  – концентрація окисника,  $E_0$  – стандартний електродний потенціал, який описується рівнянням типу:

$$E = -1.550 - 0.0591 \text{pH} . \quad (3.6)$$

Вираз (3.6) показує, що реакція на аноді (Al) термодинамічно залежить від значення рН, яке визначається електролітом та температурою.



*Рис. 3.21. Процес утворення двовимірних наноструктур пористого оксиду алюмінію*

Таким чином, на геометричні параметри пористого оксиду алюмінію найбільший вплив здійснює склад електроліту та режим анодування. Так, товщина пористої оксидної плівки є функцією густини струму та часу анодування у відповідності із законом Фарадея. Коефіцієнтом пропорційності в цій залежності слугує коефіцієнт об'ємного росту плівок оксиду алюмінію – відношення товщини утвореного шару оксиду алюмінію до товщини алюмінію, витраченого на утворення оксиду. В залежності від режиму анодування коефіцієнт об'ємного росту плівок оксиду алюмінію може змінюватись від 0,8 до 1,7.

У процесі росту пористого оксиду алюмінію встановлюються певні геометричні співвідношення. Так, діаметр пори дорівнює, як правило, товщині стінки комірки, а товщина бар'єрного шару завжди більша, ніж товщина стінки.

Розглянемо вплив технологічних параметрів на розміри комірки, пори та бар'єрного шару. Так, експериментально встановлено, що товщина бар'єрного шару прямо пропорційна напрузі анодування.

Розглянемо вплив технологічних параметрів на коефіцієнт об'ємного росту плівок пористого оксиду алюмінію. Зокрема встановлено, що

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

зростання густини струму анодування та зменшення температури електроліту призводить до збільшення коефіцієнту об'ємного росту плівок пористого оксиду алюмінію. Для процесу, що встановився, за умови постійної величини густини струму анодування структурні властивості пористого матеріалу визначаються напругою анодування. Як видно з рис. 3.22, залежність коефіцієнту об'ємного росту плівок пористого оксиду алюмінію від напруги анодування має лінійний характер, що описується рівнянням  $k=1,07+0,0077U$ .

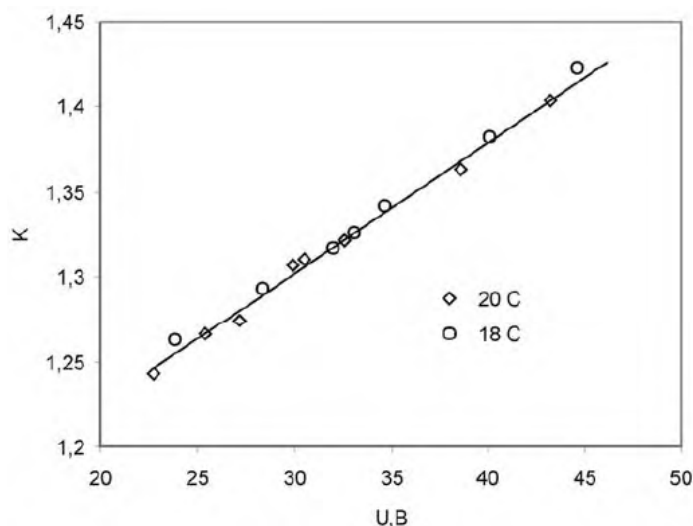


Рис. 3.22. Залежність коефіцієнту об'ємного росту від напруги анодування на ділянці стаціонарного росту анодного оксиду алюмінію (температура електроліту 18 та 20°C)

Діаметр пори залежить від режимів анодування більш складним чином згідно емпіричної залежності:

$$nD_p^2 = 2,6413 \cdot 10^{-17} j^{-0,3189} T^{6,6632} \quad (3.7)$$

де  $n$  – кількість пор на  $\text{см}^2$ ,  $D_p$  – діаметр пори (нм),  $j$  – густина струму ( $\text{мА}/\text{см}^2$ ),  $T$  – температура електроліту (К). Кількість пор на одиниці площі залежить від густини струму анодування:

$$n = n_0 \cdot j^\alpha \quad (3.8)$$

де  $n_0$  складає  $5,79 \cdot 10^9$ ,  $112 \cdot 10^9$  та  $176 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , а  $\alpha$  становить 0,68, 0,72 та 0,335 для електролітів на основі ортофосфорної, щавлевої та сірчаної кислоти відповідно.

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

Напруга анодування є одним з найважливіших параметрів, що впливає на впорядкованість наноструктур. Відстань між порами є пропорційною прикладеній напрузі з коефіцієнтом пропорційності  $2.5 \leq k \text{ (nm / V)} \leq 2.8$ . Так само товщина бар'єрного шару може бути визначена як половина відстані між порами.

Тип і концентрацію електроліту для даної напруги необхідно підбирати для того, щоб отримати ріст впорядкованих наноструктур. Травлення алюмінію в сірчаній кислоті проводиться за низької напруги (~40V), в щавлевій кислоті за середньої напруги (30~120 V) та в фосфорній кислоті за високої напруги (80~200). Це обмеження викликане електропровідністю і значенням рН електроліту. Наприклад, якщо проводити травлення алюмінію в сірчаній кислоті за високої напруги, то відбудеться пробій оксидної плівки зразка, оскільки електропровідність сірчаної кислоти висока. Значення рН електроліту визначає діаметр пор. Що менше рН, то меншим буде діаметр пор.

Під час анодування температура повинна бути менше кімнатної, щоб уникнути розчинення оксиду, що формується, кислотним електролітом. Наприклад, травлення в щавлевій кислоті за напруги 40V краще проводити за температури +5~18°C, а в разі фосфорної кислоти і напруги 195 V температура повинна знаходитися в межах 0~2°C. Ще однією причиною для підтримання мінімально можливої температури є необхідність уникнути локального нагрівання дна пори під час процесу анодування. Локальний нагрів призводить до виникнення негомogeneous електричного поля, яке, в свою чергу, призводить до локального пробоя оксидної плівки. За дуже низької температури електроліт може замерзнути, так само в цьому режимі сповільнюється формування пор.

У залежності від умов реакції, зокрема, типу електроліту, температури, електродного потенціалу можуть бути отримані два типи анодних плівок. Бар'єрний тип плівок може формуватися в повністю нерозчинних електролітах ( $5 < \text{pH} < 7$ ), таких як борна кислота, борат амонію і тетраборат амонію в етиленгліколі. Пористий тип плівок може бути отриманий в малорозчинних електролітах, таких як сірчана, фосфорна і щавелева кислоти. Обидва типи плівок: і бар'єрний, і пористий складаються з внутрішнього шару, який являє собою чистий алюміній, і зовнішнього шару, що містить крім алюмінію комбіновані аніони. Практично внутрішній шар оксиду є суміжним із поверхнею



### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

металу, а зовнішній шар є суміжним з поверхнею електроліту.

Товщина плівки оксиду алюмінію бар'єрного типу визначається, в основному, прикладеною напругою. Максимально досяжна товщина для плівок бар'єрного типу з оксиду алюмінію, із напругою пробою в діапазоні 500 ~ 700V і дорівнює близько 1 мкм. За більшої напруги відбувається діелектричний пробій плівки.

З іншого боку, оскільки товщина пористого оксиду алюмінію залежить від часу, то внаслідок цього можуть бути отримані більш товсті пористі плівки. Час анодування, щільність струму і тип електроліту є важливими параметрами у визначенні товщини пористого оксиду алюмінію. За підвищення температури відповідна густина струму також збільшується. Але це не означає, що вища густина струму збільшує товщину плівки. Якщо температура настільки висока, що швидкість розчинення більша, ніж швидкість утворення оксиду, то плівка може зникнути. Фактично це призведе до електрохімічної поліровки алюмінію.

Дослідження кінетики анодування проводять в гальваностатичному або потенціостатичному режимі. На рис. 3.23 наведено типові часові залежності напруги і температури зони реакції в гальваностатичному (а), а також густини електричного струму і температури зони реакції в потенціостатичному (б) режимах. Пунктирною лінією показана часова залежність температури зони реакції від часу анодування.

Як видно з рис. 3.23, упродовж усього процесу анодування спостерігається неперервна зміна напруги та густини струму з ростом температури в зоні реакції, що обумовлено збільшенням хімічної активності електроліту з підвищенням температури і, як наслідок, розчиненням під час анодування стінок матриці оксиду алюмінію. Для попередження цього явища запропоновано метод термічної стабілізації зони електрохімічної реакції процесу. Однак і в цьому випадку спостерігається зміна напруги та густини струму (рис. 3.24), що пов'язано з неперервним збільшенням товщини діелектричного шару оксиду алюмінію і відсутністю процесу розчинення його стінок. В обох випадках спостережувані зміни параметрів процесу анодування призводять до неперервної зміни періоду структури і розмірів пор оксиду алюмінію, що викликає розвпорядкування його структури. Тому було розроблено нову методику синтезу пористого оксиду алюмінію, яка ґрунтується на динамічній зміні температури в зоні реакції з плином часу. В такому

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

режимі було отримано пористі структури із найвищим ступенем впорядкованості.

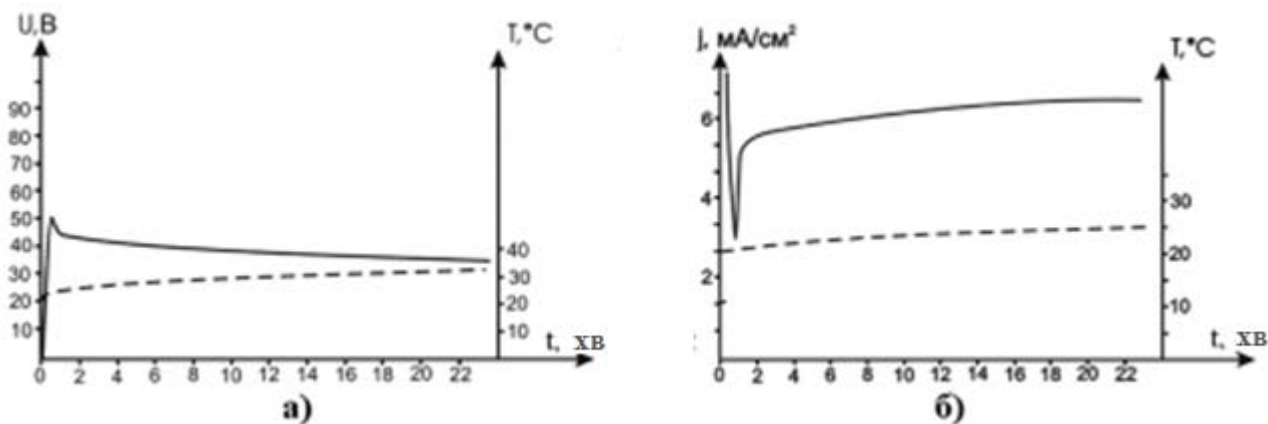


Рис.3.23. Залежності напруги (а) та густини струму (б) від часу анодування алюмінію в електроліті на основі щавлевої кислоти при  $j=10 \text{ mA/cm}^2$  та  $U=40 \text{ В}$  відповідно

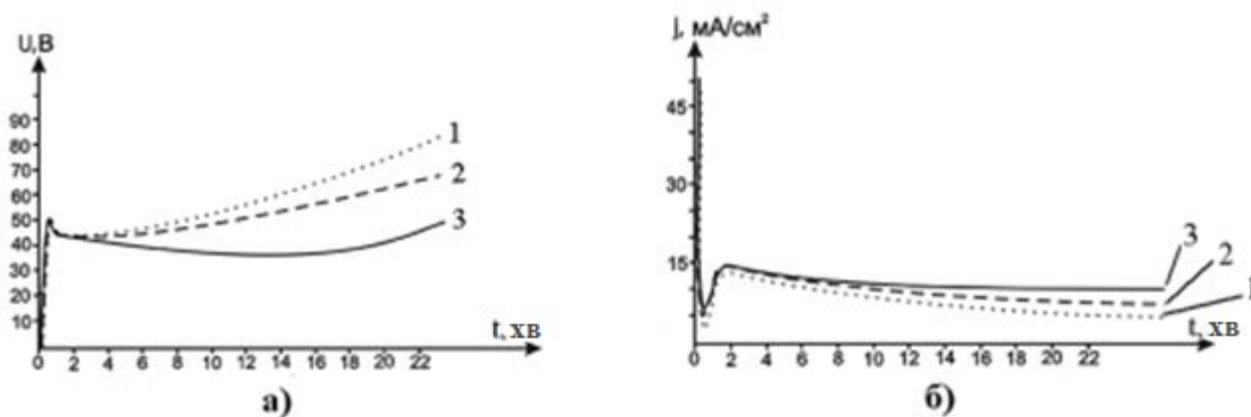


Рис.3.24. Залежності напруги (а) та густини струму (б) від часу анодування алюмінію в електроліті на основі щавлевої кислоти при  $j=10 \text{ mA/cm}^2$  та  $U=40 \text{ В}$  відповідно при  $T=5^\circ C$  (1),  $16^\circ C$  (2),  $22^\circ C$  (3)

Чутливий елемент сенсора виготовлено з досить тонкого пористого оксиду алюмінію, покритого зверху золотою плівкою. Досліджуваний газ, що містить молекули води, проникає в пористий шар та змінює ємність конденсатора, утвореного пористою золотою мембраною та алюмінієм як обгортками конденсатора та пористим оксидом алюмінію як діелектриком.

На відміну від більшості сенсорів, які ґрунтуються на тому самому

## Розділ 3. Пористі наноматеріали

принципі, чутливий елемент має рівномірну пористу структуру, за рахунок чого характеризується більшою стійкістю до зовнішніх впливів та більш стабільними в часі властивостями. Оскільки товщина плівки в цьому класі сенсорів є досить тонкою, зміна ємності відбувається по кривій з найбільшим питомим збільшенням ємності. Така будова чутливого елемента дозволяє значно покращити деякі важливі характеристики: чутливість, повторюваність та час відгуку.

Прикладом промислового застосування пористого оксиду алюмінію є сенсор вологості, розроблений американською фірмою "Xentaur" (рис.3.25).

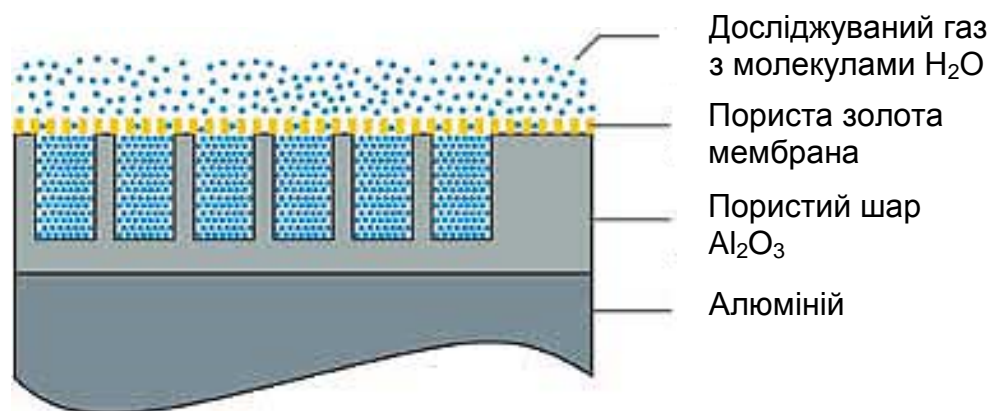


Рис. 3.25. Сенсор вологості на основі пористого оксиду алюмінію Xentaur (США)

Досить перспективним напрямком практичного застосування пористого оксиду алюмінію є використання процесу заповнення пор провідними, напівпровідниковими та магнітними матеріалами. Заповнення пор здійснюють за допомогою вакуумного або електрохімічного осадження металів. Такі наноструктури використовують для розробки нових та вдосконалення добре відомих електронних приладів – носіїв надщільного магнітного запису, вакуумних приладів з автоемісійними емітерами, світловипромінювальних діодів, поляризаторів для оптоелектроніки, дисплеїв з польовою емісією тощо.

### 3.3. ІНШІ ПОРИСТІ НАНОМАТЕРІАЛИ. АЕРОГЕЛІ

Аерогель (від лат. aer – повітря та gelatus – заморожений) – це новий клас матеріалів, що являє собою гель, у якому рідина повністю замінена газоподібною фазою. Тому аерогель часто називають "замороженим димом",

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

що узгоджується із зовнішнім виглядом цього матеріалу (рис. 3.26).

Завдяки своїм унікальним властивостям аерогелі занесені до книги рекордів Гіннеса. Ці матеріали характеризуються рекордно низькою густиною, що лише в півтора рази перевищує густину повітря, а також низькою інших унікальних властивостей – підвищеною твердістю, прозорістю та жаростійкістю, наднизькою теплопровідністю тощо.



*Рис. 3.26. Блок аерогелю в руці*

Структура аерогелю являє собою деревовидне об'єднання в кластери наночастинок розміром 2–5 нм та пор розміром до 100 нм. Порожнини в цьому класі матеріалів становлять не менше 50%, а досить часто займають навіть 90–99 % об'єму. Були отримані аерогелі на базі оксидів кремнію, алюмінію, титану, заліза, міді, молібдену, олова, хрому та цирконію. На початку 1990-х років були отримані перші зразки аерогелю на основі вуглецю.

Винахідником аерогелю став американський хімік Стівен Кістлер, який вперше опублікував свої результати досліджень у 1931 році в журналі "Nature". С. Кістлер замінював рідину в гелі на метанол, а потім нагрівав гель під тиском до критичної температури метанолу (240°C). Внаслідок цього метанол виділявся з гелю, не зменшуючись в об'ємі, що відповідало "висиханню" гелю практично без стискання.

На сьогодні процес виробництва аерогелю є складним та трудомістким. Спочатку за допомогою хімічних реакцій гель полімеризується, в результаті отримується желеподібний продукт. Ця

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

стадія займає до кількох діб. Далі за допомогою спирту видаляється вода. Це досить важлива стадія всього процесу синтезу аерогелю, адже вона покликана повністю видалити воду. Наступним кроком є так зване "суперкритичне" висихання, яке реалізується в автоклаві за умови високого тиску та температури за участі скрапленого вуглекислого газу.

Завдяки своїм унікальним властивостям аерогелі можна застосовувати у багатьох галузях народного господарства: будівництві, електроніці, космічній галузі, хімії та медицині.

Досить великого поширення аерогелі можуть набути у будівництві в найближчому майбутньому. По-перше, аерогелі характеризуються дуже низькою теплопровідністю та високим коефіцієнтом поглинання інфрачервоного випромінювання. Так, кварцовий аерогель завдяки теплопровідності в 0,017 Вт/м·К, що менше, ніж теплопровідність повітря (0,024 Вт/м·К), застосовують у будівництві, як теплоізолюючий матеріал. Сантиметровий шар аерогелю здійснює таку ж ізоляцію, як 10-ти сантиметровий шар скловолокна. По-друге, є можливість надання виробу з аерогелю практично будь-якої форми без швів. По-третє, за малої маси спостерігається досить висока міцність виробів з аерогелю, адже він здатний витримувати навантаження, що в 2000 разів перевищує його власну вагу. Наприклад, невеликий блок аерогелю масою 2,38 г легко утримує цеглину масою в 2,5 кг.

Серед твердих матеріалів завдяки своїй пористій структурі аерогель характеризується низьким модулем Юнга та малою швидкістю поширення звуку у ньому, яка навіть нижча за швидкість звуку в газах. Це має велике значення при розробці ліній затримки звуку, звуконепрокичних та звуковідбивальних перегородок тощо. При цьому величину акустичного імпедансу аерогелю можна задавати шляхом зміни його густини.

Досить низькі діелектричні константи аерогелю дозволяють використовувати його як ізоляційний шар в багатошарових мікросхемах, що може значно підвищити їх швидкодію. Вуглецеві аерогелі характеризуються електропровідністю, які можна використовувати як електроди в конденсаторах. За рахунок дуже великої площі внутрішньої поверхні (до 800 м<sup>2</sup>/г) вуглецеві аерогелі знайшли застосування у виробництві суперконденсаторів ємністю в тисячі фарад. На сьогодні досягнуті наступні показники таких приладів: 10<sup>4</sup> Ф/г та 77 Ф/см<sup>3</sup>. Крім того, вуглецеві аерогелі відбивають всього 0,3% випромінювання в діапазоні

### Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

довжин хвиль від 0,25 до 14,3 мкм, що робить їх ефективними поглиначами сонячного світла. Отже, аерогелі мають широкий спектр застосувань в електроніці – від мікросхем до сонячних елементів.

Глиноземні аерогелі на основі оксидів алюмінію з добавками інших металів використовують як каталізатори в хімії. Крім того, на основі алюмооксидних аерогелів з добавками гадолінію та тербію в НАСА розроблено детектор високошвидкісних зіткнень: в місці зіткнення частинки з поверхнею має місце флюоресценція, інтенсивність якої залежить від швидкості зіткнення.

Окрім численних технічних застосувань, аерогель відомий перш за все використанням його в проекті "Стардаст" (НАСА, США) як матеріал для пасток космічного пилу. Дійсно, однією з найвідоміших галузей застосування аерогелю є реєстрація космічного пилу та дрібних частинок з великими швидкостями різного походження. Відомо, що при зіткненні частинки зі щільною твердою речовиною вона розплавляється або випаровується. Аерогель забезпечує поступове зниження швидкості частинок, а також завдяки своїй прозорості дає можливість спостерігати їх треки.

Загалом завдяки великій сумарній площі пор аерогель можна використовувати для виготовлення фільтрів різного призначення. Так, дослідники з США ведуть роботи з виявлення за допомогою аерогелів шкідливих мікроорганізмів у повітрі. Потрапляючи до пор аерогелю, бактерії певного виду втрачають там свою рухливість. За взаємодії з ними мікроорганізмів, що містяться у повітрі, утворюється сцинтилююча речовина, світло якої реєструється фотодетектором.

Оскільки показник заломлення аерогелів має проміжне значення між показником заломлення газоподібних та рідких речовин, то їх використовують як радіатори в черенковських детекторах заряджених частинок.

Більше того, аерогелі на базі оксиду заліза з алюмінієвими наночастинками можуть бути використані для виготовлення вибухівки.

Не зважаючи на те, що цей клас матеріалів був відкритий порівняно давно, масового використання аерогелі поки не набули, що обумовлено складною технологією виготовлення та порівняно високою вартістю. Однак зазначений матеріал не є лише теоретичним об'єктом дослідження і починаючи з 2006 року перші промислові зразки аерогелю вже є у

## **Розділ 3. Пористі наноматеріали**

---

продажу. В залежності від форми та розміру зразка, вартість складає від 25 \$ для окремих фрагментів і до 125 \$ для шматочка, що вміщується на долоні.

### **ПІДСУМКИ**

#### **Необхідно зрозуміти, що:**

1. Джерелом унікальних властивостей пористого кремнію є наявність дуже розвиненої мережі пор.
2. В пор-Si утворюються дві системи пор: “магістральні” пори мікрометрової ширини, що йдуть вглиб підкладки, та значно коротші “нанопори”, що відгалужуються від великих пор.
3. Розвинена внутрішня поверхня, а також велика концентрація обірваних зв’язків забезпечують гетеруючі властивості у пористого матеріалу.
4. Процес дифузії фосфору та бору через шари пористого кремнію проходить швидше та за менш високих температур, аніж крізь шари монокристалічного кремнію.
5. Причиною підвищеної радіаційної стійкості ПК є його досить розвинена поверхнева площа та “колективний” прийом енергії.
6. Явище розширення забороненої зони пористого кремнію обумовлене квантово-розмірним ефектом.
7. У плівках пор-Si спостерігається фотолюмінісценція за кімнатної температури.
8. Застосування шарів пористого кремнію в сонячних елементах дає можливість замінити три технологічні операції: текстурування, пасивацію та нанесення антивідбивального покриття.

#### **Треба вміти:**

1. Обирати метод для отримання пористого кремнію згідно з наявними технологічними умовами та обмеженнями.
2. На підставі хімічних факторів вибирати серед напівпровідникових матеріалів такі, які могли б бути пористими.

## Розділ 3. Пористі наноматеріали

---

3. Записати в іонній формі реакції по утворенню пористого кремнію.

**Слід запам'ятати, що:**

1. Технологічні методи отримання пористого кремнію.
2. Механізми росту пористого шару на підкладці монокристалічного кремнію.
3. Основні параметри кремнієвого пористого матеріалу.
4. Класифікацію пористого матеріалу з точки зору його електричних властивостей.
5. Процес формування ПК на текстурованій підкладці.
6. Залежність фоточутливості від величини пористості матеріалу.
7. Області застосування пористого кремнію.

***Контрольні питання і завдання***

1. Якими технологічними методами можна отримати пористий кремній?
2. В чому полягає механізм утворення пористого шару в кремнії?
3. Що таке реакція диспропорціонування?
4. Якими перевагами характеризується пористий кремній, утворений методом хімічного травлення?
5. Які існують методи вимірювання пористості матеріалу?
6. Чим обумовлені покращені гетеруючі властивості пористого кремнію?
7. Яким чином в пористому кремнію утворюються області збіднення носіями заряду?
8. Як час травлення впливає на інтенсивність фотолюмінесценції в ПК?
9. Який зв'язок існує між величиною пористості матеріалу та коефіцієнтом відбивання світла від його поверхні?
10. Які переваги застосування пористого кремнію в фотоелектричних перетворювачах?



## **II. НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

## РОЗДІЛ 4

# МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ

## 4.1. ОГЛЯД МЕТОДІВ АНАЛІЗУ НАНОСТРУКТУР ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ

Отримання наноструктур, низькорозмірних систем і нових наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями, призначених для застосування в сучасній електроніці, зажадало розробку нових та удосконалення діючих діагностичних методів.

При цьому особливу увагу приділяють створенню і застосуванню взаємодоповнюючих методів практичної діагностики та характеристики наноструктур із високою роздільною здатністю, що забезпечують отримання найбільш повної інформації про основні фізичні, фізико-хімічні та геометричні параметри наноструктур і процеси, що в них відбуваються.

Основними завданнями мікроструктурного аналізу є визначення морфології (топологічний устрій, розміри і форми зерен, пор, окремих фаз), хімічного складу окремих фаз, зерен, структурних утворень, атомно-молекулярної структури (кристалографічний порядок в кожній фазі, тобто тип решітки, її параметри, орієнтація, спектр структурних дефектів тощо).

Більшість методів дослідження мікроструктури відносять до *активних*, тобто в них використовують інформацію, отриману в результаті взаємодії зовнішнього випромінювання (електрони, фотони, іони, нейтрони) зі зразком. У *пасивних* методах реєструють і аналізують власне випромінювання матеріалу, яке виникає в результаті релаксації структури: акустичне, корпускулярне, електромагнітне (люмінесценція, інфрачервоне випромінювання).

Методи нанодіагностики повинні бути за можливості неруйнівними і надавати інформацію не тільки про структурні властивості нанооб'єктів, а й про їхні електронні властивості з атомною роздільною здатністю.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

Для розробки нанотехнологій вирішальною є також можливість контролювати атомні та електронні процеси *in situ* з високою роздільною здатністю за часом, в ідеалі менше періоду атомних коливань (до  $10^{-13}$ с і менше). Необхідною є також діагностика електронних, оптичних, магнітних, механічних та інших властивостей нанооб'єктів на "наноскопічному" рівні. Неможливість повного задоволення цих вимог призводить до використання комплексу методів діагностики нанооб'єктів, серед яких необхідно виділити такі основні групи методів:

- *мікроскопічні методи* візуалізації;
- *дифракційні методи* структурного аналізу;
- *спектроскопію*.

При цьому **мікроскопічні** методи включають *оптичну* (звичайну, конфокальну, ближнього поля), *електронну* (що просвічує і растрову, скануючу), *рентгенівську*, *скануючу зондову* мікроскопію.

До **дифракційних** належать методи, засновані переважно на дифракції *рентгенівських* променів і дифракції *електронів*.

До групи **спектроскопічних** методів відносять *інфрачервону*, *раманівську*, *флуоресцентну* і *люмінесцентну*, *фотоемісійні* (фотоелектронна, оже-спектроскопія тощо), *магнітну* (ЕПР – електронний парамагнітний резонанс, ЯМР – ядерний магнітний резонанс) спектроскопії та *мас-спектрометрії*.

Кожний із вказаних методів також має різновиди. Наприклад, методи скануючої зондової мікроскопії (СЗМ) включають такі різновиди, що базуються на різних фізичних явищах, як СТМ – скануюча тунельна мікроскопія, АСМ – атомна силова мікроскопія, МСМ – магніто-силова мікроскопія, ЕСМ – електросилова мікроскопія, СОМБП – скануюча оптична мікроскопія ближнього поля, та інші.

Дуже часто різні методи можуть бути об'єднаними у одному діагностичному пристрої. Наприклад, електронні скануючі мікроскопи часто мають додаткове обладнання для спектроскопії вторинних випромінювань. Для контролю технологічних процесів у реальному часі технологічне обладнання також може бути оснащене діагностичними приладами. Так, неможливо уявити сучасну

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

установку молекулярно-променевої епітаксії без вбудованої електронної гармати та екрану для контролю нанесених шарів методом дифракції відбитих електронів (RHEED – Reflection High-Energy Electron Diffraction).

Нижче буде розглянуто найбільш уживані методи діагностики наноматеріалів та наноструктур.

### 4.2. ЕЛЕКТРОННІ ТА ІОННІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ

#### *Класифікація та огляд електронних та іонних методів аналізу матеріалів*

Класифікація електронних та іонних методів аналізу за принципом дії наведена в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Принцип дії основних електронних та іонних аналітичних методів

№ з/п	Частки, що падають	Продукти взаємодії	Аналітичний метод
1	М'які рентгенівські кванти	Фотоелектрони	XPS/ESCA – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЭС)
2	Електрони 2–10 кеВ	Зворотньо розсіяні електрони	LEED – дифракція низькоенергетичних електронів
3		Вторинні електрони	AES – електронна оже-спектроскопія
4		Рентгенівське випромінювання	ЕМ – електронний

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

			мікрозонд
5	Електрони 0,01–2 MeV	Електрони, що пройшли	TEM/STEM – просвітчаста /скануюча електронна мікроскопія
6		Електрони, що відбилися	RHEED – дифракція відбитих високоенергетичних електронів
7	Іони 0,5-50 кeV	Зворотньо розсіяні іони	LEISS – низькоенергетичне розсіювання іонів
8		Розпилені атоми та іони	SIMS – вторинна іонна мас-спектроскопія (іонний зонд)
9		Фотони, що емітовані розпиленими збудженими частками	Спектроскопія світлового випромінювання збудженого розпиленими частками (атомами або іонами)
10	Іони 0,1–5 MeV	Зворотньо розсіяні іони	RBS – Резерфордівське зворотнє розсіяння іонів
11		Вторинні електрони	AIS – іонна оже-спектроскопія
12		Рентгенівське випромінювання	PIXE – іонно-індуковане рентгенівське випромінювання
13		Продукти ядерних реакцій	NRA – аналіз із використанням ядерних реакцій

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

Розглянемо використання низько- і високоенергетичних електронів та іонів, рентгенівського випромінювання, фотоелектронної спектроскопії (ФЕС), відомої як XPS (*X-Ray Electron Spectroscopy*) або ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

Методи з низькоенергетичними частками спрямовано на вивчення поверхонь зразків зазвичай на глибині кількох нанометрів, тобто близько 10 атомних моношарів. Високоенергетичні частинки проникають глибше в зразок і характеризують його відповідно до глибини в кілька мкм. У комбінації з пошаровим іонним травленням всі методи використовують для отримання профілів за глибиною зразка. Але іонне травлення накладає певні обмеження у зв'язку зі складним характером розпилення. Наприклад, результати аналізу можуть бути змінені ефектами селективного розпилення, залежністю розпилення від кристалографічних осей, нерівномірністю дна при поглибленні кратера, що розпорошується. Це поглиблення породжене розподілом іонів у пучку, що посилює зміну нахилу поверхні дна кратера. Роздільна здатність за глибиною подібного профільного аналізу не перевищує зазвичай 5% від загальної глибини кратера травлення. Чутливість методів із низькоенергетичними частками є високою. Вона досягає  $10^{-6}$  моношарів для мас-спектрометрії вторинних іонів (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry) і характеризується високою поперечною чутливістю – до 1 мкм для динамічної SIMS, оже-спектроскопії AES (*Auger Electron Spectroscopy*) і спектроскопії низько-енергетичних розсіяних іонів LEISS (*Low-Energy Ion-Scattering Spectroscopy*).

Однак названі методи аналізу не дають можливості для абсолютних кількісних досліджень. Вони якісні, і отриманий сигнал піддається впливу різних ефектів, викликаних проходженням продуктів взаємодії через поверхневі шари досліджених зразків. За допомогою еталонів та комп'ютерної обробки сигналу дані, отримані SIMS, стають кількісними з діапазоном використання до одного порядку і з точністю до 5% при використанні методу AES.

При використанні RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) і PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) дані є кількісними без використання еталонів, причому

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

аналіз неруйнівний, а завдяки високій енергії іонного пучка дослідження може бути проведено навіть у повітряній атмосфері.

Аналітичні методи, які використовують прискорені електрони, як правило, є неруйнівними. Просвітчаста та скануюча електронні мікроскопії TEM / STEM (*Transmission Electron Microscopy/Scanning Transmission Electron Microscopy*) вимагають тонких, штучно витончених зразків або зняття реплік з їхньої поверхні. Аналіз результатів необхідно проводити з урахуванням використаних значень енергій і доз. Полімерні зразки, наприклад, можуть бути модифіковані під час аналізу (RBS або NRA), якщо при цьому не будуть обрані достатньо малі дози опромінення.

### **Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія**

**Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія** (РФЕС, XPS або ESCA) використовує енергетичний і кутовий аналіз емісійних фотоелектронів. Метод РФЕС використовує м'яке рентгенівське випромінювання (200–2000 eV) для опромінення досліджуваних зразків. Цей метод застосовують для кількісного визначення атомного складу та отримання кількісної інформації для деталізації хімічного стану компонентів. Метод може бути використаний для різноманітних матеріалів, включаючи діелектрики (папір, пластмаси, скло, оксиди).

РФЕС-аналіз ґрунтується на досить простому процесі, за якого поглинання фотона з енергією  $h\nu$  у поверхневому шарі електроном з енергією зв'язку  $E_b$  супроводжується виходом електрона з твердого тіла з кінетичною енергією:

$$E_{\text{кін}} = h\nu - E_b.$$

Таким чином, енергетичний розподіл фотоелектронів має відображати розподіл електронних станів поверхні твердого тіла. Розподіл за енергією фотоелектронів, які покидають поверхню, визначається за допомогою різних електростатичних аналізаторів.

Досліджуваний об'єм досягає глибини 5–7 нм. Якщо вимірювання поєднуються з розпиленням, РФЕС може

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

характеризувати концентрацію компонентів за глибиною. Метод дозволяє визначити хімічний стан елемента, який досліджують. Наприклад, РФЕС розрізняє сульфатну і сульфідну форми сірки. Зразок опромінюється нормально падаючим монохроматичним рентгенівським випромінюванням (лінія від характеристичного спектра опромінюваної електронами мішені в рентгенівському джерелі), а фотоелектрони, що зароджуються на глибині  $z$  і енергія яких характеризує елемент, в якому вони генеруються, йдуть зі зразка і розподілені за косінусоїдальним законом. При цьому кутова фотоелектронна інтенсивність  $I(\beta)$  надається виразом:

$$I(\beta) = \int_0^{\infty} I_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \beta}\right) dz = I_0 \cdot \lambda \cdot \cos \beta, \quad (4.1)$$

де  $\lambda$  – глибина емісії фотоелектронів відповідної енергії;  $\beta$  – кут між напрямком руху фотоелектронів і нормаллю до поверхні зразка,  $I_0$  – нормуюча константа, що залежить від інтенсивності фотоелектронів, щільності атомів і перетину фотоіонізації; тут вісь  $z$  збігається з нормаллю до поверхні зразка.

Вимірюються значення кінетичної енергії (КЕ) емітованих фотоелектронів (точніше, число електронів як функція від їхньої кінетичної енергії). Для цієї мети застосовують аналізатор електронів за енергіями, і сигнал записують.

Схематичне зображення процесу показано на рис. 4.1.



## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

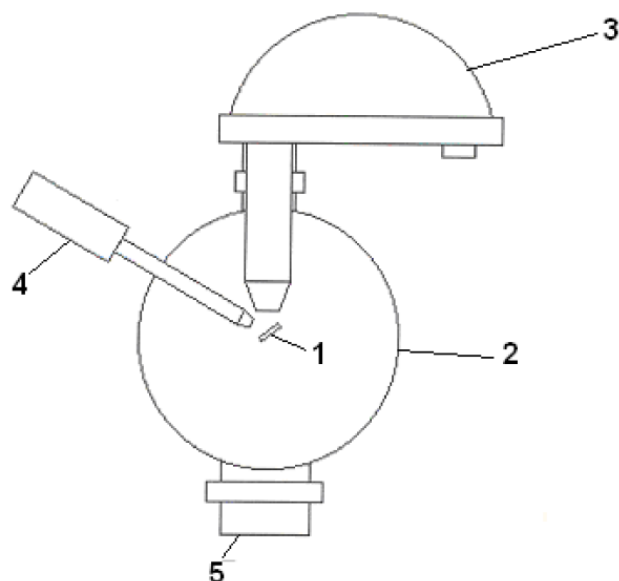


Рис. 4.1. Схема системи для РФЕС аналізу: 1 – аналізатор енергії електронів; 2 – надвисоковакуумна камера; 3 – зразок; 4 – вакуумна система; 5 – джерело рентгенівського випромінювання

Реальний РФЕС-спектр, отриманий зі зразка Pd, зображений на рис. 4.2. При цьому використана Mg K $\alpha$  лінія рентгенівського характеристичного спектра ( $h\nu = 1253,6$  eV). Головні піки спектра розташовані при кінетичних енергіях KE 330, 690, 720, 910 і 920 eV. Оскільки енергія радіації  $h\nu$  відома, то енергію зв'язку електрона BE до емісії можна відкласти на додатковій осі абсцис. Найбільш інтенсивний пік тут спостерігається при енергіях зв'язку BE = 335 eV (це емісія з 3d рівня Pd атомів). Решта значущих піків: 673 eV і 534/561 – відповідно з 3s і 3p рівнів; 88 eV і 54 eV відповідають 4s і 4p рівнями ; маленький пік при 4–10 eV – це валентна зона (4d, 5s).

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

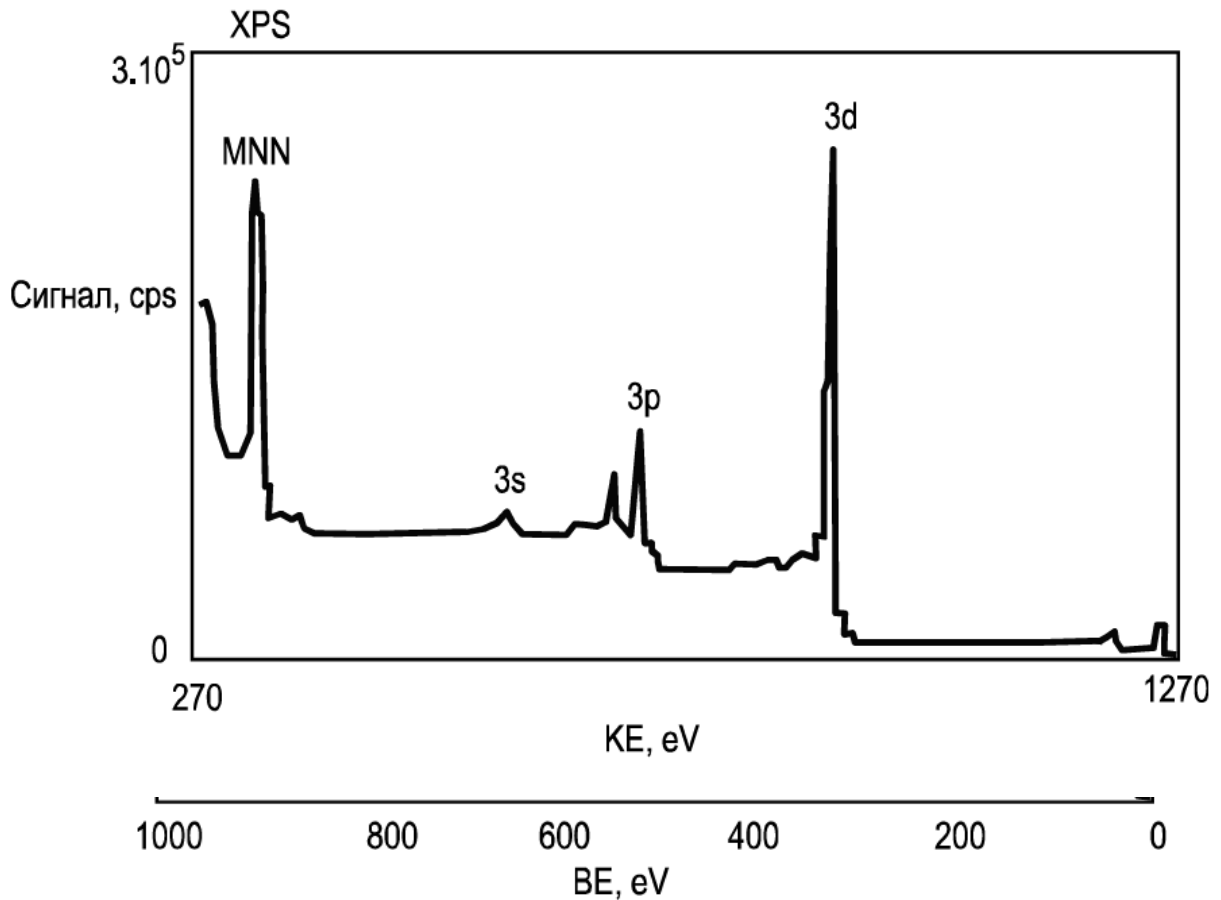


Рис. 4.2. РФЭС-спектр Pd, що записаний у залежності від кінетичної енергії емітованих фотоелектронів та від енергії зв'язку електронів з атомами

### Електронна Оже-спектроскопія

**Електронна Оже-спектроскопія** (ЕОС, англ. AES – *Auger Electron Spectroscopy*) – це метод з безліччю додатків для аналізу поверхонь і тонких плівок. Метод заснований на запису емісії оже-електронів. Збудження оже-електронів може здійснюватися прискореними іонами або рентгенівськими квантами, однак на практиці збудження забезпечується прискореними електронами. Падаючий пучок іонізує спочатку деякі атоми зразка. При генеруванні оже-електрона один електрон з більш високого рівня (рис. 4.4) спускається на вакантне місце на нижньому рівні атома зразка (у прикладі на рис. 4.3 – з L1 на K). Вакантне місце є результатом іонізації падаючими електронами, причому вивільнена

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

енергія передається іншому електрону. Одна частина цієї переданої енергії необхідна для подолання енергії зв'язку другого електрона, а решта – це кінетична енергія емітованого оже-електрона. Результат – подвійно іонізований атом (створюються дві вакансії – в  $L_1$  і  $L_{23}$ ). Оже-спектроскопія базується на вимірюванні кінетичної енергії емітованих електронів. Оскільки електрони неможливо розрізнити, а первинна іонізація не є визначальною для енергії оже-електрона, кожен елемент має оже-переходи які розрізняються, одні з більш слабкою інтенсивністю, інші з більш сильною. Кожен елемент у зразку впливає на характеристичний спектр з піків із різними кінетичними енергіями емітованих електронів (рис. 4.4). На цьому рисунку показано оже-спектр зразка з паладію. Генерування початкових вакансій виконано з 2,5 кеВ електронами. Головний пік паладію знаходиться між 220 і 340 еВ. Пік розташований на кривій розподілу вторинних і непружно відбитих електронів за енергіями.

Часто оже-спектр наводять у диференційній формі (рис. 4.5), що дозволяє досягти більш високої чутливості. Оже-спектроскопія з диференціюванням спектра, запропонованим у 1968 р., з методу для наукових досліджень стала методом для лабораторного та промислового аналізу.

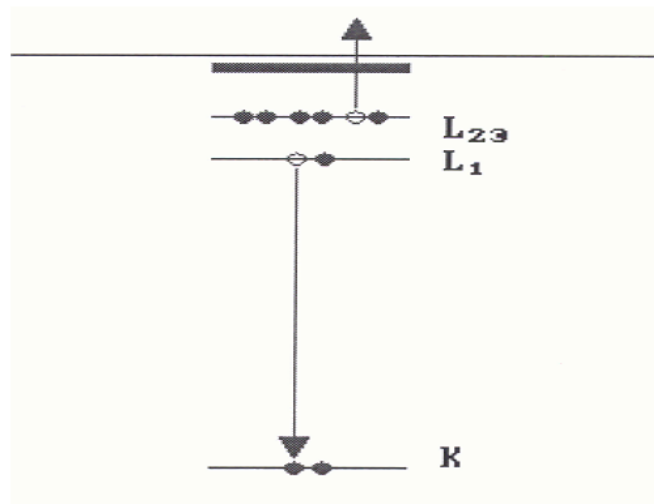


Рис. 4.3. Схема оже-емісії

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

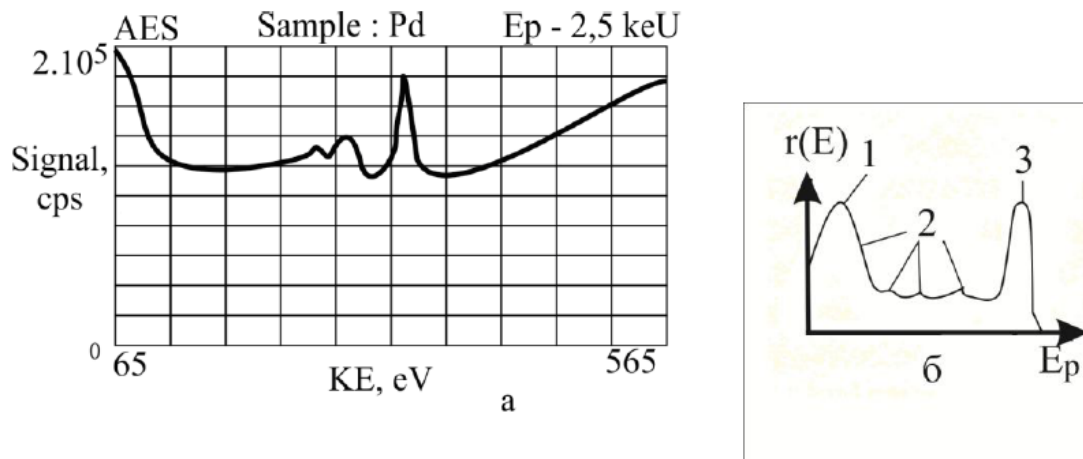


Рис. 4.4. Оже-електронний спектр зразка з Pd – а;  $Y(E)$  – б:  
1 – вторинні електрони; 2 – Оже піки; 3 – відбиті електрони

Оже-спектроскопія має чутливість до 0,1 від моношару для всіх елементів, крім H і He. Вона є методом для визначення чистоти досліджуваних зразків. За допомогою еталонів з відомим складом метод стає кількісним. Існують скануючі системи для двомірної оже-електронної спектроскопії, при якій збудження оже-електронів виконується опроміненням зразка сфокусованим пучком електронів. При цьому поперечна роздільна здатність досягає 1 мкм, і можна отримати двовимірну картину розподілу певного хімічного елемента по поверхні зразка. При використанні іонного травлення мішені за допомогою скануючої оже-спектроскопії можна здійснити тривимірний елементний аналіз.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

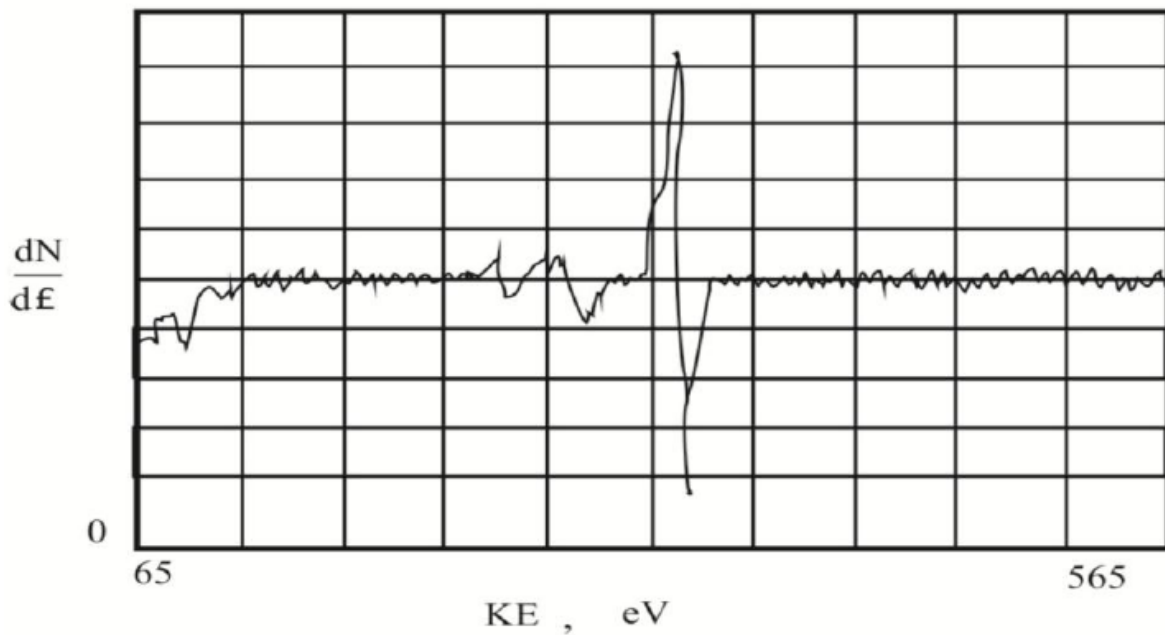


Рис. 4.5. Оже-спектр у диференційній формі

Чутливість методу AES, за достатньо великих струмів первинного електронного пучка ( $\approx 50$  мкА) і часі для реєстрації спектра упродовж кількох секунд, досягає  $10^{-3}$  моношару. Ефективність процесу оже-емісій –  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  оже-електронів на одному первинному електроні, тобто відносна чутливість при визначенні різних елементів менше одного порядку. Отримані дані є напівкількісними, а при використанні еталонів кількісний аналіз досягає точності до 5%. Роздільна здатність за глибиною складає кілька моношарів, оскільки максимальна глибина емісії оже-електронів з матеріалу зразка становить 1–2 нм. При профільному аналізі з іонним травленням через складність процесу розпорощення кратера роздільна здатність за глибиною дорівнює близько 5% від загальної глибини профілю. При використанні гостросфокусованого електронного пучка максимальна поперечна роздільна здатність становить до 10 нм за рахунок сильного зменшення чутливості через менший струм пучка.

Тому зазвичай працюють з електронними пучками діаметром близько 1 мкм і поперечною роздільною здатністю цього ж порядку. Радіаційні дефекти від електронів з енергією до 5 кеВ нехтовно малі, тому AES – неруйнівний метод аналізу. Оскільки для виникнення оже-електронів потрібні хоча б два енергетичних рівні і три

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

електрони, оже-аналіз водню і гелію є неможливим. Для інтерпретації складних спектрів через інтерференції доводиться використовувати додатковий аналіз іншими методами, наприклад, SIMS.

Для отримання кількісних даних використовують метод еталонів з подібним складом, але можливий і розрахунок чутливості. За припущення тривимірної однорідності хімічного складу струм оже-електронів від одного компонента мішені дорівнює

$$I_a = I_p T N_a \gamma_a \sigma_a \lambda (1 - R_b), \quad (4.2)$$

де  $I_p$  – первинний струм пучка електронів;  $T$  – пропускання аналізатора;  $N_a$  – атомна щільність елементу  $a$ ;  $\gamma_a$  – ймовірність цього оже-переходу в елементі  $a$ ;  $\sigma_a$  – перетин іонізації заданого рівня в елементі;  $\lambda$  – глибина емісії оже-електрона;  $R_b$  – коефіцієнт зворотного розсіювання первинних електронів пучка.

Отже, для розрахунку за виразом (4.2) є необхідним знання чисельних величин параметрів  $\gamma_a$ ,  $\sigma_a$ ,  $\lambda$ ,  $R_b$ . Оскільки це важко реалізувати, теоретичний розрахунок оже-спектрів практично неможливий.

При використанні еталонів оже-спектри досліджуваного зразка порівнюють зі спектрами еталонів, що містять елемент  $a$  з відомими концентраціями. Тоді шукана концентрація в досліджуваному зразку  $N_a^x$ :

$$N_a^x = N_a^s \cdot \left( \frac{I_a^x}{I_a^s} \cdot \frac{\lambda^s}{\lambda^x} \cdot \frac{1 + R_b^s}{1 + R_b^x} \right), \quad (4.3)$$

де  $N_{as}$  – концентрація елементу  $a$  в еталоні. Якщо склади в досліджуваному зразку і в еталоні будуть близькими, то допустимий спрощений вираз:

$$N_a^x = N_a^s \frac{I_a^x}{I_a^s}, \quad (4.4)$$

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

тобто при аналізі двох зразків все зводиться до вимірювання відношення струмів сигналів з оже-електронів. Але якщо зразок і еталон розрізняються за складом, слід брати до уваги і вплив матриці, яка змінює глибину емісії  $\lambda$  і впливає на коефіцієнт зворотнього розсіювання  $R_b$ .

Інша можливість для напівкількісного аналізу – застосування методу коефіцієнтів елементної чутливості. За цього методу атомна концентрація елемента  $a$  в досліджуваному зразку надається виразом:

$$N_a^x = \frac{I_a^x}{S_a} \cdot \frac{1}{\sum \frac{I_\beta}{S_\beta}}, \quad (4.5)$$

де  $S_\alpha$  і  $S_\beta$  – відносні чутливості до цього елемента (наприклад, Ag) елемента  $a$  і елемента  $\beta$ , що складають досліджуваний зразок;  $I_a$  і  $I_\beta$  – повні амплітуди оже-спектрів відповідних елементів. Нехтування ефектами матриці зменшує точність аналізів, тому й потрібні еталони зі складом, близьким до складу досліджуваних зразків.

### **Вторинна іонна мас-спектроскопія**

**Вторинна іонна мас-спектроскопія** (англ. SIMS) є найбільш чутливим методом для аналізу поверхонь, який записує спектри мас вторинних іонів. При цьому поверхня зразка бомбардується прискореними іонами. Це обумовлює розпорошення нейтральних і заряджених частинок. Вони можуть бути атомами, кластерами з атомів і молекулярними фрагментами. У традиційній SIMS тільки позитивні іони аналізуються за масами – це простіше, але це мала, непередставницька фракція від усіх розпорошених частинок. Слід зазначити, що іони тільки обмеженого енергетичного діапазону аналізуються за масами. Зазвичай як первинні (бомбардуючі) іони використовують іони аргону, але можливе застосування й інших – наприклад, іонів лужних металів або галію. Масовий аналізатор зазвичай є квадрупольним, але застосовують і більш коштовні часо-

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

пролітні аналізатори (вони забезпечують вищу чутливість і ширший діапазон мас). Блок-схему спектрометра SIMS показано на рис. 4.6.

Первинний іонний пучок 1 діаметром 300 мкм и енергією 0,5...3,0 кеВ бомбардує под кутом мішень 2. Емітовані вторинні іони 3 сепаруються за масами 4, детектуються 5 і реєструються 6 зазвичай під виглядом масових спектрів, як показано на рис. 4.6.

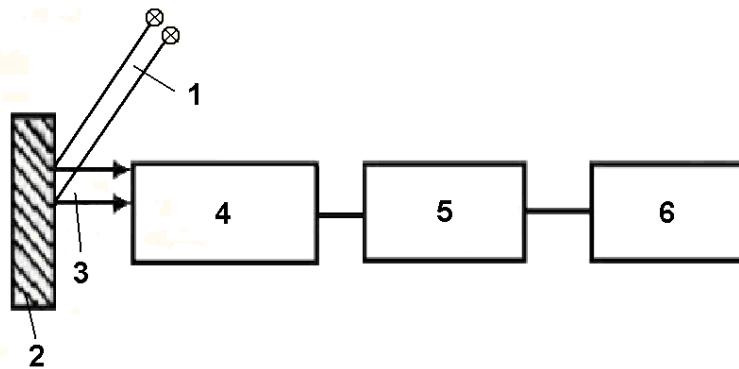


Рис. 4.6. Блок-схема спектрометра для вторинних іонів (SIMS): 1 – первинні іони; 2 – мішень; 3 – вторинні іони; 4–6 – селекція за масами, детектування і запис

Легко помітити значну різницю між спектрами позитивних і негативних іонів. Можна відзначити, що на відміну від інших методів поелементного аналізу, в яких досліджується енергія емітованих або розсіяних від зразка частинок, при SIMS вторинні позитивні і негативні іони поділяються за своїм відношенням маса / заряд. Це дозволяє аналізувати навіть іони ізотопів елементів періодичної системи. Дискретні величини піків сигналу масових спектрів дозволяють отримати високу чутливість і забезпечують їхню ефективну обробку. Чутливість вимірювання обмежується роздільною здатністю аналізу за масами, яка становить  $m / \Delta m = 100 \dots 3000$ , і граничною чутливістю вторинного іонного детектора, що дорівнює  $10^{-15} \dots 10^{-18}$  А. Отримана реальна чутливість для різних елементів складає  $10^{-2} \dots 10^{-6}$  моношару. Складність процесів вторинної іонної емісії та її залежність від таких факторів, як стан



## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

поверхневого моношару і структура нижчих шарів, обмежує використання SIMS, перш за все як якісного методу аналізу.

Існує два підходи до перетворення методу в кількісний. *Перший* полягає у використанні еталонів. За *другого* підходу виконують розрахунки низки корекційних факторів на основі моделювання вторинної іонної емісії.

За кількісного аналізу використовують наступне співвідношення:

$$I_{sm} = I_{p+} K_s \alpha_m C_m T_m, \quad (4.6)$$

де  $I_{sm}$  – вторинний іонний струм (з позитивних чи негативних іонів) для заданого елемента  $m$  тільки з одним ізотопом, виміряний на колекторі;  $I_{p+}$  – первинний іонний струм;  $K_s$  – коефіцієнт розпилення мішені;  $\alpha_m$  – ступінь іонізації, тобто відношення числа вторинних іонів до числа розпилених атомів ( $S_{m+} = K_s \alpha_m$  представляє відповідно абсолютне число іонів з масою  $M$ , що відповідають одному первинному іону);  $C_m$  – відносна концентрація елемента  $m$  ( $C_m = \theta_m$  – частина мішені, покритої елементом  $m$ , якщо він розподілений рівномірно по її поверхні);  $T_m$  – пропускна здатність інструменту.

Як видно з виразу (4.6), після вимірювання струмів  $I_{sm}$  і  $I_{p+}$  і при відомому коефіцієнті  $T_m$  розрахунок концентрації  $C_m$  цього елемента зразка може бути виконаний, якщо відомі значення  $K_s$  і  $\alpha_m$  або відповідно  $S_{m+}$ . Для коефіцієнта розпилення є достатньо точних експериментальних і теоретичних даних. Набагато важче встановлюють дані для  $\alpha_m$  і  $S_{m+}$ . Зазвичай при експериментальному визначенні  $S_{m+}$  використовують зразки з відомим складом. Значно більше проблем виникає при теоретичному визначенні  $S_{m+}$  і  $\alpha_m$ , оскільки не існує теорії вторинної іонної емісії, яка пояснює усі експериментальні дані. Безліч запропонованих моделей придатні тільки за певних умов або для певного матеріалу мішені.

Масові спектри вторинних позитивних та негативних іонів, отриманих методом SIMS, показано на рис. 4.7.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

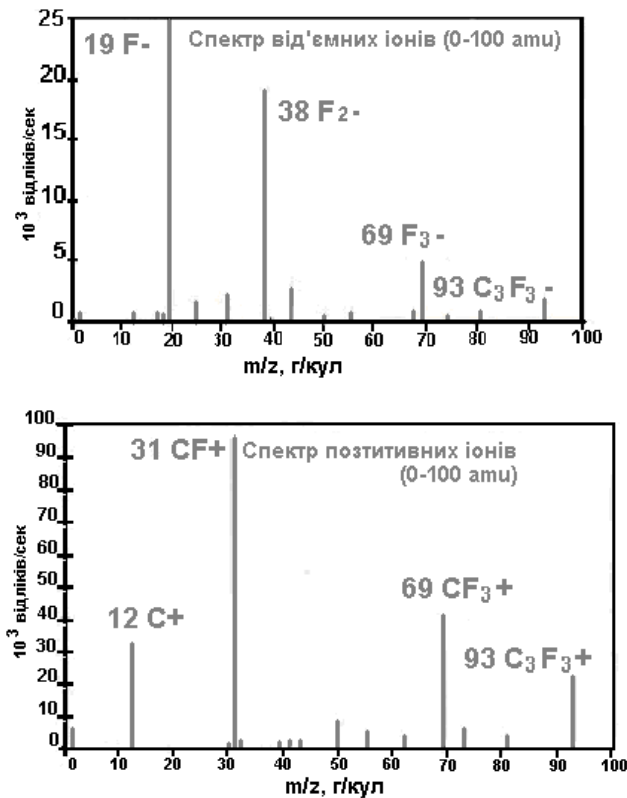


Рис. 4.7. Масові спектри, отримані за методом SIMS: спектр вторинних позитивних – а і негативних іонів – б.

Метод використовують у двох режимах: статичному SIMS, при якому виконують аналіз поверхні зразка, і динамічному SIMS, який застосовують для профільного аналізу по глибині зразка.

*Перший режим* (статична вторинно-іонна спектрометрія) використовує маленькі щільності струму (близько  $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>), в результаті чого розпоршується тільки близько 1% від одного моношару під час вимірювання. Щоб отримати достатній сигнал і досягти граничної чутливості методу, необхідне бомбардування порівняно великої поверхні досліджуваного зразка (близько 0,1 см<sup>2</sup>), що обмежує роздільну здатність статичного SIMS у поперечному напрямку до 0,3 мм. Крім того доводиться працювати при дуже високому вакуумі ( $10^{-8}$  Па), щоб уникнути забруднення поверхневих моношарів залишковою атмосферою. Оскільки при дослідженнях, пов'язаних з рішенням промислових проблем, завжди існують забруднення на поверхні, статичний метод вторинно-іонної спектрометрії знаходить застосування тільки в деяких основних дослідженнях поверхні в ході нанесення і дослідження тонких плівок

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

в єдиному циклі (без виносу зразків на повітря) в умовах надвисокого вакууму.

*Другий режим* – це динамічний SIMS або іонний зонд, а при використанні відповідної іонної оптики і фокусування іонного пучка діаметром близько 1 мкм цей метод називають *іонним мікрозондом*. За цього режиму працюють зі значно більш високими щільностями іонного пучка  $10^{-6} \dots 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, що забезпечують швидкість розпилення плівки від 5 до 50 нм / хв.

Основні переваги SIMS – дуже висока чутливість і більш проста процедура аналізу елементів зразка. Основний недолік методу полягає у зміні стану матриці і сусідніх атомів. Калібрування з близькими за складом еталонами є надійним методом для кількісних оцінок.

### ***Дифракція низькоенергетичних електронів***

***Дифракція низькоенергетичних електронів*** (англ. LEED – *Low Energy Electron Diffraction*) – це аналітична техніка, яку застосовують для вивчення структури і параметрів кристалічної решітки поверхневих шарів досліджуваного зразка. Використовують хвильову природу електронів. Відомо, що електрони з енергією в десятки або сотні електрон-вольт характеризуються довжиною хвилі порядку кількох десятих часток нм, що дорівнює відстані  $d$  між атомними площинами кристалічної решітки зразка при довжині хвилі падаючих електронів  $\lambda$ , що задовольняє умові Вульфа–Брегга,

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (4.7)$$

де  $n$  – ціле число, при якому спостерігається інтенсивне відбиття падаючих електронів під кутом  $\theta$  і виникає інтерференційне зображення на реєструючому екрані.

Зазвичай пучок первинних електронів з енергією до сотень еВ спрямований перпендикулярно до поверхні зразка (рис. 4.8). Аналізатор складається з трьох (іноді чотирьох) напівсферичних сіток і півсферичного флуоресцентного екрану, розташованих концентрично щодо зразка. На сітки подаються потенціали таким

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

чином, щоб у сітці перед екраном утворився запираючий потенціал, трохи нижче напруги, що прискорює первинні електрони (відповідно ця сітка виконує роль запірного фільтру). Екрану досягають тільки пружно відбиті електрони. Ці електрони після проходження запірного фільтру прискорюються до декількох кеВ і завдяки своїй когерентності утворюють інтерференційне зображення максимумів різного порядку на екрані. Низькі напруги, що прискорюють первинні електрони, вимагають хорошого екранування від зовнішніх низькочастотних і постійних електричних і магнітних полів, включаючи магнітне поле Землі. Струм первинного електронного пучка має порядок 0,4...4 мкА при діаметрі його плями на зразку 0,2...1,0 мм.

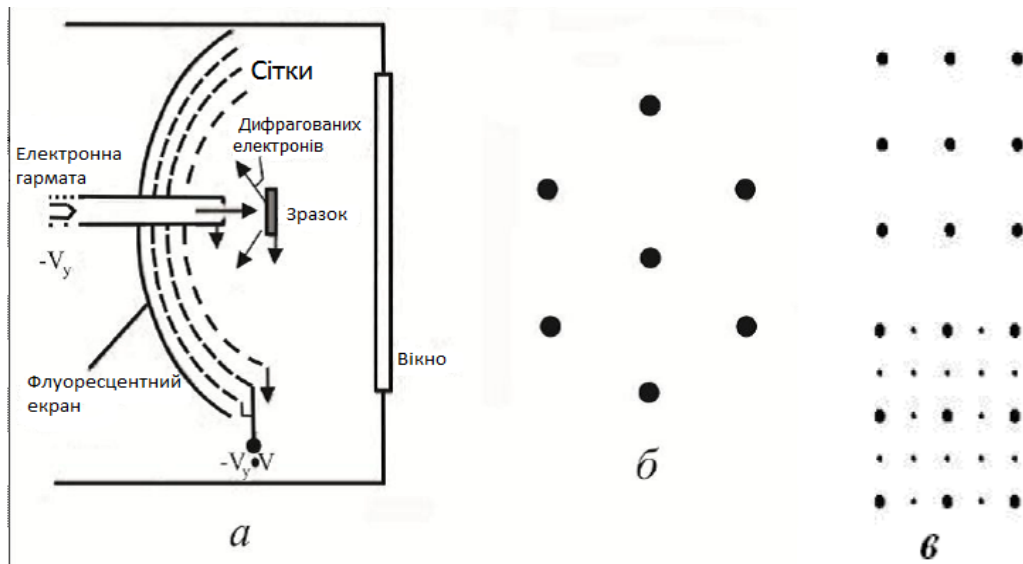


Рис. 4.8. Схема установки для дослідження структури поверхні зразків методом LEED – а; LEED дифракційне зображення при нормальній падінні електронів з енергією 80 еВ на Cu (111) – б; LEED дифракційні картини при нормальній падінні електронів з енергією 80 еВ на Ni (001): чистого зразка (в – вгорі) і з хемосорбованим киснем на поверхні (в – внизу)

Оскільки ймовірність відбиття електрона без енергетичних втрат від шарів зразка з глибинами понад 5 нм мізерно мала, дифракцію низькоенергетичних електронів відносять до методу поверхневого аналізу. Апаратура є простою, але кількісні дані отримати нелегко. Однак за розташуванням рефлексів (плям максимумів дифракційної

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

картини) все ж отримують інформацію про тип решітки, про забруднення на поверхні, про аморфізацію поверхні кристала, наприклад, після бомбардування іонами. Зараз LEED є основним методом дослідження хемосорбції на поверхні кристалів.

### *Низькоенергетичне зворотнє розсіювання іонів*

Метод *низькоенергетичного зворотнього розсіювання іонів* (англ. LEISS) використовує зворотнє розсіювання іонів у результаті їхньої пружної взаємодії з атомами, що бомбардують мішені. Це порівняно новий метод, принципову схему якого показано на рис. 4.9. Створений іонним джерелом 1 моноенергетичний іонний пучок з енергією  $E_0 = 0,4...10$  кеВ проходить через коліматори 2 і потрапляє на досліджувану мішень 4. Вона може змінювати кут  $\psi$ , під яким іонний пучок бомбардує мішень, а також може обертатися в азимутальному напрямку, змінюючи азимутальний кут  $\phi$ . Відбиті під кутом  $\theta$  первинні іони і нейтральні атоми 4 потрапляють в електростатичний аналізатор 5, який діє як фільтр відношення енергії  $E_s$  до заряду  $q$  частинок, що проходять через нього. При зміні напруги на електродах (обкладинках циліндричного конденсатора) аналізатора 5 через нього проходять іони з певним відношенням  $E_s$  до  $q$ , які реєструються детектором 6. З підсилювача 7 корисний сигнал записується на двокоординатному приладі 8 за допомогою генератора розгортки «х» аналізатора 9.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

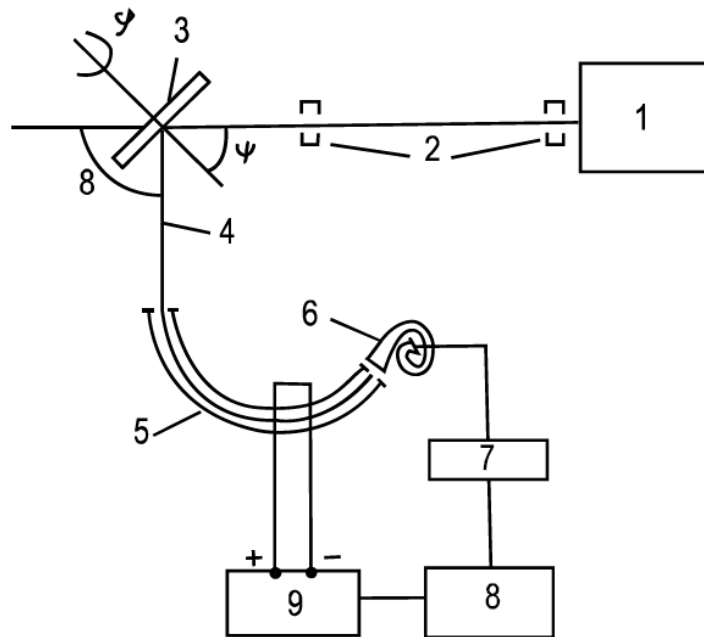


Рис. 4.9. Схема методу низькоенергетичного зворотнього розсіювання іонів LEISS

Метод низькоенергетичного зворотнього розсіювання іонів LEISS є методом дослідження поверхні зразка, тому що іони з низькою енергією розсіюються по глибині зразка у декілька десятих нм, тобто від першого-другого атомних шарів. У зв'язку з цим вершини в енергетичному розподілі є дуже гострими (рис. 4.10). Положення цих піків на координатній осі енергії дає інформацію про масу, тобто про елементний склад поверхневого шару, від якого розсіюються падаючі іони. Висота спостережуваних піків і площа окресленої кривою фігури є пропорційними числу атомів відповідного елемента в цьому поверхневому шарі. При дослідженні монокристалічних мішеней шляхом точної зміни їхньої орієнтації та аналізу даних комп'ютером отримують інформацію про структуру поверхні. Дефекти стають помітними через модифікації піків спектру.

Для кількісних оцінок використовують рівняння

$$E_s = K_r E_0, \quad (4.8)$$

де  $E_s$  – енергія розсіяного іона;  $E_0$  – енергія падаючих іонів;  $K_r$  – коефіцієнт переданої енергії при розсіюванні під кутом  $\theta$ , який розраховують за виразом:

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

$$K_r = \left( \frac{M_1 \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2, \quad (4.9)$$

де  $M_1$  і  $M_2$  – відповідно, маси атомів іона що аналізує і речовини досліджуваного зразка;  $\theta$  – кут розсіювання між напрямками іона, що падає, та іона, що розсіюється.

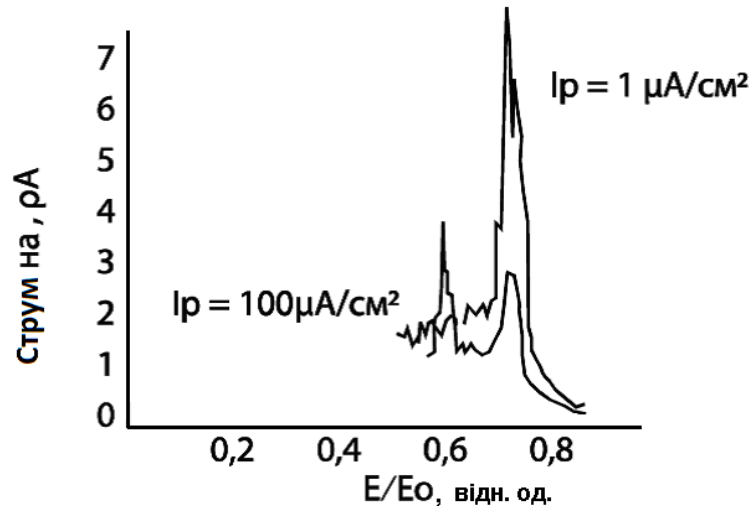


Рис. 4.10. Спектр розсіювання повільних іонів  $E_s = 1,8$  кеВ: зразки з  $Al_2O_3$  і  $Al$

З енергетичного спектру розсіяних під певним кутом іонів з певною масою та енергією можна визначити масу атомів мішені. Визначити число цих атомів поверхні складніше.

Струм розсіяних низькоенергетичних іонів  $I_{sc}$  + можна обчислити таким чином:

$$I_{sc}^+ = k \cdot \sigma(M_1, M_2, E_0, \theta) [1 - p_n(V_1)] G(E_0), \quad (4.10)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності;  $\sigma$  – диференційний переріз розсіювання іонів;  $p_n$  – ймовірність нейтралізації розсіяних іонів;  $G$  – геометричний фактор.

До цих пір не визначені перетин розсіювання  $\sigma$  і ймовірність нейтралізації  $p_n$ . При розсіюванні високоенергетичних іонів визначається з використанням кулонівського потенціалу взаємодії, тоді як при розсіюванні низькоенергетичних іонів слід використовувати потенціал взаємодії, який враховує екранування ядер і будову електронних оболонок. При цьому, нейтралізація іонів є причиною істотних помилок, оскільки в методі використовують

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

електростатичний аналізатор, який фіксує тільки іони, що пройшли. Через це прогнозування або аналіз амплітуди піків, а, отже, і кількісний аналіз мішені теоретичним шляхом, є неможливим. При використанні еталонних зразків це можливо зробити.

Таким чином, стає ясно, що зворотнє розсіювання низькоенергетичних іонів є порівняно простим методом, за допомогою якого виконують елементний аналіз та аналіз кристалічної структури поверхневого шару досліджуваних зразків. Можливі кількісні оцінки з використанням еталонів. Сприятливим є випадок дослідження важких домішкових атомів в легких зразках, де чутливість досягає  $5 \cdot 10^{-4}$  моношару, тобто вона в цьому випадку може бути порівняна з AES, але поступається SIMS. Недолік методу – більш низька роздільна здатність за масами при важких частинках, де чутливість є високою. Щоб зменшити радіаційні дефекти, як аналізуючі іони використовують іони водню і гелію, іноді неон. Поперечна роздільна здатність – близько 1 мм, а при використанні якісної іонної оптики досягає 1 мкм.

### ***Спектроскопія іонно-індукованого оптичного випромінювання збудженими розпорощеними частинками***

При бомбардуванні прискореними до енергії 0,6...200 кеВ іонами відбувається розпорощення поверхні мішені. Причому одна частина розпорощених частинок, що пішла з мішені добудовує свою електронну оболонку і виявляється у збудженому стані. Збуджені частки переходять у нейтральний стан під час руху в просторі перед мішенню шляхом випромінювання фотона в видимій або ультрафіолетовій оптичній ділянці електромагнітного спектра. Довжина хвилі спектральних ліній фотонів, що випромінюються, несе інформацію про структуру атома та є табульованою у великій кількості спектроскопічних довідників.

Блок-схему методу показано на рис. 4.11. Іонний пучок 1, сформований низькоенергетичним іонним прискорювачем, спрямований перпендикулярно на досліджувану мішень 2. Вона може зміщуватися у напрямку іонного пучка з метою вимірювання інтенсивності оптичного випромінювання на різних відстанях від її



## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

поверхні. За допомогою фокуруючої оптичної системи 3 оптичне випромінювання розпоршених частинок потрапляє на вхід скануючого монохроматора 4 і після підсилення фотопомножувачем 5 подається на реєструючий пристрій 6. Для дослідження не потрібен високий вакуум у камері з мішенню. Приклад загасання спостережуваних ліній в просторі перед мішенню з берилію, що бомбардується іонами аргону, зображено на рис. 4.12. Для реєстрації радіації достатній вакуум  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па, причому чутливість методу зростає, якщо додати невелику кількість кисню. Дискретний характер радіації і застосування стандартних пристроїв для реєстрації оптичних сигналів дозволяють досягти рівня чутливості, порівнянного з чутливістю SIMS. Кількісні дані важко отримати, але результати за складом та відносними змінами концентрації домішок по глибині – безперечні. При цьому пошарове розпоршення мішені виконується самим аналізуючим пучком (динамічний варіант методу, аналогічний SIMS). Ілюстрацію можливості дослідження профілю концентрації Al, імплантованого в мішень з Ag, при енергії іонів відповідно 50, 70 і 120 кеВ і дозах  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> наведено на рис. 4.13. Вимірюється інтенсивність випромінювання лінії Al I 309,2 нм.

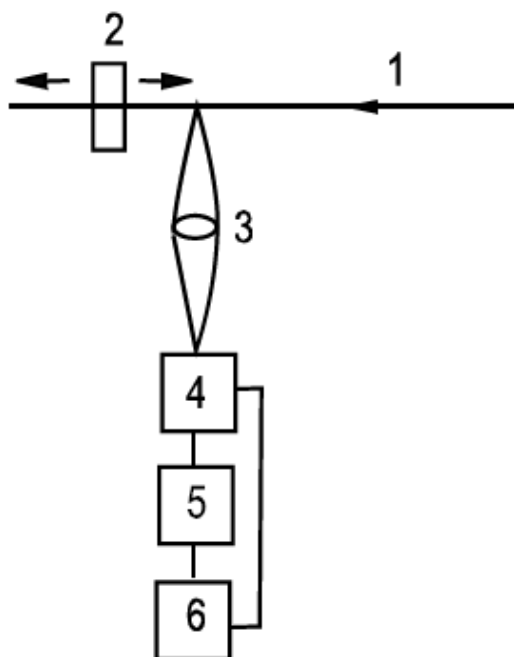


Рис. 4.11. Принципова схема методу оптичного випромінювання розпоршених атомів

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

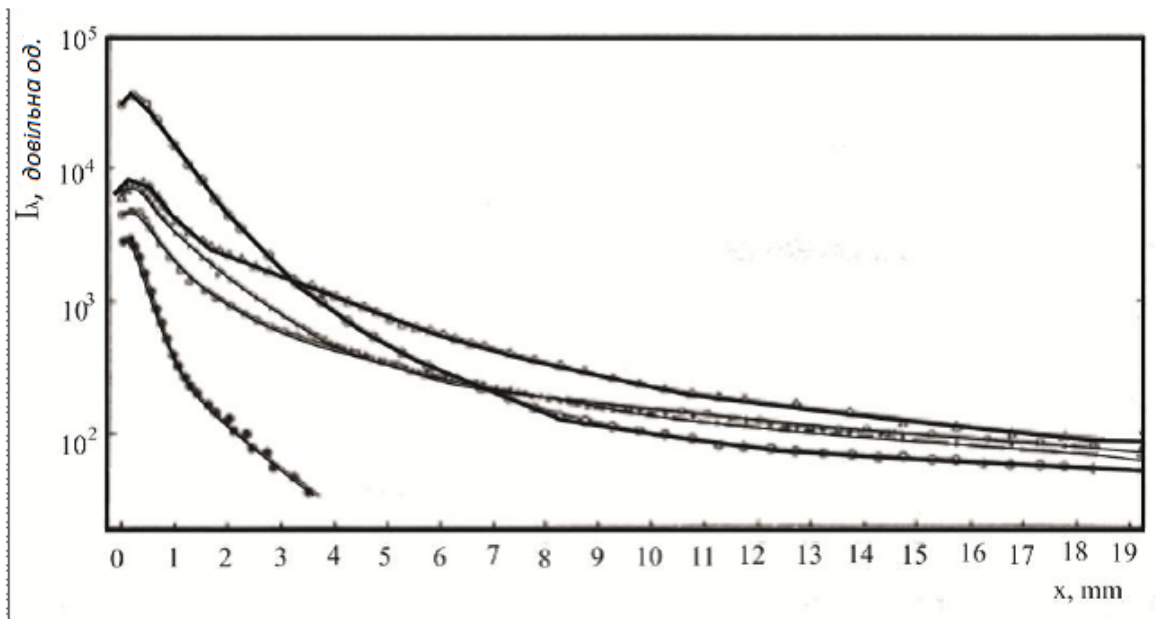


Рис. 4.12. Загасання інтенсивності дискретного світлового випромінювання  $I_\lambda$  перед берилієвою мішенню, що бомбардується  $Ar^+$ : 234,8 нм (+); 265,1 нм (•); 313 нм (o); 3321 нм (Δ); 249,5 нм (□)

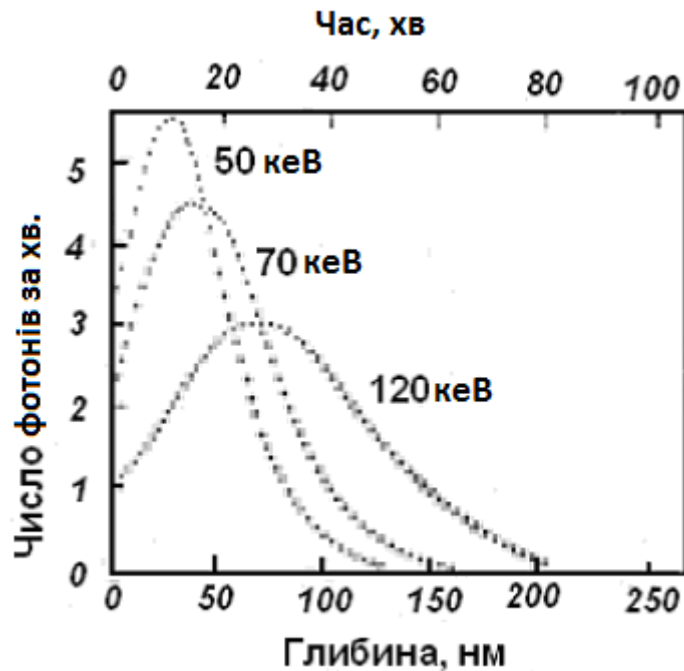


Рис. 4.13. Профілі імплантованих Al частинок в мішені з Ag при енергії іонів 50, 70 і 120 кеВ

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

Приклад дослідження багатoshарового контакту золото /платина/ хром/кремній, нанесеного на підкладку з сіліцію, наведено на рис. 4.14.



Рис. 4.14. Профілі багатoshарової структури з тонких плівок Au / Pt / Cr, нанесених на Si-підкладці

На рис. 4.15 показано зростання світлового дискретного випромінювання при розпиленні берилієвої пластини, покритої полімерним резистом ПММА. Спостерігається лінія атомів підкладки з Be, якщо зразок бомбардують іонами аргону з енергією 30 і 60 кеВ. На відміну від ситуації при розпиленні металів зі схожими енергіями, коефіцієнт розпилення полімерного електронного резиста ПММА з прискореними іонами (до енергії десятків або сотень кеВ) є більшим і зростає з енергією. Це можна пояснити тим, що в полімері електронні, а не ядерні втрати енергії падаючих частинок є причиною розпилення завдяки утворенню силіцида.

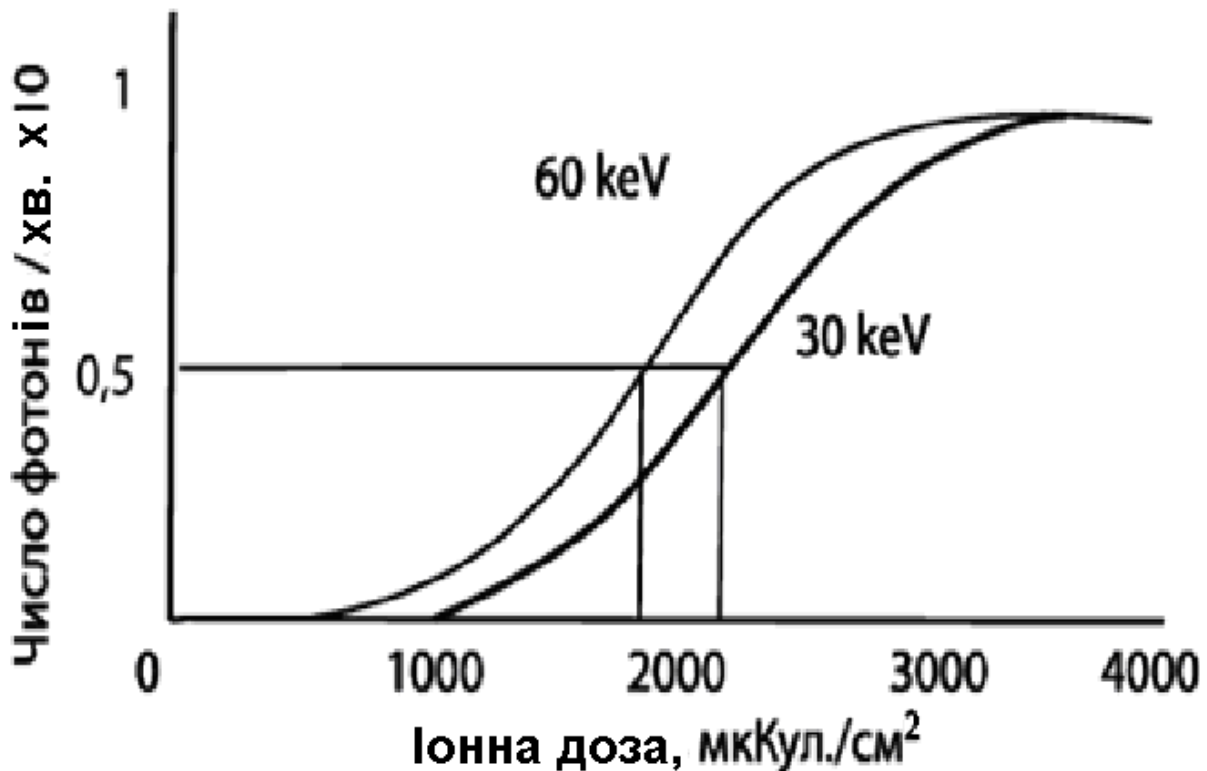


Рис. 4.15. Зміни інтенсивності фотонів з довжиною хвилі 265 нм при розпиленні  $Ve$  з нанесеним зверху ПММА. Коефіцієнти розпилення дорівнюють 0,186 і 0,22 (нм · см<sup>2</sup>) / мкКл

#### **Глибинний аналіз швидкими іонами і електронами. Іонний мікроскоп**

Для аналізу поверхонь з успіхом використовують гостро сфокусований іонний пучок (розмір плями на дослідженому зразку близько 1 мкм) з можливістю сканування ділянки поверхні зразка з площею до 10 мм<sup>2</sup>, іонний струм у пучку з регульованою в широких межах щільністю струму 10<sup>-4</sup>..50 А/см<sup>2</sup> і енергією електронів 4...25 кеВ. При цьому можливі швидкості розпилення мішені 0,5...3000 нм / хв. Поперечна роздільна здатність цього методу аналізу становить до 1 мкм, а чутливість для різних елементів 10<sup>-4</sup>–10<sup>-7</sup> від моношару. Глибина емісії вторинних іонів становить до 5 нм, що і є роздільною здатністю методу по глибині. Через високі щільності струму, які можуть бути використані, вакуум не може бути надвисоким. Припустимо проводити аналіз при вакуумі 10<sup>-3</sup> Па.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

Сучасні установки іонних мікросондів мають рекордну роздільну здатність за масами  $m/\Delta m = 10^4$ . Можливо вивчати зразки з домішками до  $10^{-5}$  від основних атомів.

### ***Резерфордівське зворотнє розсіювання іонів і аналіз з використанням ядерних реакцій***

**Методи RBS** (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) і **NRA** (*Nuclear Reaction Analysis*) реалізуються на прискорювачах для легких іонів, в яких отримують пучки з протонів (водневих ядер) і гелієвих ядер. Іони прискорюються зазвичай до енергії  $\sim 2$  MeV, причому для цього використовують електростатичний прискорювач Ван де Граафа. Сфокусований і колімований пучок прямує до камери зі зразком, падаючи нормально до його поверхні. Типові величини іонного струму такого прискорювача — до 20 нА, а поперечний розмір пучка — до 1 мм. При взаємодії з атомами мішені невелика частина падаючих частинок відбивається (деякі пружно, а більшість іонів — непружно), відлітаючи в зворотньому до падіння пучка напрямку. Висока енергія цих відбитих частинок дозволяє детектувати їх твердотільним детектором для швидких частинок після підсилення сигналу. Детектор бар'єрного типу детектує число і енергію частинок незалежно від їхнього зарядового стану і має високу роздільну здатність за енергіями порядку 2...5 кеВ на одному каналі. Аналіз методом RBS полягає в розсіянні пучка гелієвих іонів з енергією  $E_0$  від тонкої плівки з двох компонентів А і В з різними масами  $M_a$  і  $M_b$ . Енергія відбитих від поверхні мішені іонів  $E_s$  співвідноситься з енергією бомбардуючого іонного пучка  $E_0$  за допомогою коефіцієнта  $K_r$  із рівнянь (4.8) і (4.9). Коефіцієнт  $K_r$  — це монотонно зростаюча функція маси атома, що розсіює, яка наближається до 1 для великих масових чисел. Це дає можливість із енергетичного спектру відбитих іонів однозначно визначити масу атомів, що розсіюють.

Метод зворотнього відбиття високоенергетичних іонів RBS — це найпоширеніший метод аналізу, заснований на розсіянні іонів. Основною його перевагою є кількісний елементний аналіз по глибині без руйнування зразків. Еталони не потрібні, а вакуум може бути не надвисоким. Роздільна здатність RBS за масами визначається

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

залежністю коефіцієнта  $K_r$  від маси атома, що відбиває. Краща роздільна здатність отримується для мас до 40 атомних одиниць (розрізняють не тільки елементи, але й їхні ізотопи).

Установки для методу аналізу із використанням ядерних реакцій NRA не відрізняються від тих, які застосовують для RBS. При використанні ядерних реакцій (або аномалії в перерізі розсіювання швидкого іона) детектор реєструє продукти процесу, які відбуваються у ядрі, що піддається бомбардуванню. Наприклад, при бомбардуванні мішені, яка містить ізотоп кисню  $O^{18}$  іонами  $H^{+1}$  при енергіях бомбардуючих протонів 730 кеВ, відбувається ядерна реакція  $O^{18}(p,\alpha)N^{15}$ . Емітовані частинки ( $H^{+4}$ ) мають характеристичну енергію 3,38 МеВ, що дозволяє ідентифікувати реакцію, тобто присутність  $O^{18}$  у мішені. В результаті того, що вторинні частки, які отримуються в результаті ядерних реакцій, мають зазвичай значно вищі енергії, можна шляхом розташування відповідного поглинача між мішенню і детектором повністю відфільтрувати корисний сигнал. Менший поперечний переріз цих реакцій в порівнянні з перерізом резерфордського зворотнього розсіювання вимагає використання більших струмів первинного іонного пучка (близько кількох мкА). Для отримання профілю розподілу елементів за глибиною методом NRA є можливими два підходи. *Перший* з них полягає у ступінчастому збільшенні енергії первинного пучка і дослідженні таким чином різних глибин зразка. Однак роздільна здатність методу за глибиною швидко зменшується, оскільки через статистичний характер енергетичних втрат з'являється значна невизначеність в енергії проникаючих первинних іонів на певній глибині зразка. При *другому* підході використовують пошарове хімічне або іонне травлення зразка, який досліджують.

### ***Дифракція відбитих електронів з високою енергією***

**Метод RHEED** (*Reflection high-energy electron diffraction*) використовує дифракцію швидких електронів і за своєю фізичною природою не відрізняється від аналітичного методу LEED,

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

заснованого на дифракції низькоенергетичних електронів. Довжина хвилі де Бройля при використанні енергій 10...100 кеВ обчислюється з рівняння:

$$\lambda \approx (150/E)^{1/2}(1 + 0,978 \cdot 10^{-6}E)^{-1/2}, \quad (4.16)$$

де  $\lambda$  – в  $10^{-10}$  м;  $E$  – в еВ.

Діапазон енергій 10...100 кеВ відповідає довжинам хвилі де Бройля  $0,12...0,037 \cdot 10^{-10}$  м, що менше відстані між атомами у кристалічній решітці досліджуваного зразка. Це обумовлює відмінності між методами низько- і високоенергетичної дифракції. При низьких енергіях електронів (200...500 еВ) дифракційна картина складається тільки з кількох дифрагованих променів, що задовольняють умові Вульфа – Брегга (4.7), і отриманий спектр характеризує тільки перші кілька моношарів (0,4...1 нм). Під час дифракції високоенергетичних електронів умова Вульфа-Брегга виконується для великих величин цілих чисел коефіцієнта  $n$ . Отже, ця умова виконується приблизно і для великого числа близьких довжин хвиль  $\lambda$ , що створює значно складнішу дифракційну картину.

Метод використовують у двох різновидах: дифракція електронів, що пройшли, і дифракція відбитих швидких електронів. В обох випадках через більшу глибину проникнення метод характеризує не тільки поверхневий шар, але й шари зразка з товщиною 0,4...5 мкм. Під час дослідження дифракцією електронів, що пройшли, зразок слід робити тонше вказаних товщин.

Під час вивчення дифракції відбитих від поверхні швидких електронів зразок 4 (рис. 4.16) бомбардується первинним пучком 3, сформованим електронною гарматою 1 і фокусуючою магнітною системою 2. Електронний пучок падає під кутом  $4...6^\circ$  відносно поверхні зразка. Дифракційна картина спостерігається на флуоресцентному екрані 6 в результаті інтерференції відбитих від зразка електронів 5. Через більше число дифрагованих хвиль і зменшення непружних втрат розсіяних електронів можна використовувати електростатичний аналізатор за енергіями.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

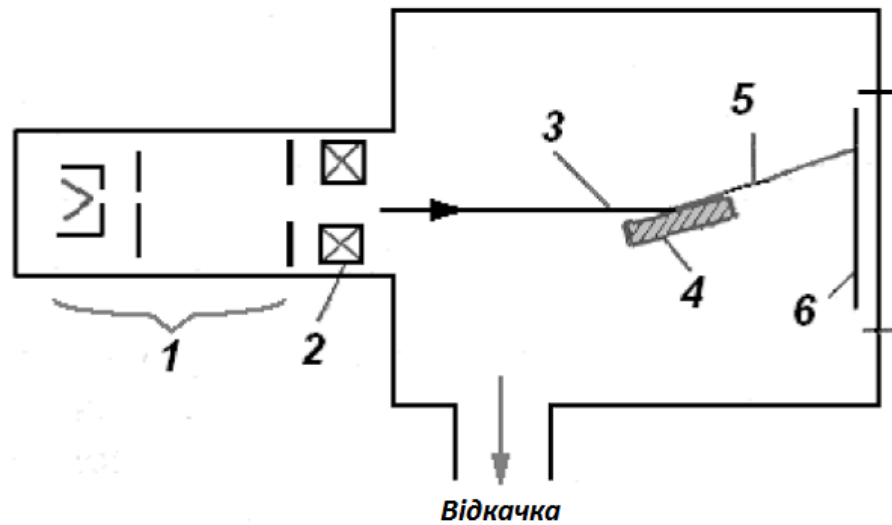


Рис. 4.16. Принципова схема методу для аналізу, що використовує дифракцію швидких електронів, які падають під малим кутом до поверхні зразка

При малих кутах падіння первинного пучка, наприклад,  $3^\circ$  (кут між пучком і поверхнею зразка називається повзучим кутом), аналіз стає поверхневим, оскільки проникнення падаючого пучка замало (наприклад, при електронах з енергією 50 кеВ вертикальна компонента енергії дорівнює 150 еВ). Поперечна роздільна здатність зазвичай для двох різновидів становить близько 1 мм. На відміну від низькоенергетичної дифракції немає особливих вимог до екранування від низькочастотних магнітних або електромагнітних полів. Метод може бути поєднаний із TEM, SEM та іншими різновидами електронних мікроскопів, а також із технологічним обладнанням нанесення тонких шарів (типовий приклад – обладнання для молекулярно-променевої епітаксії).

### 4.2. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

#### *Електронний мікроскоп, що просвічує*

**Просвітчаста електронна мікроскопія** (англ. TEM) з нерухомим пучком служить для отримання інформації про геометричні характеристики об'єкта, його кристалічну структуру і недоліки конструкції. Вона дозволяє вивчати безпосередньо тонкі



## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

об'єкти з товщиною близько 10 нм і побічно (методом реплік з поверхні об'єкта) – поверхню масивних зразків. Електронний мікроскоп може візуалізувати об'єкти в 1000 разів менші, ніж оптичні мікроскопи, оскільки роздільна здатність цих мікроскопів обмежена довжиною хвилі електрона  $\lambda$ , яку можна визначити із співвідношення:

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{U}}, \quad (4.17)$$

де  $U$  – прискорююча напруга.

Якщо  $U$  виміряна в еВ, то  $\lambda$  виходить в Å. Таким чином, для електронів з енергіями 15...150 кеВ,  $\lambda$  має порядок 0,4...0,1 нм, що в тисячі разів менше довжини хвилі світла. А це означає, що електронний мікроскоп може візуалізувати в 1000 разів менші об'єкти, ніж оптичні мікроскопи.

Основними вузлами електронного мікроскопа, що просвічує, є освітлювальна система, тримач зразків (з їхнім позиціюванням), проєкційна система і блок реєстрації зображення.

На рис. 4.17 і 4.18 показано, відповідно, типову конструкцію і спрощену електронно-оптичну схему сучасних електронних мікроскопів. Освітлювальна система, що служить для формування і фокусування на об'єкті електронного пучка необхідної інтенсивності, апертури (кута розходження) і діаметра, складається з електронної гармати і системи конденсорних лінз. Електронні гармати повинні створювати пучки великої інтенсивності  $B$ . За визначенням:

$$B = \frac{I}{\pi^2 r^2 \alpha^2}, \quad (4.18)$$

де  $\alpha$  – кут розходження (збіжності) пучка;  $r$  – радіус меншого перерізу пучка. Вони залежать від геометричної форми джерела, напруги, що прискорює, розкиду електронів пучка за енергіями і пов'язані з фокусною відстанню  $f$ :

$$r = \alpha f. \quad (4.19)$$

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

Зазвичай використовують термочутливі катоди. В останні роки застосовують гострі катоди з малою площею емісії. Підвищення щільності струму з катода забезпечується вибором матеріалу (наприклад, вістря з гексабориду лантана) і збільшенням його температури, але останнє скорочує термін його служби.

Перспективним видається підвищення інтенсивності джерела, а тим самим і роздільної здатності мікроскопа при використанні польового катода. Зображення джерела електронів проектується на об'єкт конденсорними лінзами. Зі зміною фокусування пучка змінюється інтенсивність і ділянка освітлення об'єкта. Сучасні електронні мікроскопи з великим збільшенням для отримання зображення достатньої яскравості потребують щільності струму на об'єкті в кілька А/см<sup>2</sup>. Перша конденсорна лінза зменшує зображення джерела максимально, а друга збільшує його в 2 рази. Це дозволяє збільшити відстань від конденсорної системи до об'єкта, обмежити опромінення тільки досліджуваною ділянкою об'єкта і запобігти його термічному перевантаженню, а за допомогою апертурної діафрагми і другої лінзи плавно змінювати інтенсивність опромінення.

Лінза об'єктиву є короткофокусною. Вона має полюсні накінців'я, максимально наближені до об'єкта для того, щоб збільшення зображення освітленої ділянки об'єкта, залежне від співвідношення відстані площини лінзи до об'єкту і зображення, було великим. Для якісного зображення необхідно, щоб діаметр пучка, спрямованого на об'єкт, був малий у порівнянні з діаметром апертурної діафрагми об'єктивної лінзи.

Проекційна система включає об'єктивну лінзу і від однієї до трьох проекційних лінз. Об'єктивна лінза створює дійсне проміжне зображення об'єкта, яке за допомогою проекційних лінз переноситься на люмінесцентний екран. Поблизу задньої фокальної площини об'єктива встановлена діафрагма для видалення дуже розсіяних електронів. Для отримання великого збільшення потрібно застосовувати короткофокусні магнітні лінзи і розташовувати їх на порівняно великій відстані одна від одного. Практично важко

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

виготовити лінзу з достатнім отвором для найширшої частини пучка з фокусною відстанню менше 1,5 мм, а це означає, що для отримання в двохлінзовій системі збільшення понад 30 000, довжина колони мікроскопа повинна бути 1–2 м. При використанні проміжних лінз, навіть у разі більш коротких колон мікроскопа, досягають збільшення до кількох сотень тисяч разів.

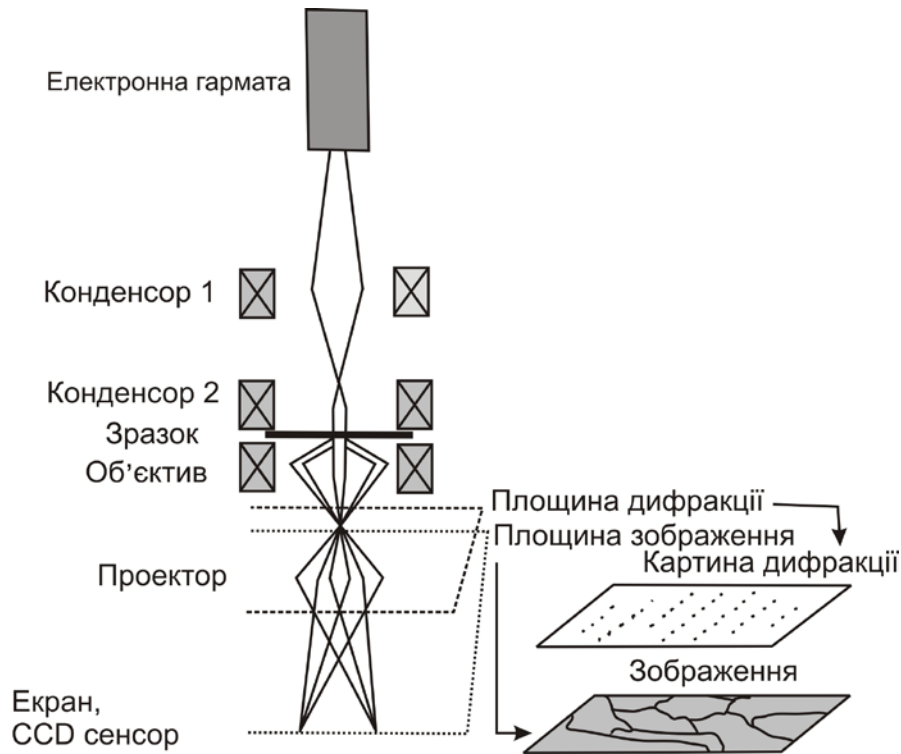


Рис. 4.17. Конструкція електронного мікроскопа, що просвічує

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

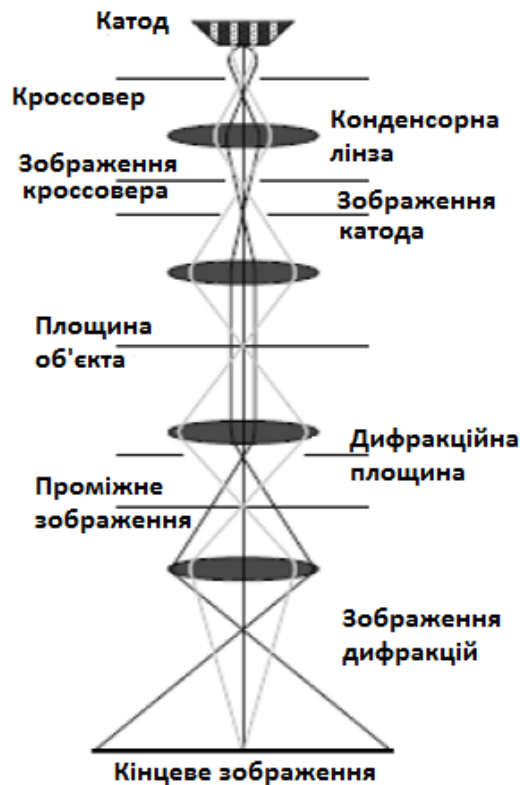


Рис. 4.18. Оптична схема електронного мікроскопа, що просвічує

Щоб спостерігати різні об'єкти, треба міняти збільшення в широких межах. Мінімальне збільшення повинно відповідати збільшенню оптичного мікроскопа. Конструкція сучасних мікроскопів дозволяє отримувати дифракційну картину тієї ділянки зразка, яку візуалізовано. Сучасні електронні мікроскопи, що просвічують, мають роздільну здатність до  $0,4 \dots 0,2$  нм, що дозволяє візуалізувати тільки періодичні щільні атомні структури, але це є недостатнім для візуалізації атомної структури неперіодичного типу. Можна досліджувати практично всі матеріали. Розроблено комерційно доступні високовольтні електронні мікроскопи, що просвічують, з прискорюючою напругою  $400\text{--}1500$  кеВ, а в наукових центрах Франції та США працюють електронні мікроскопи з прискорюючою напругою  $3$  МеВ.

Деякі види електронних мікроскопів суміщені з іншими методами візуалізації або аналізу наноструктур. Так, розроблено клас скануючих електронних мікроскопів, що просвічують. Створено мікроскопи з пристосуваннями для дослідження зразків при впливі

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

чи обробці *in situ*, з вузлами для вивчення відбитих електронів, характеризуючого рентгенівського випромінювання, оже-електронів та інших методів аналізу.

### *Растровий електронний мікроскоп*

Головна перевага пристрою зі скануючим електронним пучком – **растрового електронного мікроскопу** (РЕМ, англ. SEM), – це можливість застосування масивних зразків для безпосереднього вивчення або дослідження процесів, що в них протікають. Ці мікроскопи є необхідним видом обладнання для наукових досліджень або для контролю виробництва в сучасних нанотехнологіях. РЕМ дещо поступається за максимальною роздільною здатністю мікроскопам, що просвічують. Роздільна здатність є функцією матеріалу зразка і напруги, що прискорює електрони. Для тонких об'єктів (наприклад, з плівки Al товщиною 1 мкм) роздільна здатність РЕМ досягає 0,3 нм [4.12].

Будову растрового електронного мікроскопа показано на рис. 4.19. Електронна гармата і конденсорні лінзи формують електронний пучок. Особливістю електронно-оптичної системи РЕМ є те, що створюваний гарматою пучок з перетином близько 100 мкм фокусується лінзами в тонкий промінь діаметром 5–10 нм на поверхні зразка. Тому тут використовують три або чотири конденсорні лінзи. Для відхилення променя у двох взаємно перпендикулярних напрямках зазвичай застосовують пару магнітних котушок, що живляться пилкоподібною напругою. Для вибору потрібної точки об'єкта поряд із переміщенням координатного столика подається постійне зміщення на котушки, що відхиляють. Оскільки важко створити довгофокусні лінзи з добрими оптичними характеристиками, об'єкт розташовується близько до кінцевої конденсорної лінзи. Тому відхиляюча система розміщується в корпусі цієї лінзи або перед нею.

Сигнал, що йде зі зразка, детектується. Для створення зображення використовують вторинні електрони з енергією до 50 еВ, відбиті електрони, поглинені електрони, наведену напругу, катодолюмінесценцію або рентгенівське випромінювання.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

Збільшенням зображення є відношення лінійних розмірів растрів на дисплеї та на зразку, яке регулюється співвідношенням струмів у відхиляючих котушках. Маленькі збільшення отримати важче, тому що в цьому випадку відхилення пучка у колоні мікроскопа стає дуже великим. Шляхом корекції аберації і попередніх спотворень все ж досягають збільшення порядку 30.

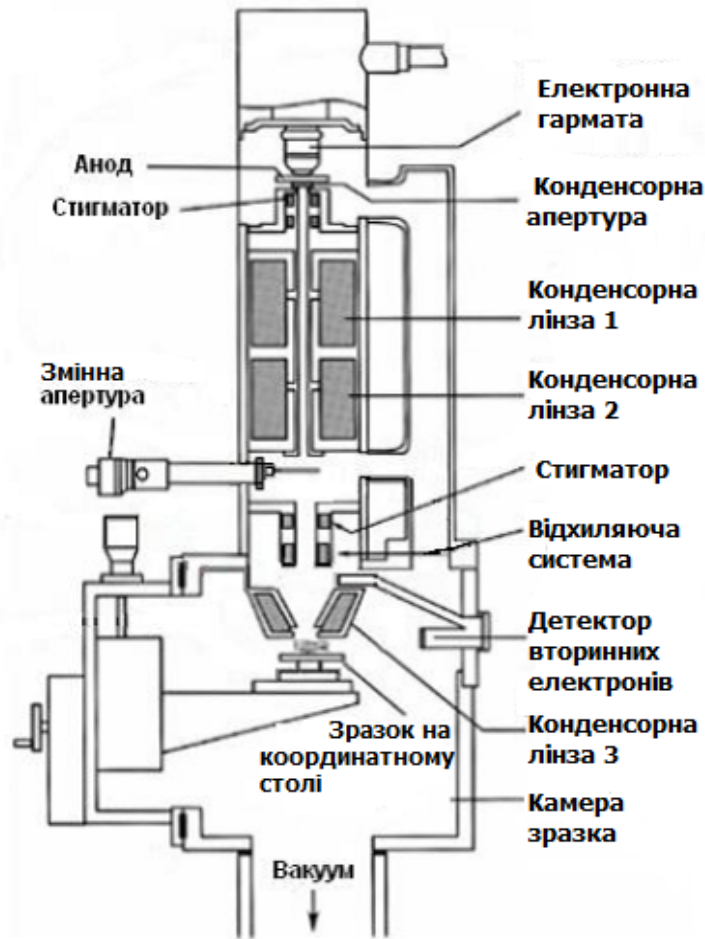


Рис. 4.19. Будова растрового електронного мікроскопа

### 4.4. СКАНУЮЧА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ. СКАНУЮЧИЙ ТУНЕЛЬНИЙ МІКРОСКОП

#### *Скануюча зондова мікроскопія*

**Скануюча зондова мікроскопія** (СЗМ, англ. SPM – *Scanning Probe Microscopy*) – це один із потужних сучасних методів

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

дослідження морфології і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю. За останні 10 років СЗМ перетворилася з екзотичної методики, доступної лише обмеженому числу дослідницьких груп, в широко поширений інструмент, який застосовують для дослідження властивостей поверхні. На сьогодні практично жодне дослідження у галузі фізики поверхні і тонкоплівкових технологій не обходиться без застосування методів СЗМ. Розвиток скануючої зондової мікроскопії став також основою для створення нових методів у нанотехнології – *атомної інженерії*, – технології побудови структур «знизу-доверху» з нанометровими масштабами.

У СЗМ дослідження мікрорельєфу поверхні та її локальних властивостей проводять за допомогою спеціальним чином приготовлених зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри близько десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразків у зондових мікроскопах за порядком величин становить 0,4...10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда з поверхнею. Так, робота тунельного мікроскопа заснована на явищі протікання тунельного струму між металевим зондом і електропровідним зразком, а в основі роботи атомно-силового, магнітно-силового і електросилового мікроскопів лежать різні типи силової взаємодії.

Загальними для методів СЗМ є системи захисту від зовнішніх впливів (акустичні шуми, вібрації, електромагнітні завади тощо), позиціювання та сканування (зазвичай п'єзоелектричні), комп'ютерної обробки інформації та синтезу зображень. Часто разом із СЗМ проводять і спектрографію отриманих сигналів.

### ***Скануючий тунельний мікроскоп***

***Скануючий тунельний мікроскоп*** (СТМ, англ. STM – *Scanning Tunelling Microscope*) являє собою прилад для вивчення поверхні твердих електропровідних тіл, заснований на вимірюванні тунельного току при скануванні механічним вістря (зондом).

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

Творці цієї потужної техніки для візуалізації поверхні, винахід якої вважають однією з головних подій вторгнення нанотехнологій у реальне життя, Г. Біннінг і Г. Рорер (G. Binnig, H. Rohrer) отримали Нобелівську премію з фізики в 1986 р. (розділивши її з творцем електронного мікроскопа Е. Руска). Кращі зразки СТМ мають поперечну роздільну здатність 0,1 нм і роздільну здатність за глибиною 0,01 нм. Скануючий тунельний мікроскоп використовують не тільки у надвисокому вакуумі, а й при атмосферному тиску, у газових і рідких середовищах і при температурах від криогенної до кількох сотень градусів. Дія приладу заснована на квантовому ефекті тунелювання електронів через вакуумний проміжок між вістрям і зразком. Електропровідне вістря знаходиться на відстані до поверхні порядку декількох нм від металевої або напівпровідникової поверхні. При подачі напруги між зондом і поверхнею протікає тунельний струм. За низьких напруг тунельний струм залежить від локальної густини зарядів поблизу рівня Фермі зразка. Зміна струму (або відстані до поверхні за постійного струму) при скануванні зондом різних точок поверхні зразка перетворюється у зображення топології поверхні. Дія мікроскопа потребує чистої поверхні і гострого вістря зонда. Спочатку вістря наближається на 0,4...0,7 нм до поверхні. На відстані 0,4...1 нм на зонд діє сила, що притягає. Якщо відстань від зонда до поверхні менше 0,3 нм, діюча сила стає відштовхуючою. Як тільки тунельний струм з'являється, починають діяти три п'єзоелектричні актуатори, що змінюють свою довжину і тим самим позиціонують зонд у трьох ортогональних напрямках (на рис. 4.20 показано тільки п'єзотрубку, яка позиціонує зонд по відношенню до поверхні зразка). Вістря сканує поверхню по осях  $x$  і  $y$  а тунельний струм змінюється відповідно до локальної щільності станів. Розрізняють *два режими* роботи СТМ: при постійному тунельному струмі та при постійній відстані до поверхні зразка.

За методом *постійного тунельного струму* електроніка зворотного зв'язку налаштовує висоту зонда управлінням довжиною п'єзоелектричної трубки. Незмінність тунельного струму призведе до варіювання висоти зонда, яку перетворюють у зображення поверхні. Топографічна поверхня на дисплеї відповідає поверхні з незмінною щільністю станів або зарядів на зразку.



## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

За методом *постійної відстані* зонда до поверхні зміна тунельного струму трансформується в зображення поверхні. При цьому можливо утримати середню відстань зонд – поверхня електронікою зворотного зв'язку з точністю до  $10^{-3}$  нм. У цьому випадку топографічній поверхні відповідає густина станів у кожній точці з координатами  $x, y$ . Перевага цього методу в більш високій швидкості, оскільки п'єзоелектричний рух у кожній точці поверхні вимагає більше часу до реєстрації. Метод застосовують при досить гладеньких поверхнях.

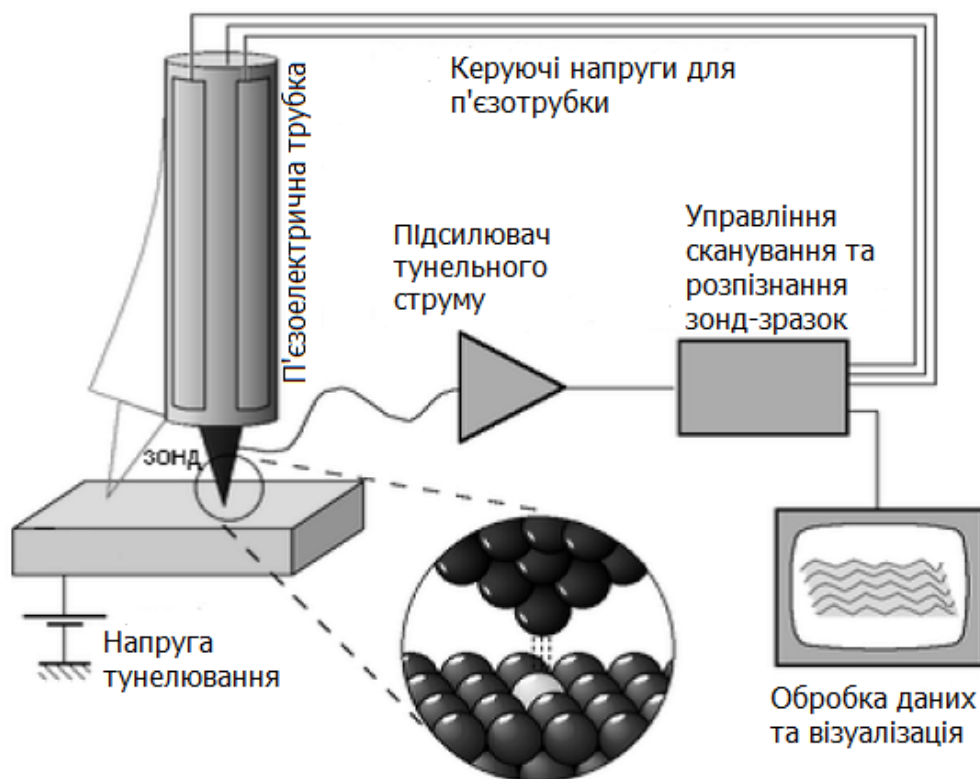


Рис. 4.20. Принципова схема скануючого тунельного мікроскопа

Роздільна здатність СТМ лімітується радіусом кривизни вістря. Дуже важливо, щоб кінчик вістря мав один атом, тому що за наявності двох піків роздільна здатність погіршується. Техніка отримання гострих  $W$  зондів використовує електроліз, а Pt-Ir або Au – механічну заточку. Прилад вимагає захисту від вібрації, для чого застосовують магнітну або пружинну системи. Необхідний також захист від наведення блукаючих струмів.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

*Недолік* скануючого тунельного мікроскопа – це неможливість досліджувати непровідні поверхні (неорганічні і органічні діелектрики).

Великий інтерес викликають ефекти спін-залежного і непружного тунелювання електронів. Перші пов'язані з тунельними переходами, ймовірність яких залежить від орієнтації електронного спіна, а другі – з процесами, в яких електрони, що тунелюють, обмінюються енергією з електронними та коливальними ступенями свободи адсорбованих частинок. Ці процеси досліджують за допомогою порогових і резонансних вольт-амперних характеристик.

Застосування СТМ дозволяє проводити дослідження окремих атомів і молекул, нанокластерів, спостерігати процеси перебудови поверхні, процеси адсорбції і десорбції на атомно-молекулярному рівні окремих атомів. Крім електронного розподілу СТМ дозволяє також вимірювати коливальні спектри молекул.

### 4.5. АТОМНО-СИЛОВИЙ МІКРОСКОП

#### *Атомно-силовий мікроскоп*

В *атомно-силовому мікроскопі* (АСМ, англ. AFM – *Atomic-Force Microscope*) також використовують механічний зонд, який сканує досліджувану поверхню на дуже малій відстані. Дія цього приладу базується на вимірюванні атомно-силової взаємодії між вістрям і поверхнею зразка. АСМ винайдено в 1986 р. у тій же лабораторії ІВМ в Цюріху (Швейцарія), де трохи раніше був створений СТМ. Творцями АСМ є Г. Біннінг, К. Кует і К. Гербер (Binnig, Quate, Gerber). Цей інструмент дозволяє візуалізувати, вимірювати і маніпулювати нанорозмірними об'єктами. Схему АСМ показано на рис. 4.21.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

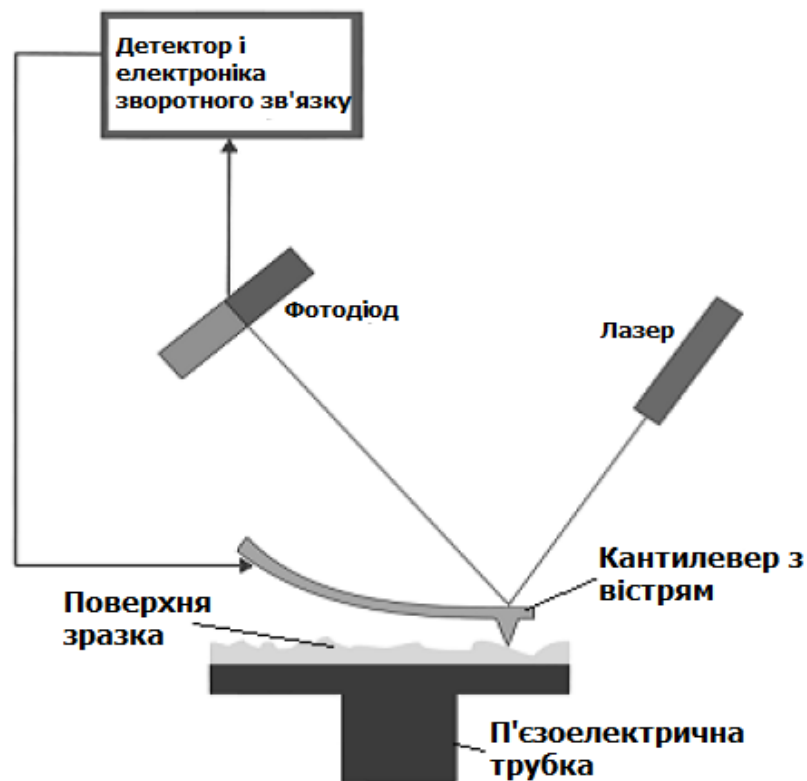


Рис. 4.21. Принципова схема атомно-силового мікроскопа

Вістря зонда знаходиться на кінці мікророзмірного *кантилевера*, що являє собою консольну балку з кремнію або нітриду кремнію. Радіус вістря дорівнює близько 1 нм. Якщо зонд знаходиться близько від поверхні, сила взаємодії між верхом вістря і найближчою ділянкою поверхні веде до відхилення кантилевера. В залежності від середовища, матеріалу поверхні зразка, матеріалу вістря зонду та відстані сила взаємодії може бути силою Ван-дер-Ваальса, капілярної силою, силою хімічних зв'язків, електростатичними або магнітними силами, силою Казимира тощо. Зазвичай відхилення кантилевера вимірюється за допомогою лазерного променя, відбитого з його верхньої поверхні і падаючого на матрицю фотодіодів. Іншим способом є використання другого зонда, який виконується за принципом СТМ і вимірює відхилення кантилевера. Можна також застосувати ємнісне вимірювання відхилення кантилевера, або вимірювання механічних напружень вбудованим в нього п'єзоелектричним датчиком. Але ці методи не такі чутливі, як

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

застосування лазерного відображення і / або інтерферометрія. Якщо вістря зонда сканує зразок на незмінній висоті, є можливим його зіткнення із певною нерівністю поверхні зразка. Тому відстань зразок – зонд підтримується електронікою зворотнього зв'язку. Зразок змонтований зазвичай на п'єзоелектричній трубці, яка пересуває зразок по осі z, а інші п'єзоелектричні актуатори виконують сканування зразка за двома іншими координатами.

### **Режими роботи АСМ**

За *статичного контактного методу* атомно-силовий мікроскоп досліджує поверхню зразка наступним чином. Якщо кантилевер знаходиться на відстань 4...5 нм, то діюча сила тяжіння досить велика, і кантилевер прийде в точку балансу між силами тяжіння і відштовхування, що знаходиться на відстані близько 3 нм. Це означає, що зонд прийшов в контакт з поверхнею. Тут є дві можливості вимірювання відхилення вістря зонду кантилевера:

- а) при *постійній силі впливу* вістря на поверхню (для цього доводиться змінювати позиції зонда, слідуючи нерівностям поверхні, і запис растра цього руху являє топографію досліджуваної поверхні);
- б) при *постійній відстані* між точкою закріплення кантилевера і поверхнею зразка. Зображення в цьому випадку характеризує просторовий розподіл сили взаємодії зонда з поверхнею зразка.

Метод застосовують при дослідженні поверхонь з малою механічною жорсткістю, таких як органічні матеріали та біологічні об'єкти. Недоліки методу – це можливі поломки вістря або руйнування деталей досліджуваної поверхні, а також складність відтворення результатів при зміні вістря.

За *динамічного методу* вимірювання кантилевер здійснює вимушені коливання з амплітудою порядку декількох нм, зазвичай без контакту з поверхнею. За цим методом вперше з АСМ було досягнуто атомну роздільну здатність при надвисокому вакуумі.

Кантилевери, які використовують за цього методу, повинні бути більш еластичними, ніж статичного контактного методу. Коливання збуджуються п'єзовібратором на частоті, близькій до механічного

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

резонансу або на його гармоніці. Амплітуда, фаза і частота коливання модифікуються силою взаємодії вістря з поверхнею. Порівняння зміненого коливання кантилевера із зовнішнім опорним коливанням містить інформацію про зразок. Для отримання сигналів неузгодженості, необхідних для використання в колі зворотного зв'язку або для запису топографії поверхні, можна використовувати схеми амплітудної, частотної або фазової демодуляції сигналу, як це роблять в радіотехнічних схемах.

За умови підтримки частоти осциляції незмінною, амплітуду або фазу коливань використовують для побудови зображення поверхні. Зміну фази застосовують для ідентифікації різних матеріалів на поверхні. Зазначимо, що при дослідженні в кімнатній атмосфері на поверхні зразка є адсорбована волога. Це ускладнює збереження близької відстані вістря зонда до поверхні через виникнення капілярних сил тяжіння і контакту зонда з поверхнею. Для подолання цього розроблено підхід, при якому відстань зонд – поверхня модулюється спеціальним п'єзоелементом, що рухає кантилевер вгору-вниз. При цьому зонд кантилевера тільки в окремі моменти контактує з поверхнею. За зміною середньої відстані зонд – поверхня, яку доводиться відслідковувати фазовою системою автопідстроювання частоти коливань, візуалізується досліджувана поверхня. *Фазовий метод* зазвичай доповнює амплітудний, є більш чутливим та дозволяє отримати більш контрастні переходи на зображеннях.

За *неконтактного методу* дослідження вістря не доходить до контакту з поверхнею і сила Ван-дер-Ваальса зменшує частоту коливань. Щоб зберегти амплітуду або частоти цього коливання незмінними, електронікою зворотного зв'язку доводиться міняти середню відстань зонд – поверхня. Дані вимірювання цієї відстані для кожної пари координат  $x$ ,  $y$  візуалізують як топографію поверхні, яку досліджують. Кінчик вістря зберігається працездатним упродовж тривалого часу. Якщо на поверхні є шар вологи, отримані зображення будуть відрізнятися, оскільки за неконтактної моди зонд відслідковує рідку поверхню, а за контактної моди – тверду.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

Порівнюючи можливості атомно-силової мікроскопії з растровою електронною мікроскопією, можна відмітити наступне. РЕМ вимагає вакууму, з АСМ може працювати і за кімнатних умов, а також у газах або рідинах. Роздільна здатність АСМ більша, ніж у РЕМ. АСМ вивчає 3D – профіль поверхні, а РЕМ дає 2D – картину, усереднену за глибинами емісії вторинного сигналу. Водночас АСМ сканує повільніше, ніж РЕМ. Ця менша швидкість АСМ може дозволити температурному дрейфу спотворити зняту картину, тому точне вимірювання відстаней АСМ вимагає спеціальних засобів. П'єзоактуатори можуть мати гістерезис, який також компенсується спеціальними схемами зворотнього зв'язку. При багатьох дослідженнях з АСМ важливо коректно вибрати кантилевер. Картина огляду АСМ обмежена максимум частками мкм, що пов'язано з межами відхилень п'єзоактуаторів. РЕМ же починає дослідження поверхні з малими збільшеннями, і дослідник може сконцентруватися на деталях поверхні, які його цікавлять.

### 4.5. МАГНІТО- ТА ЕЛЕКТРОСИЛОВА МІКРОСКОПІЯ. ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ БЛИЖНЬОГО ПОЛЯ

#### *Магніто-силовий мікроскоп*

*Магніто-силовий мікроскоп* (МСМ, англ. MFM – *Magnetic Force Microscope*) крім ван-дер-ваальсовських сил використовує магнітні дипольні сили. При віддаленні на 10...50 нм на зонд впливають практично тільки магнітні сили. В цьому випадку відхилення зонда від прямолінійного руху пов'язано з магнітною взаємодією. В силу малих розмірів голку МСМ, вістря якої вкрито феромагнітним матеріалом, можна апроксимувати магнітним диполем. Магнітний кластер на поверхні буде створювати навколо себе магнітне поле. Наприклад, для двох кластерів заліза діаметром 10 нм, розташованих на відстані 10 нм, значення магнітної сили взаємодії складає  $4,9 \cdot 10^{-11}$  Н, а градієнт сили –  $1,9 \cdot 10^{-2}$  Н / м. Такі величини і реєструє МСМ, чутливість якого за магнітним потоком становить  $10^{-4}$  Тл.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

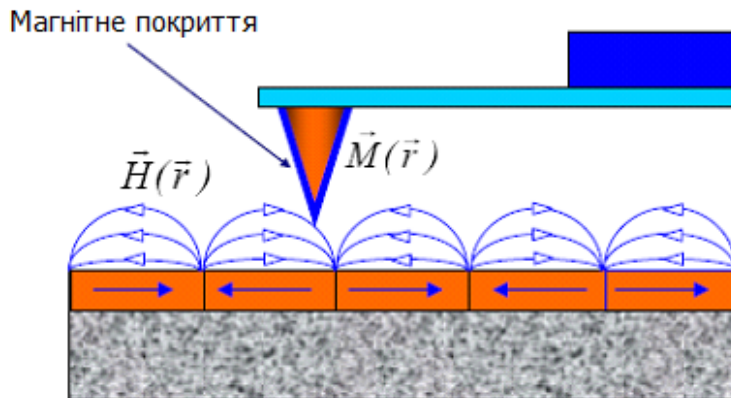


Рис. 4.22. Схема магніто-силового мікроскопа

MCM, схема якого зображена на рис. 4.22, застосовують для дослідження тонких плівок, нанокластерів, нанокомпозитів і наноструктур, магнітних носіїв інформації, використовують при оптимізації магнітного запису. Метод дозволяє досліджувати окремі магнітні ділянки та домени з розмірами від кількох одиниць до кількох десятків нанометрів.

### **Електросиловий мікроскоп**

**Електросилова мікроскопія** (ЕСМ, англ. EFM – *Electrostatic Force Microscopy*) є різновидом двопрхідної методики напівконтактної або безконтактної АСМ, яка заснована на детектуванні електричної взаємодії зонда, який має електропровідне покриття, при прикладенні постійної різниці потенціалів між зондом і нижнім електродом зразка. Вона може бути використана у декількох варіантах у залежності від типу зразка, який досліджують, та виду необхідної інформації.

Найбільш поширеною є *безконтактна* ЕСМ, що базується на *двопрхідній* методиці (рис. 4.23). Перше вимірювання проводиться для отримання топографії при скануванні вістря зонду поблизу поверхні, як це робиться в безконтактній АСМ. У цій ділянці сили Ван-дер-Ваальса є домінуючими. При другому проході система піднімає вістря зонду і збільшує відстань зонд – зразок для того, щоб помістити зонд в зону, де електростатичні сили є домінуючими. Кантилевер приводиться у коливальний стан на резонансній частоті,

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

при цьому і амплітуда, і фаза коливань можуть бути вимірними та використаними для зображення розподілу електричного потенціалу по поверхні зразка. Сканування проводять без зворотного зв'язку, паралельно до лінії рельєфу, отриманої при першому проході, як показано на рисунку 4.34, підтримуючи таким чином постійною відстань зонд – зразок.

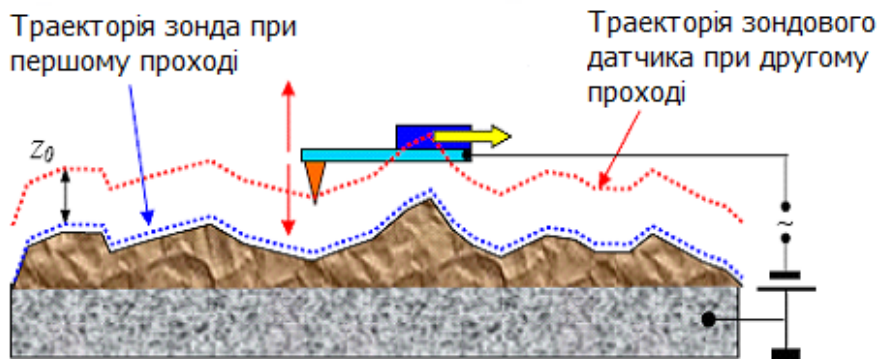


Рис. 4.23. Двопрохідна методика ЕСМ

Відображення відхилень амплітуди або фази визначаються другою похідною ємності зонд – зразок. У підсумку безконтактна ЕСМ призводить до більш високої роздільної здатності, оскільки відношення паразитної ємності вістря зонда – поверхня зразка мінімізується.

### **Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля**

**Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля** (СОМБП, англ. NSOM/SNOM – *Near-field Scanning Optical Microscopy*) – це техніка наноструктурних досліджень, яка пододала обмеження роздільної здатності оптичного мікроскопа через дифракцію світла. Якщо детектор або джерело світла дуже маленькі і розташовані на близькій відстані від поверхні (ці розміри набагато менше довжини хвилі світла), роздільна здатність обмежена апертурою ближнього поля пристрою, а не довжиною хвилі світла, що використовується. Практично була досягнута поперечна роздільна здатність 20 нм і вертикальна роздільна здатність 2–5 нм. Ідея оптичного мікроскопа



## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

ближнього поля була запропонована ірландським ученим Е. Санджем (EH Sunge) в 1926 р. Запропонований ним метод припускав рух детектора 100 нм, віддаленого на відстані 100 нм від поверхні, що представляло собою важку за свого часу технічну задачу і пропозиція була напівзабута. Після цього до цієї ідеї приходили самостійно й інші вчені. Перші сучасні роботи по ближньому оптичному полю, виконані в 1984 р., співвідносяться у часі з роботами по STM (Д. Пол працює також в IBM в Цюріху, Швейцарія). З 1993 р. у США випускають промислові зразки оптичних мікроскопів ближнього поля. Будова цього мікроскопа включає механічний зонд, металізований по боковій поверхні і з прозорим вістряем, який виконує роль маленької діафрагми (зонд може бути металізованим з боків загостреним оптичним волокном). СОМБП здійснюють роботу в трьох різних режимах: освітлення через діафрагми на вершині зонда (спостереження і запис сигналу ведеться через мікрооб'єктів), збір фотонів від цієї діафрагми (освітлення здійснюється мікрооб'єктивами) або комбінація цих двох функцій, що здійснюються через діафрагму (рис.4.24).

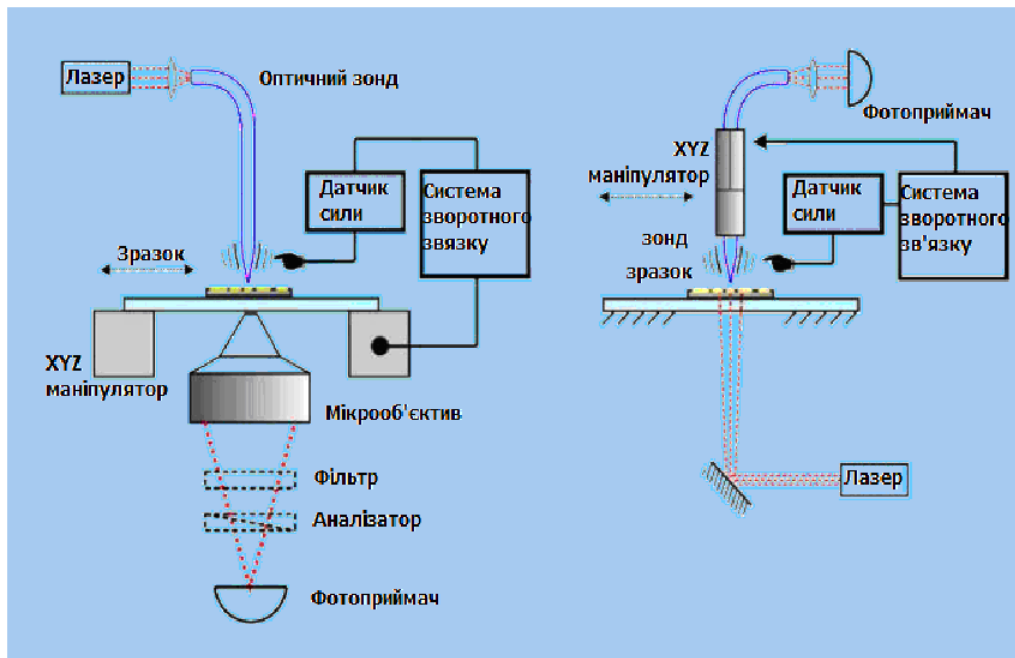


Рис.4.24. Дві принципові схеми скануючих оптичних мікроскопів ближнього поля.

Для здійснення, наприклад, режиму освітлення через малу діафрагму промінь лазера (зазвичай гелій-неонового або

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

аргонового) через узгоджувальний елемент потрапляє в загострене металізоване оптоволокно, яке на виході звужується до розміру діафрагми. Взаємне переміщення вістря та зразка в трьох вимірах здійснюється п'єзоактуаторами. Фотони, що пройшли через зразок або відбиті від його поверхні, уловлюються одним із фотооб'єктивів і реєструються фотопомножувачем. Для вибору ділянки дослідження користуються звичайним оптичним мікроскопом. Щоб встановити вістря на потрібній висоті над зразком, бажано використовувати залежність сигналу, що реєструється, від  $z$ . На жаль, в скануючому оптичному мікроскопі ближнього поля ця залежність є неоднозначною, тому що додатково присутній періодичний сигнал інтерференції падаючого і відбитого світла. Проблема вирішується комбінуванням СОМБП і АСМ або СТМ з управлінням по  $z$ . У таких комбінованих приладах запис зображення здійснюється водночас за двома каналами, один з яких відтворює рельєф поверхні, а інший – локальний розподіл показника заломлення світла у найближчій приповерхневій ділянці.

### ПІДСУМКИ

#### Необхідно зрозуміти:

1. Важливість та особливості методів дослідження наноструктур та наноматеріалів.
2. Необхідність безруйнівної діагностики наноматеріалів *in situ* під час технологічних процесів.
3. Принципи дії основних електронних та іонних аналітичних методів.
4. Фізичні засади рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, електронної оже-спектроскопії та вторинної іонної мас-спектроскопії.
5. Фізичні принципи дифракційних методів: дифракції низькоенергетичних електронів та відбитих електронів з високою енергією.

## **Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів**

---

6. Фізичні принципи використання іонного мікросонду для аналізу поверхонь наноматеріалів.
7. Суть методу низькоенергетичного зворотнього розсіювання іонів.
8. Принципи, покладені у основу методу спектроскопії іонно-індукованого оптичного випромінювання збудженими розпорошеними частинками.
9. Фізичні засади методів резерфордівського зворотнього розсіювання іонів і аналізу з використанням ядерних реакцій.
10. Побудову, переваги і недоліки просвітчастої та растрової електронної мікроскопії.
11. Суть та особливості методів скануючої зондової мікроскопії.
12. Фізичні засади скануючої тунельної мікроскопії.
13. Побудову та фізичні процеси у різних режимах роботи атомного силового мікроскопа.
14. Специфіку досліджень за допомогою магніто-силового та електросилового скануючих мікроскопів.
15. Фізичні засади зняття дифракційних обмежень у скануючому оптичному мікроскопі ближнього поля.

### **Треба вміти:**

1. Пропонувати підходи до вибору конкретних мікроскопічних, дифракційних та спектроскопічних методів аналізу наноматеріалів.
2. Аналізувати отримані спектри та розраховувати концентрації атомів при використанні методів спектрального аналізу.
3. Якісно аналізувати структуру плівок з розташування рефлексів на зображеннях, отриманих дифракційними методами.
4. Пропонувати підходи до вибору методу електронної мікроскопії.
5. Аналізувати вплив різних факторів на роздільну здатність методів скануючої зондової мікроскопії.
6. Аргументувати застосування режимів роботи атомного силового мікроскопа.
7. Пропонувати і обґрунтовувати вибір методу скануючої зондової мікроскопії в залежності від матеріалу та характеристик зразка, що досліджується.

### **Слід запам'ятати, що:**

## **Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів**

---

1. Дослідження наноструктур, низькорозмірних систем і наноструктурованих матеріалів підвищує вимоги до роздільної здатності існуючих методів мікроаналізу, точності обробки результатів та захисту від зовнішніх чинників.
2. Основними завданнями наноструктурного аналізу є визначення морфології, хімічного складу окремих фаз, зерен, структурних утворень та атомно-молекулярної структури.
3. За принципом дії методи аналізу поділяють на активні та пасивні.
4. Методи нанодіагностики повинні бути за можливості неруйнівними і давати інформацію не тільки про структурні властивості нанооб'єктів, а й про їхні електронні властивості з атомною роздільною здатністю.
5. Основними групами методів дослідження наноматеріалів є: мікроскопічні методи візуалізації, дифракційні методи структурного аналізу та спектроскопія.
6. Електронний мікроскоп може візуалізувати об'єкти в 1000 разів менші, ніж оптичні мікроскопи, оскільки роздільна здатність цих мікроскопів обмежена довжиною хвилі електрона, а не світла.
7. Деякі види електронних мікроскопів суміщені з іншими методами візуалізації або аналізу наноструктур.
8. Скануючий тунельний мікроскоп дозволяє проводити дослідження окремих атомів і молекул, нанокластерів, спостерігати процеси перебудови поверхні, процеси адсорбції і десорбції на атомно-молекулярному рівні окремих атомів, а також вимірювати коливальні спектри молекул.
9. Розвиток скануючої зондової мікроскопії став основою для створення нових методів у технології складання структур з нанометровими масштабами – атомної інженерії.
10. Розрізняють два режими роботи скануючого тунельного мікроскопа: при постійному тунельному струмі та при постійній відстані до поверхні зразка.
11. Роздільна здатність скануючого тунельного мікроскопа лімітується радіусом кривизни вістря зонда.
12. Недолік скануючого тунельного мікроскопа на відміну від атомного силового мікроскопа – це неможливість досліджувати непровідні поверхні (діелектрики).

## **Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів**

---

13. Зазвичай відхилення кантилевера атомного силового мікроскопа вимірюється за допомогою лазерного променя, відбитого від нього і падаючого на матрицю фотодіодів або другим зондом, який виконується за принципом скануючого тунельного мікроскопа.
14. Розрізняють статичний та динамічний контактні режими роботи атомного силового мікроскопа та неконтактний метод.
15. Фазовий метод атомно-силової мікроскопії зазвичай доповнює амплітудний, є більш чутливим та дозволяє отримати більш контрастні переходи на зображеннях.
16. Картина огляду атомного силового мікроскопа лімітована частками мкм, що пов'язано з межами відхилень п'єзоактуаторів, тоді як растровий електронний мікроскоп починає дослідження поверхні з малими збільшеннями, і дослідник може сконцентруватися на деталях поверхні, які його цікавлять.
17. Магніто-силова мікроскопія дозволяє досліджувати окремі магнітні ділянки та домени з розмірами від кількох одиниць до кількох десятків нанометрів. Вістря зонда при цьому вкривається ферромагнітним матеріалом.
18. Електросилова мікроскопія є різновидом двохпрохідної методики атомної силової мікроскопії, яка заснована на детектуванні електричної взаємодії електропровідного зонда з підкладкою.
19. Роздільна здатність скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля обмежена апертурою близького поля пристрою, а не довжиною хвилі світла, що використовується.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Перерахуйте основні завдання наноструктурного аналізу.
2. Поясніть, за якими ознаками методи дослідження нанооб'єктів поділяють на активні та пасивні. Наведіть приклади.
3. Перелічіть основні групи методів нанодіагностики.
4. Перелічіть електронні та іонні методи діагностики наноструктур.

## Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів

---

5. Приведіть схематичне зображення процесу фотоелектронної спектроскопії.

6. Поясніть, чим визначається чутливість та роздільна здатність оже-спектроскопії.

7. Поясніть необхідність використання еталонних зразків у оже-спектроскопії.

8. Охарактеризуйте метод вторинної іонної мас-спектроскопії, статичний та динамічний різновиди.

9. Поясніть, як за розташуванням рефлексів у методі дифракції низькоенергетичних електронів отримують інформацію про тип решітки, про забруднення на поверхні, про аморфізацію поверхні кристала.

10. Охарактеризуйте метод зворотнього розсіювання низькоенергетичних іонів та порівняйте його чутливість з чутливістю оже-спектроскопії та вторинної іонної мас-спектроскопії.

11. Чим визначається поперечна роздільна здатність методу іонного мікросонду?

12. Порівняйте резерфордівське зворотнє розсіювання іонів і аналіз з використанням ядерних реакцій. Охарактеризуйте два підходи до отримання профілю розподілу елементів за глибиною.

13. Дайте коротку характеристику методу дифракції відбитих електронів з високою енергією та наведіть методи мікроскопії та нанотехнологічні процеси, з якими він може бути поєднаним.

14. Порівняйте два основні методи електронної мікроскопії.

15. Наведіть електронно-оптичну схему електронного мікроскопа, що просвічує.

16. Перелічіть та охарактеризуйте види катодів, які використовують у просвітчастій електронній мікроскопії.

17. Наведіть спрощену будову растрового електронного мікроскопа.

18. Поясніть, чому растрові електронні мікроскопи поступаються за максимальною роздільною здатністю мікроскопам, що просвічують.

19. Перерахуйте, які системи є загальними для методів скануючої зондової мікроскопії.

## **Розділ 4. Методи дослідження наноструктур та наноматеріалів**

---

20. Поясніть, як будуються системи сканування на п'єзоелектричних актуаторах, які проблеми при цьому вирішують?
21. Поясніть суть та наведіть приклади методів атомної інженерії.
22. Поясніть, чому винахід скануючого тунельного мікроскопа вважають однією з головних подій вторгнення нанотехнологій у реальне життя?
23. Опишіть фізичні засади роботи скануючого тунельного мікроскопа.
24. Охарактеризуйте матеріали та методи виготовлення зондів для скануючої тунельної мікроскопії.
25. Наведіть два методи вимірювання переміщення кантилевера атомного силового мікроскопа.
26. Перелічіть та поясніть фізичні принципи різних режимів роботи атомного силового мікроскопа.
27. Наведіть послідовність технологічних операцій з виготовлення кремнієвих кантилеверів.
28. Порівняйте можливості атомно-силової мікроскопії з растровою електронною мікроскопією.
29. Зробіть порівняльний аналіз амплітудного та фазового метода атомно-силової мікроскопії.
30. Які об'єкти можна візуалізувати за допомогою магніто-силової мікроскопії?
31. Які сили, крім ван-дер-ваальсовських, можна вимірювати та візуалізувати методом електросилової мікроскопії?
32. Опишіть послідовність двопрхідної методики електросилової мікроскопії.
33. Поясніть, чому безконтактна електросилова мікроскопія призводить до більш високої роздільної здатності.
34. Поясніть як у скануючому оптичному мікроскопі ближнього поля долається обмежена через дифракцію світла роздільна здатність звичайного оптичного мікроскопа.
35. Наведіть варіанти побудови скануючого оптичного мікроскопа ближнього поля та особливості конструкції його зонда.

## **РОЗДІЛ 5**

# **ГАЗОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ КВАНТОВИХ ШАРІВ ІЗ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК (МОС-ГІДРИДНА ЕПІТАКСІЯ)**

Як і МПЕ, МОС-гідридна епітаксія є одним з різновидів газофазної епітаксії. Її визначальною ознакою є використання в технологічному процесі вирощування тонких шарів металоорганічних сполук і гідридів як джерел елементів росту.

Гідриди – це сполуки різних елементів із воднем, а термін “металоорганіка” об’єднує широкий клас речовин, які містять зв’язки “метал–вуглець” (так звані *металоорганічні сполуки*) або зв’язки “метал–вуглець–кисень” (так звані *алкоксиди*). Для транспортування цих реагентів у зону росту плівки використовують газ-носій, який повинен бути чистим і не вступати в реакцію з підкладкою і плівкою, що росте. На сьогодні у ролі такого носія в установках МОС-гідридної епітаксії використовують переважно водень як найчистіший із газів, які дає змогу отримувати сучасна промисловість.

Метод МОС-гідридної епітаксії бере свій початок з 1968 року, коли вперше було показано, що розкладаючи газову суміш триметилгалію  $Ga(CH_3)_3$  і гідриду миш’яку  $AsH_3$  в атмосфері водню  $H_2$  за температури 600–700 °С, можна вирощувати тонкі епітаксійні плівки  $GaAs$  у відкритому реакторі проточного типу. Схематичне зображення такого реактора показано на рис. 5.1. Типові реактори, які використовують у сучасних установках МОС-гідридної епітаксії, мають пристрій, який уможлиблює приєднання до них кількох металоорганічних і гідридних джерел. Тому цим методом в єдиному ростовому циклі можуть бути вирощені не тільки окремі тонкі епітаксійні шари, а й різноманітні багат шарові структури.

Фізичний принцип МОС-гідридної епітаксії полягає у наступному. За допомогою водню, який продувається через реактор для росту тонких епітаксійних шарів, де розміщені підкладки, до останніх



## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

подають чітко визначені кількості (потoki) металоорганічних і гідридних сполук необхідних елементів. Підкладка нагрівається до температури, за якої металоорганіка і гідриди розкладаються на складові, тобто відбувається піроліз. У зоні піролізу виділяються необхідні для росту епітаксійного шару елементи, які взаємодіючи з підкладкою і між собою, спричиняють ріст плівки на поверхні підкладки.

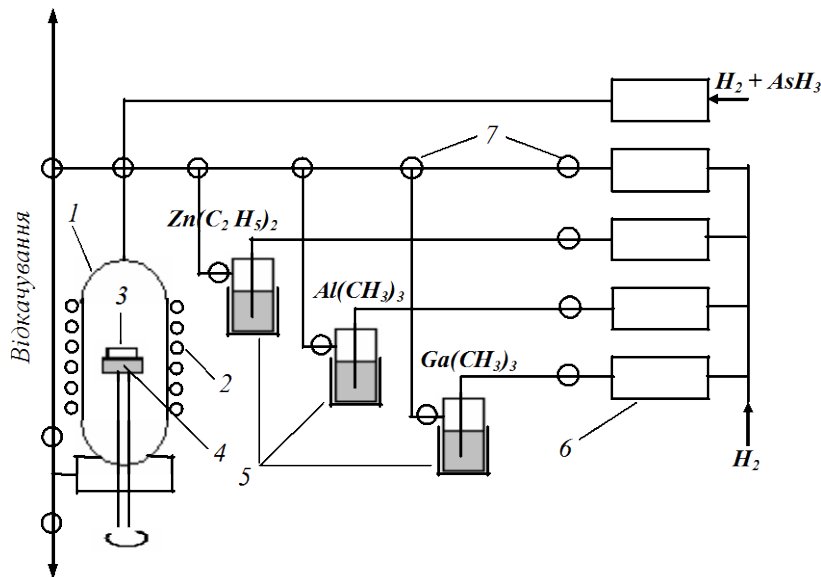


Рис. 5.1. Схематичне зображення вертикального реактора для МОС-гідридної епітаксії за атмосферного тиску, що використовується для росту легованих епітаксійних шарів  $Al_{1-x}Ga_xAs$ : 1 – кварцовий реактор, 2 – високочастотний нагрів, 3 – підкладка, 4 – тримач, 5 – термостабілізовані комірці, 6 – датчі потоку, 7 – пневматичні клапани

Приклади металоорганіки, яка широко застосовується для МОС-гідридної епітаксії елементарних напівпровідників, таких як  $Si$ ,  $Ge$ , сполук  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  та їхніх твердих розчинів, наведено у табл. 5.1.

Металоорганічні сполуки, які становлять інтерес для вирощування напівпровідникових плівок, за кімнатної температури здебільшого є рідинами, хоча деякі з них перебувають у твердому стані. Ці речовини мають переважно високі тиски парів і легко можуть бути доставлені в зону реакції пропусканням газу-носія через рідину або над твердим тілом, які відіграють роль джерела металоорганіки. Гідриди, які використовують для росту напівпровідникових плівок, за кімнатної температури є газами і застосовуються переважно як невеликі добавки до  $H_2$ .

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

Таблиця 5.1

Приклади металоорганічних сполук і гідридів, які використовують для вирощування епітаксійних шарів елементарних напівпровідників, хімічних сполук та їхніх твердих розчинів

Вирощуваний напівпровідник	Вихідні матеріали		Підкладка
	Джерело елементів металів	Джерело елементів неметалів	
<i>Si</i>		<i>SiH<sub>4</sub></i>	<i>Si</i>
<i>Ge</i>		<i>GeH<sub>4</sub></i>	<i>Ge</i>
<i>CdTe</i>	<i>Cd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	<i>TeH<sub>2</sub></i>	<i>CdTe</i>
<i>CdHgTe</i>	<i>Cd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i> <i>Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	<i>TeH<sub>2</sub></i>	<i>CdTe</i>
<i>GaAs</i>	<i>Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>AsH<sub>3</sub></i>	<i>GaAs</i>
<i>AlGaAs</i>	<i>Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i> <i>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>AsH<sub>3</sub></i>	<i>GaAs</i>
<i>InP</i>	<i>In(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>PH<sub>3</sub></i>	<i>InP</i>
<i>InGaAsP</i>	<i>In(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></i> <i>Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>AsH<sub>3</sub></i> <i>PH<sub>3</sub></i>	<i>InP</i>
<i>PbTe</i>	<i>Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub></i>	<i>TeH<sub>2</sub></i>	<i>PbTe</i>
<i>PbSnTe</i>	<i>Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub></i> <i>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub></i>	<i>TeH<sub>2</sub></i>	<i>PbTe</i>

Металоорганічні і гідридні компоненти змішуються в газовій фазі і піролізується в потоці  $H_2$  у відкритому реакторі за атмосферного або дещо зниженого (~70 мм рт. ст.) тиску. Температура піролізу, як правило, становить 600–800 °С. Газові суміші нагріваються зазвичай потужним високочастотним нагрівачем – генератором. Генератор нагріває також графітовий тримач, на якому розміщено підкладки. Газова суміш поблизу поверхні підкладки нагрівається до високих температур, тоді як стінки реакційної камери залишаються порівняно холодними. Відповідно піроліз тут не проходить, тому плівка росте лише на нагрітих підкладках і не росте на холодних

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

стінках реактора. Це запобігає забрудненню реактора і забезпечує малі втрати речовин, що реагують, на його поверхні.

Велика кількість металоорганічних сполук і гідридів створює реальну можливість вирощування за допомогою МОС-гідридної епітаксії плівок різноманітних напівпровідникових матеріалів. На сьогодні цим методом одержуть вже усі принципово важливі напівпровідники – кремній, германій, сполуки  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  і тверді розчини на їхній базі.

Змінюючи газову атмосферу в реакторі, методом МОС-гідридної епітаксії можна здійснювати ріст багатошарових епітаксійних структур, наприклад, таких важливих на сьогодні як надґратки. Час, необхідний для повної зміни складу газу в реакторі, визначається величиною газового потоку. Експериментально було встановлено, що навіть за великих потоків газу замінювати їх можна доволі швидко, отримуючи гетероструктури різного складу. Експериментальні дослідження щодо надґраток  $GaAs / Al_{1-x}Ga_xAs$ , наприклад, виконані із використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії, свідчать, що МОС гідридна епітаксія, особливо під час використання автоматизованих систем росту і зниженого тиску в реакторі, дає змогу отримувати надґратки високої структурної досконалості з товщиною шарів до 1,5 нм. Такий самий масштаб мають технологічні нерівності поверхні. Переходи між різними квантовими шарами надґраток є атомарно різкими. Зрозуміло, що це кращі результати, але вони наочно ілюструють потенційні можливості методу.

### **5.1. МОС-ГІДРИДНА ЕПІТАКСІЯ І ПІРОЛІЗ**

Першочергову роль у процесі МОС-гідридної епітаксії тонких шарів напівпровідників відіграє піроліз складних молекул, тобто їхній розклад на складові під впливом нагрівання до високої, близько 600–800 °С температури. Реакція піролізу є обов'язковою для епітаксії з металоорганічних сполук і гідридів, оскільки для того, щоб деякий хімічний елемент міг вступити в реакцію з іншими елементами чи/і підкладкою для формування епітаксійного шару,

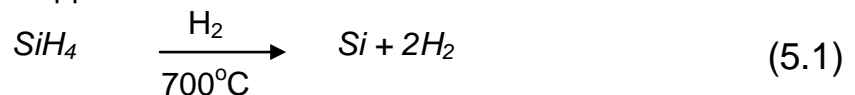
## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

його потрібно спочатку звільнити від вихідних хімічних зв'язків із воднем чи вуглецевими групами.

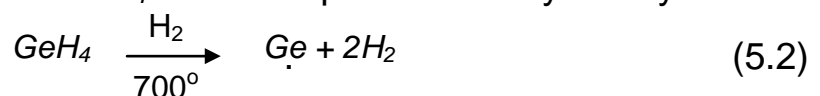
На перший погляд, реалізація методу МОС-гідридної епітаксії є доволі простою. Для цього достатньо доставити металоорганіку і гідриди в зону росту, змусити їх за допомогою піролізу розпастися на складові елементи поблизу підкладки чи на її поверхні і створити умови для взаємодії вивільненого ростового матеріалу між собою і з підкладкою для формування на поверхні останньої тонкого епітаксійного шару. Але реально ситуація насправді є не настільки простою, оскільки процеси, які відбуваються у газовій фазі під час формування сумішей металоорганіки і гідридів, окрім корисних реакцій піролізу, можуть супроводжуватися і паразитними хімічними реакціями утворення сполук, у край небажаних для епітаксії.

Розглянемо спочатку прості випадки, коли хімічні реакції процесу не ускладнюють нарощування тонкої плівки за допомогою піролізу і останній веде до росту епітаксійних шарів елементарних напівпровідників, напівпровідникових сполук та їхніх твердих розчинів.

Тонку плівку кремнію можна виростити, використовуючи як вихідний матеріал, наприклад, силан – сполуку кремнію і водню  $SiH_4$ . Реакція має такий вигляд:



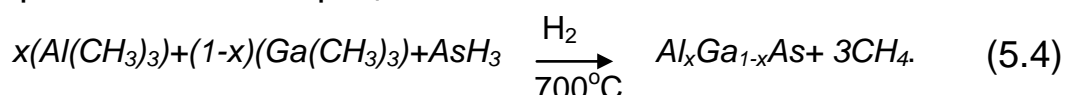
Аналогічний вигляд має реакція піролізу, за допомогою якої зі сполуки германію і водню  $GeH_4$  можна виростити тонку плівку  $Ge$ :



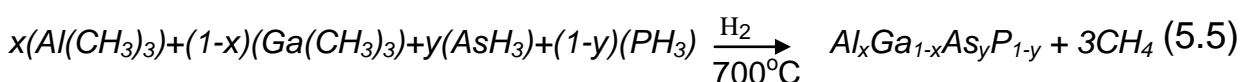
Реакція піролізу, яка приводить до нарощування плівки  $GaAs$  із використанням триметилу галію і гідриду миш'яку, має такий вигляд:



Для вирощування потрібного твердого розчину  $Al_xGa_{1-x}As$  може бути використаний такий процес:



Четвертий твердий розчин, наприклад,  $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  може бути отриманий так:



## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

У наведених прикладах систем  $A^{III}B^V$  склад епітаксійної плівки безпосередньо визначається відношенням у газовій фазі вихідних парціальних тисків триметилу галію, триметилу алюмінію та гідридів миш'яку і фосфору. Експерименти показують, що для того, щоб одержати гладкі шари високої якості, парціальні тиски гідридів елементів п'ятої групи повинні значно перевищувати парціальні тиски метилів чи етилів елементів третьої групи. Наприклад, у випадку  $GaAs$  парціальний тиск арсину в реакції (5.3) повинен щонайменше у десять разів перевищувати тиск триметилу галію.

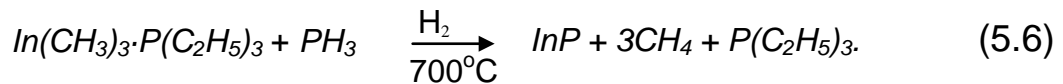
На жаль, такий простий зв'язок, як у реакціях (5.3–5.5), між складом газової фази і складом твердої плівки, яка росте при МОС-гідридній епітаксії, простежується далеко не завжди. Яскравим прикладом цього може бути перехід від одного представника напівпровідників групи  $A^{III}B^V$  –  $GaAs$  до іншого –  $InP$ . Здавалось би, він зводиться до простої заміни триметилу галію  $Ga(CH_3)_3$  на триметил індію  $In(CH_3)_3$  і гідриду миш'яку  $AsH_3$  на гідрид фосфору  $PH_3$ . Однак виявляється, що хімічні властивості газової суміші, яка містить  $In(CH_3)_3$  і  $PH_3$ , є зовсім іншими, ніж хімічні властивості суміші, що містить  $Ga(CH_3)_3$  і  $AsH_3$ , що створює значні технологічні проблеми.

Реакції в однорідній газовій суміші, які для напівпровідникових сполук, що містять  $Ga$  і  $Al$ , не створюють серйозних проблем для сполук, що містять  $In$ , повністю визначають процес росту. Під час вирощування  $InP$  ці реакції можуть призводити до утворення аддукту (аддукт – сполука між молекулою, що є акцептором електронів, і молекулою, що є їхнім донором)  $InR_3 \cdot PH_3$  ( $R$  – алкіл, радикал, як-от метил  $CH_3$ , етил  $C_2H_5$ , пропіл  $C_3H_7$  тощо), що є нестійким і спонтанно розпадається, утворюючи нелеткий полімер  $(InRPH)_n$  і газоподібний алкан – метан  $CH_4$ , етан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$  тощо. Полімер конденсується на підході до ростової зони реактора, спричиняючи зниження швидкості росту та однорідності складу епітаксійного шару, що росте. Тому вирощений у такий спосіб  $InP$  з погляду як морфології, так і фізичних властивостей, може мати не дуже високу якість.

Зменшення впливу паразитних реакцій, які відбуваються у газовій фазі, що використовується для росту індіймісних напівпровідників  $A^{III}B^V$  в технології МОС-гідридної епітаксії або взагалі його ліквідації вдається досягти, знижуючи тиск газу в

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

реакторі для росту тонких плівок і використовуючи як металоорганічне джерело індію не його триметил чи триетил, а й аддукт, найпридатнішим з яких вважається  $In(CH_3)_3 \cdot P(C_2H_5)_3$ . Додаток  $PH_3$  до цього аддукту веде до утворення  $InP$  згідно з реакцією:



### 5.2. КРИСТАЛІЗАЦІЯ В ПРОЦЕСІ МОС-ГІДРИДНОЇ ЕПІТАКСІЇ

У процесі МОС-гідридної епітаксії кристалізація здійснюється під час пропускання однорідної газової суміші реагентів з газами-носіями над нагрітою підкладкою у реакторі з холодними стінками. Визначальними для епітаксії є характер протікання газу через реактор, а також термодинаміка і кінетика хімічних реакцій.

Для того, щоб епітаксійний процес був контрольованим, газовий потік у реакторі повинен бути передовсім ламінарним, тобто газ повинен текти шарами, не змішуючись. Параметром, за яким оцінюється режим протікання газу чи рідини через реактор, є число Рейнольдса  $Re$  – безрозмірна характеристика, яка визначається так:

$$Re = l v \rho / \mu, \quad (5.7)$$

де  $l$  – характеристичний розмір, який для реактора у вигляді труби відповідає її діаметру  $D_r$ ;  $v$  – швидкість протікання газу;  $\rho$  – його густина;  $\mu$  – в'язкість, яка визначає здатність газу чинити опір переміщенню однієї його частини відносно іншої. Вважається, що течія газу чи рідини є ламінарною, якщо число Рейнольдса для неї є меншим від деякого критичного значення  $Re_{cr}$ , величина якого залежить від конкретної форми каналу, вздовж якого формується течія. Наприклад, для потоку в круглій трубі  $Re_{cr} \approx 2300$ . Якщо у співвідношення (5.7) підставити значення густини і в'язкості типового для МОС-гідридної епітаксії газу-носія водню –  $\rho \approx 0,07 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu \approx 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$ , – то неважко побачити, що значення числа Рейнольдса буде меншим від критичної величини діаметрів реактора близько кількох сантиметрів і швидкостей потоку близько одиниці – десятки сантиметрів за секунду, що відповідає реальним ситуаціям.

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

Внаслідок в'язкості рух газу каналом поблизу його стінок гальмується. Тому в технологічному реакторі для МОС-гідридної епітаксії поблизу стінок реактора і підкладок для епітаксійного росту формується приграничний стаціонарний шар зі зменшеною швидкістю руху газу – так званий *квазінерухомий прошарок*. Товщина цього прошарку у визначається як

$$y = \sqrt{x D_r / \text{Re}}, \quad (5.8)$$

де  $x$  – відстань, на яку поширився газовий потік уздовж осі реактора.

Із співвідношення (5.8) бачимо, що товщина квазінерухомого прошарку збільшується в міру того, як газовий потік заглиблюється в реактор. Вона також збільшується у разі зменшення густини газу в потоці. Це означає, що на формування квазінерухомого прошарку можна цілеспрямовано впливати, змінюючи тиск газу в реакторі, який за постійного об'єму пропорційний до густини газу за заданої температури. Товщина квазінерухомого прошарку залежить також від швидкості продування газу – що ця швидкість більша, то товщина прошарку менша.

Формування квазінерухомого прошарку газу, що тече вздовж циліндричної труби, схематично показано на рис. 5.2. Він виникає поблизу стінок труби (а в технологічному реакторі для епітаксії – також біля підкладок на тримачі). В міру заглиблення в трубу товщина квазінерухомого прошарку газу збільшується аж до повного його змикання. Однак щоб таке змикання відбулося, труба, якою тече газ, повинна мати досить велику довжину.

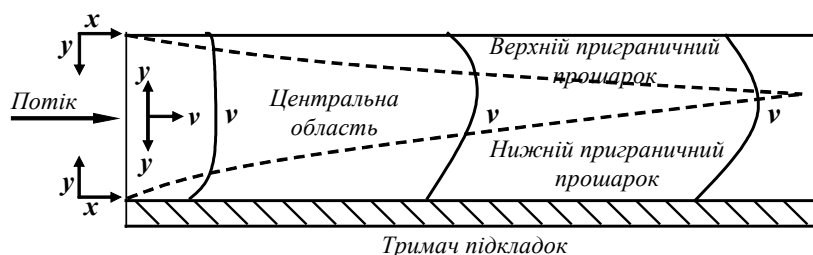


Рис. 5.2. Схематичний переріз розподілу швидкості руху газового потоку як функції поперечної координати  $y$  за різних фіксованих значень по вздовжньої координати  $x$  та утворення приграничних квазінерухомих прошарків у циліндричному реакторі

Квазінерухомий приграничний до підкладок прошарок відіграє надзвичайно важливу роль у МОС-гідридній епітаксії. Через нього

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

вихідні реагенти переносяться з газового потоку до поверхні підкладки, а продукти реакції дифундують у зворотному напрямку і виносяться з реактора потоком газу. Потоки реагентів, спрямовані до поверхні підкладки і від неї, пов'язані складною залежністю з температурою, тиском у системі, концентрацією реагентів і товщиною приграничного прошарку. У першому наближенні їх можна оцінити на підставі першого закону Фіка:

$$J = D \frac{dN}{dy} \approx D \frac{N_g - N_s}{y}, \quad (5.9)$$

де  $N_g$  і  $N_s$  – концентрація реагентів у газовому потоці і поблизу поверхні підкладки відповідно;  $D$  – коефіцієнт дифузії реагенту в газовій фазі, який залежить від тиску і температури;  $y$  – товщина приграничного прошарку;  $J$  – потік реагентів, який характеризує кількість молекул чи атомів, які проходять через одиницю площі за одиницю часу. Як бачимо, для забезпечення однорідності товщини епітаксійних плівок, що будуть формуватися на підкладках, розміщених у різних місцях уздовж осі реактора, яка буде безпосередньо залежати від величин поперечних потоків реагентів через приграничний шар, необхідно домагатися узгодження розподілу товщини приграничного прошарку зі зміною температури і концентрації реагентів у реакторі.

Схематично процес МОС-гідридної епітаксії на прикладі вирощування тонких плівок  $GaAs$  показано на рис. 5.3. У центральній частині реактора і поблизу тримачів з підкладками умови для протікання газу різні. По центру газ протікає вільно, а поблизу підкладок потік гальмується, що і спричиняє виникнення поблизу поверхні підкладки згадуваного квазінерухомого дифузійного приграничного прошарку.

У приграничному шарі не тільки швидкість газу відрізняється від її значення у потоці, що надходить у реактор. Тут формується також істотний радіальний розподіл температури, який, у свою чергу, веде до істотного розподілу вихідних реагентів і продуктів їхнього піролізу, необхідних для формування епітаксійної плівки. Сукупна картина процесів у квазінерухомому прошарку – розподіл по нормалі до поверхні підкладки температури, швидкості газового потоку, концентрації вихідних матеріалів та продуктів їхнього піролізу – показана схематично на рис. 5.4.



## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

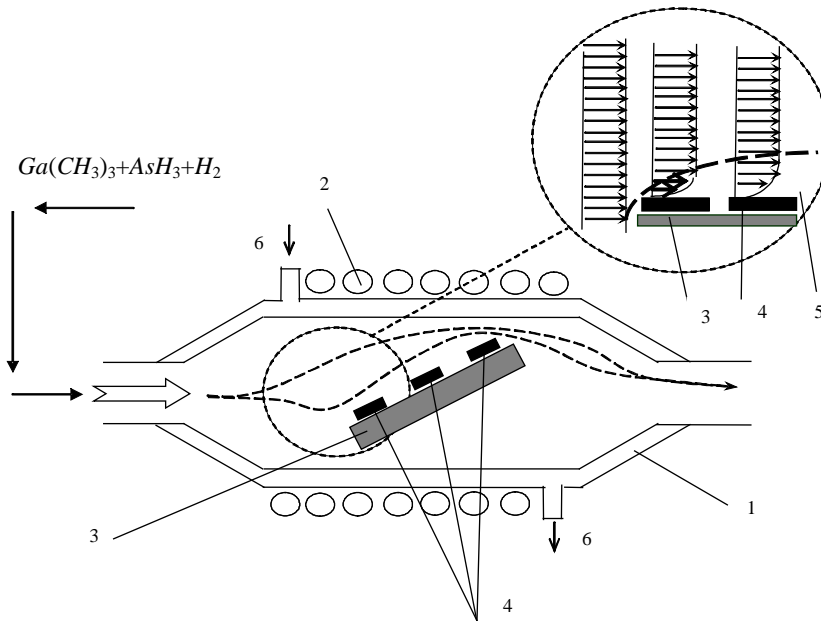


Рис. 5.3. Схематичне зображення горизонтального реактора з холодними стінками для МОС-гідридної епітаксії: 1 – кварцова трубка; 2 – котушка високочастотного генератора; 3 – тримач, що нагрівається; 4 – підкладки; 5 – дифузійний приграничний шар; 6 – водяне охолодження

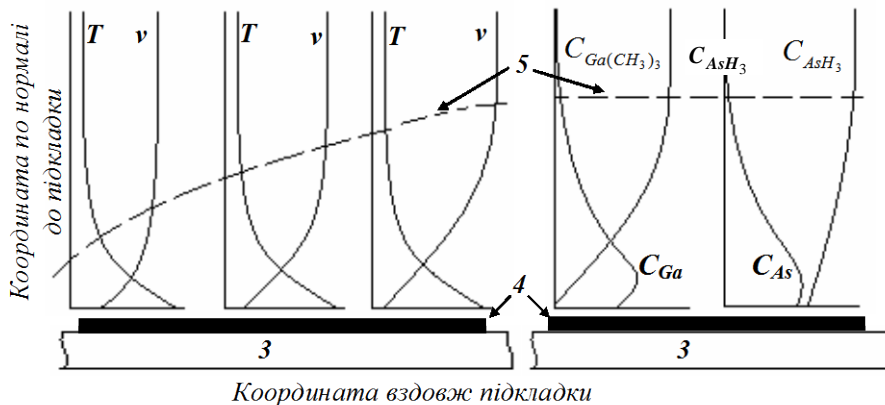


Рис. 5.4. Схематичне зображення розподілу температури  $T$ , швидкості потоку  $v$  і концентрації реагентів  $C_{Ga(CH_3)_3}$ ,  $C_{AsH_3}$ ,  $C_{Ga}$ ,  $C_{As}$  у дифузійному приграничному шарі, що виникає під час вирощування епітаксійних шарів методом МОС-гідридної епітаксії. 3 і 4 – те саме, що й на рис. 4.3

Природно, що максимальною температура є на межі твердої і газової фази – поблизу поверхні підкладки, оскільки підкладки з

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

тримачами безпосередньо нагріваються високочастотним випромінюванням індуктора. Це спричиняє той ефект, що чим ближче до підкладки, тим інтенсивніший піроліз металоорганіки і гідриду. Тому у приграничному прошарку спостерігаємо, що чим ближче до поверхні підкладки, тим концентрація вихідних сполук для росту плівки є меншою. Внаслідок того ж таки піролізу концентрація кінцевих його продуктів – атомів галію і миш'яку в газовій фазі у напрямку до поверхні підкладки зростає. На поверхні підкладки ці атоми зв'язуються в епітаксійний шар, тому безпосередньо біля самої поверхні концентрація галію і миш'яку, в газовій фазі зменшується.

Поповнення концентрації реагентів на поверхні підкладки – як вихідних, які несуть з собою атоми, необхідні для росту епітаксійного шару, так власне і самих цих атомів, продуктів піролізу – відбувається за рахунок дифузії через квазінерухомий прошарок. Дифузія реагентів через приграничний прошарок є найповільнішим процесом у послідовності подій, пов'язаних з МОС-гідридною епітаксією. Тому часто саме вона визначає швидкість росту епітаксійної плівки в цьому процесі.

Аналіз показує, що основними чинниками, які визначають швидкість росту плівок у методі МОС-гідридної епітаксії, є швидкість газового потоку в реакторі, парціальний тиск реагентів у газовому потоці і температура підкладки.

Збільшення швидкості газового потоку в реакторі прискорює ріст епітаксійного шару. Це відбувається з двох основних причин. По-перше, підвищення швидкості газового потоку збільшує кількість "будівельного матеріалу" для росту плівок, який проходить через реактор за одиницю часу. По-друге, вказане підвищення швидкості зменшує товщину квазінерухомого приповерхневого прошарку газу (див. формули 5.7 і 5.8) і тим самим збільшує складову швидкості росту, зумовлену дифузією через цей прошарок.

Підвищення парціального тиску реагентів у газовому потоці також завжди збільшує швидкість росту з тих самих причин – збільшення кількості будівельного матеріалу у реакторі і зменшення товщини квазінерухомого газового прошарку. Парціальними тисками різних газових компонентів можна керувати за допомогою електронної системи, яка контролює швидкість потоку від кожного з

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

джерел. Це дає змогу з винятково високою точністю керувати усіма параметрами росту, забезпечуючи відтворюваність результатів.

Вплив температури підкладки на швидкість росту епітаксійного шару не такий однозначний, як вплив попередніх двох чинників. Все залежить від природи процесів, що лімітують ріст шару. Якщо швидкість росту лімітується поверхневою кінетикою, то вона збільшується у разі підвищення температури підкладки, оскільки зростання температури пришвидшує всі кінетичні процеси. Якщо швидкість росту епітаксійного шару визначає термодинаміка процесу, то у разі МОС-гідридної епітаксії, де процеси росту мають екзотермічний характер, тобто супроводжуються виділенням тепла, підвищення температури підкладки зменшує рівноважний вихід реакції і зменшує в такий спосіб швидкість росту шару. Якщо ріст епітаксійного шару лімітується дифузією реагентів через квазінерухомий приграничний газовий прошарок, то температура підкладки мало впливає на швидкість росту шару.

Важливою ознакою МОС-гідридної епітаксії є те, що за цієї технології вирощування епітаксійних шарів здійснюється в істотно нерівноважних умовах. Нерівноважні умови створюються спеціально, коли газова фаза, яка подається в реактор для росту плівки, забезпечує концентрацію реагентів, наприклад, *Ga* і *As*, більшу за рівноважну для системи “газова фаза – тверда фаза” (тобто епітаксійна плівка) за температури росту. Змінюючи величину цього відхилення від рівноважного значення, можна регулювати швидкість росту плівок.

### **5.3. ТЕХНОЛОГІЯ МОС-ГІДРИДНОЇ ЕПІТАКСІЇ І РОБОЧИЙ ТИСК ГАЗОВИХ КОМПОНЕНТІВ**

Першочерговою вимогою до епітаксійних шарів, які вирощуються для створення приладних структур, є строга визначеність їхньої товщини. Звідси випливає, що перехідні границі підкладка – шар чи шар – шар повинні бути різкими, а товщина перехідного шару, в якому відбувається зміна складу структури чи концентрації легувальної домішки, повинна бути якомога меншою, щонайменше не перевищувати 10 нм.

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

Розмивання як профілю легування, так і профілю складу структури на гетерограниці першочергово може виникати як результат дифузії легувальних домішок чи власних компонентів епітаксійних шарів у твердій фазі. Стосовно ж технології МОС-гідридної епітаксії найчастіше причина таких ефектів полягає в тому, що для заміни газової суміші в ростовому реакторі необхідний певний час. Інакше кажучи, формування різкого профілю гетерограниці за МОС гідридної епітаксії вимагає різкої заміни у ростовому реакторі газової суміші одна на іншу.

Є дві принципово різні можливості зазначеної різкої заміни газової суміші у реакторі для росту плівки. Перша полягає в тому, щоб на час встановлення потоку нової газової суміші, необхідної для нарощування наступного шару, слід повністю зупинити ріст плівки. Таке рішення можливе, але технологічно не виправдане.

Інший підхід до реалізації різкої зміни газової суміші в реакторі полягає у збільшенні швидкості потоку газу крізь реактор – що більша швидкість потоку, то менше часу газ затримується в реакторі, що й дає змогу швидше замінювати газу суміш у ньому. Однак підвищення швидкості газового потоку може породити і негативний ефект – за великої швидкості в ростову камеру буде заноситися велика маса холодного газу. Це призводитиме до надмірного і нерівномірного охолодження підкладки, а відтак до погіршення однорідності товщини й інших важливих характеристик нарощуваних епітаксійних шарів. Тому підвищувати швидкість газового потоку бажано так, щоб не збільшувати при цьому масу газу, яка переноситься крізь реактор за одиницю часу. Цього можна досягти, знижуючи тиск газової суміші в реакторі. На перший погляд це може видаватися протиприродним, але насправді таке поєднання швидкості газового потоку і тиску газу в реакторі є цілком реальним, оскільки тиск газу визначається інтенсивністю хаотичного, а не спрямованого руху молекул і атомів. Тому в сучасних установках МОС-гідридної епітаксії епітаксійні шари і структури вирощують за зниженого тиску газу в реакторі. Це дає змогу збільшувати швидкість руху газів, не змінюючи величини потоку маси. Як результат, вдається досягти підвищення однорідності товщини епітаксійних шарів, що ростуть, особливо коли формування епітаксійного шару визначається дифузією атомів крізь квазінерухомий приграничний

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

прошарок, як, наприклад, для всіх без винятку напівпровідникових матеріалів групи  $A^{III}B^V$ .

Ще однією позитивною рисою використання технології зниженого тиску газової суміші в ростовому реакторі за МОС-гідридної епітаксії, як уже згадувалося, є те, що таке зниження тиску зменшує можливості для проходження у газовій суміші паразитних реакцій. Це підвищує як однорідність нарощуваних епітаксійних шарів, так і ступінь різкості профілів зміни концентрації легувальних домішок на межі шару і підкладки чи різних шарів між собою.

### 5.4. ЛЕГУВАННЯ У ПРОЦЕСІ МОС-ГІДРИДНОЇ ЕПІТАКСІЇ

Легування епітаксійного шару, що росте за МОС-гідридної епітаксії, здійснюють, вводячи у газовий потік відповідний реагент. Для легування, наприклад, систем  $A^{III}B^V$  домішками *p*-типу зазвичай використовують металоорганіку, таку як диетил цинку  $Zn(C_2H_5)_2$  для легування цинком чи диметил кадмію  $Cd(CH_3)_2$  для легування кадмієм. Як домішки *n*-типу використовують гідриди –  $SiH_4$  для легування кремнієм,  $H_2Se$  для легування селеном тощо. Вважається, що легувальні реагенти дифундують через квазінерухомий приграничний прошарок так само, як основні реагенти, що забезпечують ріст епітаксійного шару. Вбудовування домішок у кристалічну ґратку визначається або поверхневими реакціями, наприклад, їхньою адсорбцією і десорбцією, або термодімічними реакціями легувальних елементів.

Розглянемо детальніше, як приграничний прошарок визначає кінетику входження в епітаксійний шар легувальних домішок. Нехай для легування епітаксійного шару елементом *g* використовується деякий реагент *G*. Тоді легування можна розглядати як низку таких послідовних процесів:

- Реагент *G*, який використовується для легування, вводиться в реактор з деякою концентрацією  $x_G$  у газовій суміші.
- Потрапивши в реактор у складі газового потоку, реагент *G* починає дифундувати через квазінерухомий приграничний прошарок у напрямку поверхні підкладки.

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

---

- На поверхні твердої фази або безпосередньо поблизу неї відбувається піроліз реагенту  $G$  і формування газового середовища, яке містить легувальний елемент  $g$ .

- У приповерхневій ділянці відповідно до закону Генрі встановлюється рівновага між елементом  $g$ , що міститься у газовій суміші, яка перебуває в контакт з поверхнею і домішкою у твердій фазі.

- Надлишок елемента  $g$ , який перевищує його рівноважну концентрацію, дифундує у напрямку від поверхні підкладки до газового потоку, де вливається у загальну циркуляцію газу поза межами реактора.

Перебіг реального процесу легування в умовах МОС-гідридної епітаксії проаналізуємо на прикладах граничних ситуацій, критеріями яких виберемо швидкість розпаду реагенту  $G$  (відношення кількості молекул, які зазнали піролізу у приграничному прошарку, до кількості молекул, які потрапили у нього) і коефіцієнт входження елемента  $g$  у тверду фазу (відношення кількості атомів, які впровадилися у тверду фазу, до кількості атомів, які з'явилися біля поверхні у приграничному прошарку внаслідок піролізу реагенту  $G$ ). Кожна із цих характеристик може бути або великою (прямувати до одиниці), або малою (прямувати до нуля).

Першою розглянемо ситуацію (назвемо її випадком  $A$ ), яка реалізується тоді, коли швидкість розпаду реагенту  $G$  велика, а в тверду фазу входить тільки незначна частка елемента  $g$ , що утворився. У такому випадку концентрація елемента  $g$ , яка формується поблизу поверхні твердої фази у результаті піролізу, лімітується тільки швидкістю дифузії реагенту  $G$  через приграничний прошарок і основна його частина дифундує у газову фазу в напрямку від поверхні. У цьому разі рівень легування епітаксійного шару не залежить від швидкості його росту, оскільки легувальної домішки достатньо, щоб підтримувати рівновагу між твердою і газоподібною фазами. Водночас він зменшується з підвищенням температури, оскільки рівновага між елементом  $g$  і поверхнею зміщується у бік збагачення елементом газової фази (з підвищенням температури тиск насиченої пари збільшується). У реальних системах такий характер мають процеси, що відбуваються, наприклад, під час легування кремнію фосфором чи

## Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)

арсеніду галію цинком. Схематично розподіл компонентів у газовій фазі, що відповідає цьому випадку, показано на рис. 5.5.

Друга гранична ситуація (випадок *Б*) реалізується за умови, коли швидкість розкладу реагенту  $G$  на поверхні твердої фази, як і раніше, велика, але більша частина елемента  $g$ , що утворюється в результаті розкладу, входить в епітаксійний шар, що росте. Тоді рівень легування шару такою домішкою виявляється обернено пропорційним до швидкості росту, оскільки легувальний елемент  $g$ , який утворюється на поверхні за одиницю часу, практично весь входить в шар і за більшої швидкості росту розподіляється у більшому його об'ємі. Водночас рівень легування епітаксійного шару не залежить від температури його росту, оскільки практично увесь матеріал  $G$ , який підходить до поверхні твердої фази, розкладається під впливом нагрівання, а елемент  $g$ , що утворюється в результаті піролізу  $G$ , практично увесь входить у шар як легувальна домішка. На практиці така ситуація реалізується, наприклад, у разі легування у процесі МОС-гідридної епітаксії епітаксійних шарів кремнію ізовалентною домішкою германію.

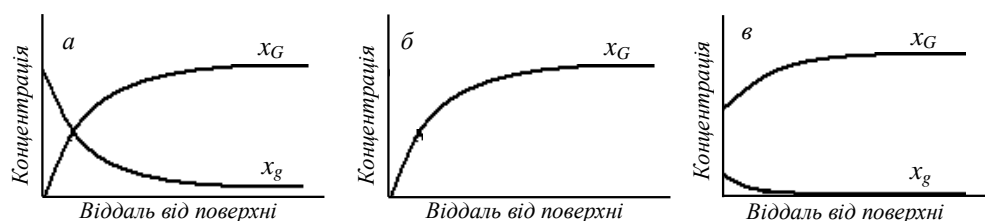


Рис. 5.5. Розподіл концентрації компонентів у газовому середовищі поблизу поверхні кристалізації за різних значень швидкості розкладу реагенту  $G$  і коефіцієнта входження елемента  $g$  в епітаксійний шар: *a* – випадок *A*; *b* – випадок *Б*; *v* – випадок *B* (пояснення див. у тексті)

Третя гранична ситуація (випадок *B*) виникає за умови, коли швидкість розкладу реагенту  $G$  на поверхні підкладки мала, а більша частина елемента  $g$ , що утворюється внаслідок розкладу  $G$ , входить в епітаксійний шар, що росте. У цьому разі, як і в попередньому, рівень легування епітаксійного шару обернено пропорційний до швидкості його росту, але, на відміну від нього, підвищується зі збільшенням температури росту, оскільки зі зростанням температури зростає ступінь розкладу реагенту  $G$  і, відповідно, концентрація елемента  $g$  у газовій суміші поблизу поверхні. У

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

реальних технологічних процесах цей випадок реалізується, наприклад, під час легування кремнію бором чи арсеніду галію кремнієм або германієм.

Остання, четверта гранична ситуація реалізується тоді, коли швидкість термічного розкладу реагента  $G$  на поверхні підкладки мала і у тверду фазу входить тільки незначна частка утвореного елемента  $g$ . Зрозуміло, що у такому разі більш-менш істотне легування епітаксійного шару такою домішкою у процесі МОС-гідридної епітаксії неможливе і потрібно шукати інший реагент, який містив би потрібну легувальну домішку і зазнавав ефективного піролізу за температури росту епітаксійного шару.

### **ПІДСУМКИ**

#### **Необхідно зрозуміти:**

1. Фізичні принципи МОС гідридної епітаксії.
2. Переваги і недоліки МОС-гідридної епітаксії як технологічного методу нарощування тонких шарів.
3. Можливості використання МОС-гідридної епітаксії для вирощування приладно-орієнтованих структур.
4. Роль квазінерухомого газового прошарку, що формується біля поверхні підкладок, у технології МОС-гідридної епітаксії.
5. Переваги використання зниженого тиску газової суміші для вирощування епітаксійних шарів методом МОС-гідридної епітаксії і природу цих переваг.
6. Специфіку легування епітаксійних шарів у методі МОС-гідридної епітаксії.

#### **Треба вміти:**

1. Прогнозувати результати процесів піролізу металоорганічних сполук і гідридів, які можуть бути використані для вирощування епітаксійних шарів конкретних напівпровідників методом МОС гідридної епітаксії;
2. Аналізувати вплив різних технологічних факторів (температури, швидкості потоку, парціального тиску, кінетики хімічних реакцій, швидкості дифузії тощо) на кінцевий результат МОС-гідридної



## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

епітаксії дискретних епітаксійних шарів і багатошарових структур.

3. Обґрунтувати оптимальні діапазони робочих тисків газових компонентів для МОС-гідридної епітаксії епітаксійних шарів і багатошарових структур.
4. Аналізувати фізичні процеси, що протікають у квазінерухомому газовому прошарку поблизу поверхні підкладок, і прогнозувати їх результати.
5. Пропонувати технологічні засоби підвищення якості епітаксійних шарів, що формуються методом МОС-гідридної епітаксії.
6. Пропонувати підходи до вибору домішок для легування шарів тих чи інших матеріалів у методі МОС-гідридної епітаксії.

### **Слід запам'ятати, що:**

1. МОС-гідридна епітаксія – це один із методів хімічного осадження матеріалу плівки на підкладку з газової фази, у якому хімічний склад вихідних реагентів і кінцевого продукту епітаксії є різними.
2. Наявні металоорганічні сполуки і гідриди уможливають вирощування за допомогою МОС-гідридної епітаксії плівок практично всіх важливих напівпровідників.
3. Основними фізичними процесами, які визначають результат МОС-гідридної епітаксії, є подавання визначеної кількості металоорганічних і гідридних сполук необхідних елементів у зону підкладок, нагрівання підкладок і газової суміші до температури піролізу, піроліз вихідних реагентів, дифузія вихідних реагентів і продуктів піролізу, взаємодія останніх з підкладкою і між собою.
4. Основними чинниками, які визначають швидкість росту плівок у методі МОС-гідридної епітаксії, є швидкість газового потоку в реакторі, парціальний тиск реагентів у газовому потоці і температура підкладки.
5. Для формування за допомогою МОС-гідридної епітаксії приладно-орієнтованих структур із різкими гетерограницями важливо забезпечити умови швидкої заміни у ростовому реакторі газової суміші одна на іншу.
6. Можливості і результат легування епітаксійних шарів за методом МОС-гідридної епітаксії визначаються швидкістю розпаду в процесі піролізу реагента, що містить легуючу домішку, і

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

характером входження виділеної піролізом домішки в кристалічну матрицю епітаксійного шару.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Охарактеризуйте МОС-гідридну епітаксію як технологічний метод нарощування тонких плівок щодо її основних переваг і основних чинників, які забезпечують ці переваги.

2. Поясніть фізичний принцип технології МОС-гідридної епітаксії та охарактеризуйте основні фізичні явища і процеси, на використанні яких вона ґрунтується.

3. Дайте визначення і наведіть приклади металоорганічних сполук і гідридів, які використовують у реальних технологічних процесах МОС-гідридної епітаксії напівпровідникових структур.

4. Дайте коротку характеристику металоорганічних сполук і гідридів, які використовують у реальних технологічних процесах МОС-гідридної епітаксії напівпровідникових структур.

5. Охарактеризуйте роль піролізу в технології МОС-гідридної епітаксії і наведіть приклади типових рівнянь процесів піролізу, які ведуть до формування епітаксійних шарів різних напівпровідників.

6. Сформулюйте основні проблеми, які виникають під час вирощування епітаксійних шарів методом МОС-гідридної епітаксії.

7. Охарактеризуйте взаємозв'язок між характером газових потоків у камері для росту плівок і їхньою епітаксією з металоорганічних сполук і гідридів.

8. Поясніть механізм виникнення і опишіть просторову конфігурацію квазінерухомого приграничного прошарку, що виникає в каналі руху газу.

9. Поясніть і проілюструйте роль квазінерухомого приграничного прошарку у процесах росту і легування епітаксійних шарів у технології МОС-гідридної епітаксії.

10. Охарактеризуйте основні чинники, які визначають швидкість росту епітаксійних шарів у методі МОС-гідридної епітаксії.

11. Охарактеризуйте позитивні впливи зниження тиску в ростовому реакторі для технології МОС-гідридної епітаксії.

12. Поясніть специфіку легування епітаксійних шарів сторонніми домішками в процесах МОС-гідридної епітаксії.

## **Розділ 5. Газофазна епітаксія квантових шарів із металоорганічних сполук (МОС-гідридна епітаксія)**

---

13. Зробіть порівняльний аналіз процесів легування епітаксійних шарів сторонніми домішками у технології МОС-гідридної і молекулярно-променевої епітаксії.

## РОЗДІЛ 6

# МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВА ЕПІТАКСІЯ КВАНТОВИХ ШАРІВ

Молекулярно-променева (або молекулярно-пучкова) епітаксія (МПЕ) є одним із різновидів газофазної епітаксії, придатним для нарощування тонких шарів будь-яких матеріалів – напівпровідників, металів чи діелектриків. За цього технологічного методу матеріал для росту епітаксійного шару доставляють на поверхню підкладки за рахунок молекулярних або атомарних пучків хімічних елементів, які формують термічним способом за допомогою так званих *ефузійних комірок Кнудсена*. За правильно вибраних співвідношень між параметрами ґратки підкладки і матеріалу, який наносять на неї, між інтенсивностями пучків, що падають, і температурою підкладки на її поверхні із адсорбованих атомів утворюється суцільна монокристалічна плівка, що росте шар за шаром і має заданий хімічний склад. Епітаксія є найуспішнішою, якщо параметри ґратки підкладки і шару, що росте, збігаються. Ріст кристалічного шару при МПЕ відбувається на чистій поверхні за повністю контрольованих умов надвисокого вакууму.

Принципи МПЕ формувалися поступово. У 1964 р. за допомогою молекулярних пучків були отримані досконалі плівки сірчаного свинцю *PbS* на монокристалічній підкладці кам'яної солі *NaCl*. Через чотири роки з молекулярних пучків в умовах високого вакууму були вирощені епітаксійні плівки *GaAs* на монокристалічних підкладках арсеніду галію. Власне розвиток МПЕ в її сучасному розумінні розпочався у сімдесяті роки минулого століття зі створенням і початком промислового виробництва відповідного вакуумного обладнання. Загальний вигляд сучасної установки МПЕ та її схема з позначенням основних вузлів показані на рис. 6.1.

Найважливішими відмінностями МПЕ від інших методик нарощування тонких шарів у вакуумі, які існували до неї, є

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

незрівнянно вищий рівень контролю потоків речовини, які подаються на підкладку, та високий рівень контролю умов конденсації і властивостей нарощуваних тонких плівок безпосередньо під час епітаксії. Технологічний метод вирощування тонких епітаксійних шарів різних матеріалів МПЕ характеризують такі специфічні риси:

- незначні (близько 1 мкм/год) швидкості росту плівок;
- порівняно низькі (порівняно з ГФЕ) температури росту плівки;
- можливість різко переривати і поновлювати ріст плівки за рахунок використання механічних заслінок поблизу джерел потоків усіх компонентів;
- можливість керувати концентрацією домішок за допомогою введення в зручний спосіб додаткових джерел, які створюють необхідні молекулярні пучки;
- можливість аналізу хімічного складу плівки безпосередньо під час росту.

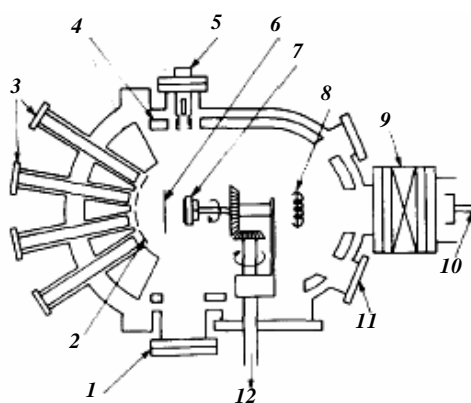
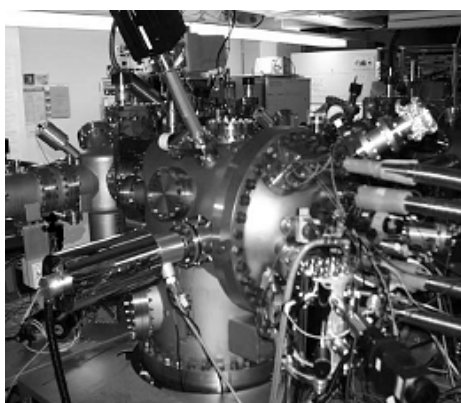


Рис. 6.1. Сучасна установка МПЕ: загальний вигляд (ліворуч) та її схема: 1 – флуоресцентний екран; 2 – заслінки ефузійних комірок; 3 – ефузійні комірки; 4 – екрани з азотним охолодженням; 5 – електронна гармата дифрактометра; 6 – основна заслінка; 7 – тримач підкладки, що може обертатися; 8 – іонізаційний індикатор; 9 – шлюзовий клапан; 10 – вакуумний шлюз для зміни зразків, наявність якого дає змогу змінювати підкладки, зберігаючи надвисокий вакуум; 11 – вікно огляду; 12 – вісь двигуна зі змінною кількістю обертів

Перелічені позитивні риси методу МПЕ дають змогу створювати за його допомогою придатні для приладних застосувань епітаксійні структури на базі елементарних напівпровідників, їхніх хімічних сполук і твердих розчинів, та дають змогу вирішувати такі найважливіші завдання:

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

- отримання монокристалічних шарів високої чистоти – за рахунок росту в надвисокому вакуумі і високої чистоти вихідних потоків речовини;
- вирощування надтонких структур з різкими змінами складу на границях – за рахунок порівняно невисоких температур росту, що перешкоджають взаємній дифузії;
- отримання гладких бездефектних поверхонь для гетероепітаксії – за рахунок механізму росту сходинками, що унеможлиблює утворення зародків;
- одержання надтонких шарів з контрольованою товщиною – за рахунок точності керування потоками і порівняно малих швидкостей росту;
- створення структур зі складними профілями складу і (або) легування;
- створення структур із заданими внутрішніми напругами розтягу чи стиску, які можуть знімати виродження енергетичного спектра в потрібних точках зони Бріллюена, локально модифікуючи зонну структуру, тобто вирішувати завдання так званої “зонної інженерії”.

### 6.1. ФОРМУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПУЧКІВ

Кількість молекул  $dN$  масою  $m$ , які випаровуються з поверхні площею  $S$  за час  $dt$  за температури  $T$  задають рівнянням Герца – Кнудсена:

$$\frac{dN}{Sdt} = \alpha_v \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi mk_o T}}, \quad (6.1)$$

де  $p^*$  – тиск насиченої пари речовини, що випаровується; за температури  $T$ ;  $p$  – гідростатичний тиск над поверхнею речовини, що випаровується;  $\alpha_v$  – коефіцієнт випаровування, який визначається як відношення реальної швидкості випаровування у вакуум до теоретично можливої величини, яку отримують із рівноважного тиску.

Використання цього рівняння на практиці для визначення реальної швидкості випаровування того чи іншого матеріалу

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

пов'язано з однією принциповою проблемою – невизначеністю за реальних умов випаровування ступеня відхилення значення коефіцієнта випаровування  $\alpha_v$  від одиниці. Щоб уникнути цієї проблеми, Кнудсен запропонував оригінальний вихід – випаровувати речовину з ізотермічного об'єму методом ефузії. Такі комірки для випаровування речовини в подальшому отримали назву комірок Кнудсена.

Ефузією, як відомо, називають витікання газу через отвір за умови, що розміри отвору є набагато меншими від довжини вільного пробігу  $\lambda$  молекул газу. З курсу загальної фізики відомо, що останню визначають розмірами і концентрацією молекул і задають співвідношенням:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (6.2)$$

де  $d$  – ефективний діаметр молекули чи атома;  $n$  – їхня концентрація.

За нормальних умов  $n$  дорівнює числу Лошмідта  $N_L = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Якщо для оцінювання ефективний діаметр молекули взяти таким, що дорівнює  $2 \text{ \AA}$ , то для  $\lambda$  одержимо значення  $0,2 \text{ мкм}$ . Звідси зрозуміло, що за нормального тиску створити умови для ефузії газу практично неможливо. Але їх можна створити, відкачавши систему до належного вакууму.

Між тиском газу  $p$ , концентрацією його молекул  $N$  і температурою  $T$  існує співвідношення:

$$p = N k_o T. \quad (6.3)$$

Максимальний тиск, який створюється всередині розміщеної у вакуумованій системі комірки Кнудсена під час нагрівання в ній того чи іншого хімічного елемента, – це тиск насиченої пари  $p^*$  цього елемента за температури, створеної в комірці. Якщо для оцінювання вважати, що  $p^* = 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ , а температура всередині комірки дорівнює  $1000 \text{ К}$ , то концентрація молекул газу всередині комірки становитиме близько  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ . За такої концентрації довжина вільного пробігу молекул газу  $\lambda$  перевищує вже  $1 \text{ м}$ . Оскільки ефузійні комірки, які використовують у МПЕ, це конічні або циліндричні тиглі з внутрішнім діаметром  $1\text{--}2 \text{ см}$  та завдовжки  $5\text{--}10$

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

см, то це означає, що молекули пари в комірці практично не стикаються одна з одною і тиск у стані термодинамічної рівноваги об'ємів комірки і ростової камери встановлюється не за рахунок взаємних зіткнень цих молекул і атомів, а за рахунок їхніх зіткнень зі стінками і перегородками. Тому природно, що він виявляється вищим у тій частині об'єму, відмежованій отвором  $d \ll \lambda$  від іншої частини об'єму, де вища температура. Це і дає змогу створювати всередині комірки Кнудсена високі тиски парів призначених для нарощування плівки компонент, нагріваючи їх, за тієї умови, що за межами комірки зберігаються наднизькі тиски.

Оскільки площа поверхні джерела пари, з якого відбувається випаровування потрібного елемента всередині комірки, є великою порівняно з площею вихідного отвору комірки, то всередині неї встановлюється рівноважний тиск  $p^*$ . Діаметр отвору повинен становити одну десяту або менше від середнього пробігу молекул газу за рівноважного тиску газу  $p^*$ . Крім того, повинна бути достатньо малою також товщина стінки отвору для того, щоб частинки пари, покидаючи комірку, не розсіювалися і не адсорбувалися на стінці отвору, а також не десорбувалися з неї. За таких умов поверхнею, з якої йде випаровування в довкілля, є не поверхня джерела пари, а поверхня отвору комірки. Від неї частинки газу не відбиваються, а отже, у співвідношенні (6.1) коефіцієнт випаровування  $\alpha_v = 1$ . Тому повний ефузійний потік з комірки Кнудсена у глибокий вакуум ( $p = 0$ ) стає строго контрольованим і становить

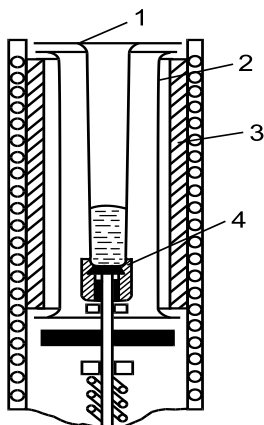
$$\frac{dN}{dt} = S(2\pi mk_o T)^{-1/2} p^*, \quad (6.4)$$

де  $S$  – площа вихідного отвору комірки Кнудсена.

Ефузійні комірки, які використовують у МПЕ, мають на виході діафрагму завтовшки 0,5 мм з отвором 5–8 мм. Схематично ефузійна комірка, яку використовують в сучасних системах МПЕ, показана на рис. 6.2. Для виготовлення тиглів, в які розміщують матеріал для випаровування, використовують переважно піролітичний графіт високої частоти або піролітичний нітрид бору  $BN$ .



## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів



*Рис. 6.2. Схематичне зображення ефузійної комірки, яку використовують у сучасній системі МПЕ: 1 – конічний тигель із піролітичного BN, графіту чи скловуглецю; 2 – нагрівний пристрій; 3 – радіаційні екрани; 4 – термопара W/Re, притиснута пружиною. Ззовні – водяне охолодження.*

Зі співвідношення (6.4) бачимо, що задаючи ті чи інші значення технологічних параметрів випаровування –  $S$ ,  $T$ ,  $p^*$  – можна в контрольований спосіб створювати необхідні потоки потрібних хімічних компонентів ( $m$ ) з різних комірок Кнудсена, а отже, контрольовано створювати потрібну газову суміш над поверхнею підкладки і нарощувати на ній необхідну структуру. Оскільки термічний режим випаровування відіграє надзвичайно велику роль у МПЕ, на практиці температуру комірок, яка визначає інтенсивність атомних чи молекулярних пучків, ретельно контролюють і підтримують за допомогою ЕОМ.

Може здатися, що (6.4) неправильна, оскільки у цю формулу температура входить у знаменник, а отже, кількість молекул, які методом ефузії покидають комірку, буде зменшуватися за підвищення температури. Але насправді це не так, оскільки у формулу для  $N$  входить також величина тиску  $p^*$ . Оскільки останній швидко збільшується з температурою згідно зі співвідношенням (1.5), то загалом  $N$  з ростом  $T$  зростає.

Якщо у формулі (6.4) тиск насиченої пари  $p^*$  виразити в мм рт. ст. і від маси молекули  $m$  перейти до молярної маси елемента  $\mu$ , то для швидкості ефузії отримаємо таке зручне для практичних розрахунків співвідношення:

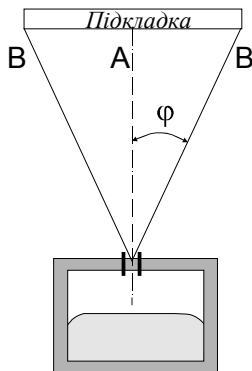
$$\frac{dN}{dt} = 3,51 \cdot 10^{22} \frac{p^* S}{(\mu T)^{1/2}} \quad (\text{молекул / с}). \quad (6.5)$$

## 6.2. РОЗПОДІЛ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПУЧКІВ ПОВЕРХНЕЮ ПІДКЛАДКИ

Створені ефузійними комірками контрольовані молекулярні пучки, досягши підкладки, сприяють росту епітаксійної плівки. У разі розташування підкладки на відстані  $l$  від апертури ефузійної комірки і на одній лінії з нею кількість молекул, що падають за одиницю часу на одиницю площі підкладки, можна подати у вигляді виразу:

$$G = 1,118 \cdot 10^{22} \frac{pS}{(\mu T)^{1/2} l^2} \text{ (молекул / см}^2 \cdot \text{с)}. \quad (6.6)$$

Розглянемо як типовий приклад галій ( $\mu = 70$ ), для якого при  $T = 1243 \text{ K}$  тиск насиченої пари становить  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Якщо прийняти діаметр вихідного отвору комірки Кнудсена  $7 \text{ мм}$ , а відстань від комірки до підкладки  $l = 12 \text{ см}$ , то для швидкості надходження атомів на підкладку отримаємо величину близько  $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .



*Рис. 3.3. Схема розподілу інтенсивності ефузійного пучка, що створюється ефузійною коміркою Кнудсена, на підкладці, розташованій паралельно до площини апертури вихідного отвору комірки*

Атоми, що надходять на підкладку з ефузійної комірки Кнудсена, розподіляються нерівномірно на поверхні підкладки. У найпростішому випадку, коли апертура вихідного отвору паралельна до підкладки, як це показано на рис. 6.3, зв'язок між інтенсивністю пучка в центрі підкладки  $J_A$  і на її краю  $J_B$  має такий вигляд:

$$J_B = J_A \cos^4 \varphi. \quad (6.7)$$

У разі нахиленого розташування вихідного отвору ефузійної комірки щодо поверхні підкладки справедливі аналогічні, хоча більш громіздкі, співвідношення.

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

---

Як впливає із співвідношення (6.7), повної однорідності пучка в центрі і на краях підкладки досягти не вдається. Очевидно, що чим менша неоднорідність розподілу інтенсивності потоків пари на поверхні підкладки, тим ближче  $\cos\varphi$  до одиниці, тобто тим менше відношення діаметра підкладки до відстані між підкладкою і коміркою. Усе це враховують під час конструювання камери росту для МПЕ, знайшовши оптимальну геометрію системи *джерело – підкладка*. Додатковим технологічним засобом, який дає змогу підвищити однорідність товщини плівки, що росте на підкладці, є обертання останньої з постійною кутовою частотою у площині самої підкладки. Крім того, що таке обертання істотно покращує однорідність нарощуваного епітаксійного шару по товщині, воно підвищує також його однорідність і за складом.

### 6.3. РІСТ ПЛІВКИ ЗА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВОЇ ЕПІТАКСІЇ

Ріст плівки за методом МПЕ формує, передовсім, процес адсорбції. За механізмом виникнення адсорбцію, яка відповідає за нарощування кристалічної плівки, поділяють на два типи – фізичний та хімічний.

Фізична адсорбція (фізсорбція) відповідає випадку, коли відсутнє перенесення електронів між адсорбентом (тим, що захоплює) та адсорбатом (тим, кого захоплюють). За фізсорбції сили притягання є слабкими і мають, як правило, ван-дер-ваальсівський характер (тобто зумовлені поляризацією атомів адсорбенту та адсорбату) і/або характер електростатичної взаємодії.

Хімічна адсорбція (хімсорбція) відповідає наявності електронного перенесення між адсорбентом та адсорбатом і формуванню стійкого хімічного зв'язку між ними. Вона є другим, завершальним етапом, який остаточно формує адсорбцію підкладкою речовини, що випарувалася із джерела для нарощування плівки.

Загалом енергія адсорбції за фізсорбції є меншою, ніж за хімсорбції. Експерименти підтверджують, що ріст плівок під час МПЕ переважно є справді процесом двоступеневої конденсації, за якої молекули чи атоми адсорбованої речовини переходять в хімсорбо-

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

---

ваний стан з попередньо фізсорбованої фази. Якби, зокрема, не було фізсорбованої фази й атоми, що адсорбуються поверхнею, одразу зазнавали хімосорбції, була б практично неможливою ефективна поверхнева дифузія, а відтак атоми під час формування плівки на підкладці вбудовувалися б у випадкові місця, а не ті, які відповідають мінімуму енергії системи і максимуму її структурної досконалості.

Сприятливі умови для участі у нарощуванні плівки на поверхні підкладки під час МПЕ створюються для атомів, які характеризуються високими значеннями коефіцієнтів термічної акомодатії  $\alpha_a$  і прилипання  $\alpha_s$ .

У реальних технологічних процесах під час осадження матеріалу плівки з газової фази пара, яка потрапляє на підкладку, практично миттєво набуває термодинамічної рівноваги з нею, тобто коефіцієнт термічної акомодатії практично завжди дорівнює одиниці. Коефіцієнт прилипання  $\alpha_s$ , який враховує особливості хімічної взаємодії пучка і підкладки, здебільшого менший за одиницю. Він може бути дуже малим за малої енергії адсорбції атомів (у такому разі є невеликим виграш в енергії системи за рахунок переходу атому адсорбату з вільного у зв'язаний стан) або за високої температури підкладки (у цьому разі є високою ймовірність подолання потенційного бар'єра десорбції і випаровування адсорбованого атома з поверхні). Зазначимо, що коефіцієнт прилипання  $\alpha_s$  може бути близьким до нуля навіть за одиничного коефіцієнта акомодатії  $\alpha_a$ , у випадку, якщо конденсація відсутня, тобто не відбувається формування стійкого хімічного зв'язку і усі атоми врешті-решт будуть випаровуватися з підкладки. Але якщо  $\alpha_a < 1$ , то вже за визначенням  $\alpha_s$  не може дорівнювати одиниці.

Крім зазначених вище чинників, на величину коефіцієнта прилипання атомів адсорбату до підкладки може впливати і його локальне оточення на поверхні підкладки, тобто її орієнтація і ступінь покриття. Цей вплив, вочевидь, є незначним на етапі фізсорбції, оскільки за зв'язок між атомами, що потрапляють на поверхню росту з газової фази, і тими, які її формують, відповідає у цьому випадку поляризація атомів, яка передовсім визначається поляризаційною здатністю елементів, що взаємодіють. За хімосорбції, навпаки, коефіцієнт прилипання може істотно залежати від кристалографічної орієнтації, а також від природи і просторового

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

розподілу атомів, уже адсорбованих на поверхні підкладки. Це пов'язано з тим, що зазначені чинники можуть істотно впливати на наявність і кількість обірваних хімічних зв'язків, що безпосередньо впливає на ймовірність електронного обміну між учасниками взаємодії і формування між ними стійкого хімічного зв'язку.

Крім адсорбції атомів і молекул нарощуваної речовини, епітаксійний ріст напівпровідників і напівпровідникових сполук за методом МПЕ охоплює цілу низку інших послідовних подій, найважливішими з яких є міграція поверхнею атомів і молекул і дисоціація складних адсорбованих частинок; прилипання атомів нарощуваної речовини й утворення зародків для росту плівки; десорбція атомів із поверхні підкладки. Схематично процеси, що відбуваються на поверхні підкладки у ході МПЕ, показані на рис. 6.4.

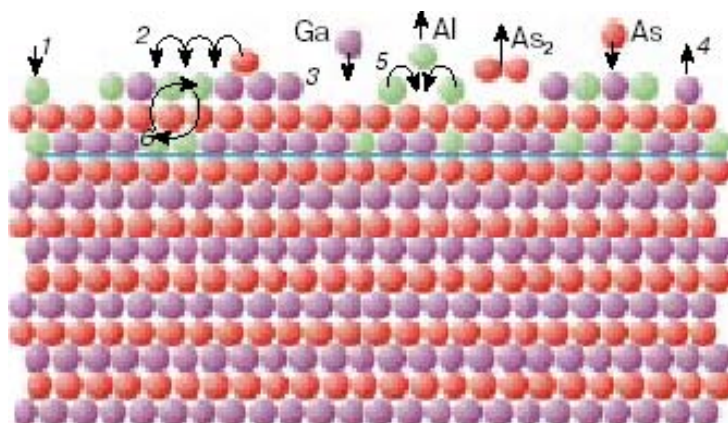


Рис. 6.4. Схематичне зображення поверхневих процесів, що відбуваються під час вирощування тонкої плівки за методом МПЕ на прикладі нарощування твердого розчину AlGaAs на підкладку GaAs : 1 – адсорбція; 2 – поверхнева дифузія; 3 – вбудовування у ґратку; 4 – десорбція; 5 – поверхнева агрегація (утворення зародків); 6 – взаємодифузія. Горизонтальна лінія – межа розділу плівки і підкладки. Кульками і стрілками умовно показано атоми і напрямки їхніх переміщень

У МПЕ речовини, які вступають у реакцію, і продукти реакції мають кожен свою температуру. Тому ріст плівок при МПЕ визначається переважно кінетикою взаємодії пучків із поверхнею кристала на відміну, наприклад, від рідиннофазної епітаксії (РФЕ), про яку йтиметься нижче, що відбувається за умов, близьких до рівноважних. І хоча зрозуміло, що при МПЕ важко досягти рівноважного стану, кращі епітаксійні шари, отримані методом МПЕ,

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

порівнянні за своїми електрофізичними властивостями з кращими шарами, одержаними майже рівноважним методом РФЕ. Причиною такого доброго наближення до рівноважного стану є мала швидкість росту плівки під час МПЕ. Завдяки цьому атом, що конденсується на підкладці, має достатньо часу (як показують оцінки – близько 1 с залежно від температури епітаксії) дифундувати поверхнею, перш ніж знайде енергетично найвигіднішу для переходу у зв'язаний стан позицію. У *GaAs*, наприклад, за 550 °С і за розумного значення енергії активації поверхневої дифузії в 1 еВ атом *Ga* за час дифузії по поверхні змінює близько  $10^4$ – $10^6$  місць, перш ніж вбудується у ґратку. Подібні оцінки ми вже наводили вище. Така кількість стрибків дає масу можливостей для вибору положення з найменшою вільною енергією. Експериментально було знайдено, що відстань  $x$ , на яку за 550 °С дифундує атом *Ga* на поверхні *GaAs*, становить величину близько 200 Å при рості за умов збагачення поверхні миш'яком і близько 1900 Å в умовах збагачення поверхні галієм.

Наведені оцінки показують, яку надзвичайно істотну роль відіграє поверхнева дифузія атомів під час формування епітаксійного шару за методом МПЕ. Поряд з тим, для створення методом МПЕ різких перехідних ділянок між шарами вирішальною є та обставина, що об'ємна дифузія є нехтовно малою.

Справді, зважаючи на те, що відстань  $x$ , на яку за час  $t$  дифундує атом, зв'язана з його коефіцієнтом дифузії  $D$  співвідношенням:

$$x = \sqrt{Dt}, \quad (6.8)$$

а коефіцієнт дифузії за температури  $T$  можна подати у вигляді:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/k_0T), \quad (6.9)$$

де  $\Delta E$  – енергія активації дифузії, і для оцінок скористатися експериментальними значення величин  $D_0 = 10^7 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$  і  $\Delta E = 5,6 \text{ еВ}$  для самодифузії *Ga* в *GaAs*, то за температури 600 °С, наприклад, отримаємо значення глибини дифузії за 1 с лише  $1,9 \cdot 10^{-5}$  Å. Навіть якщо ріст продовжується 2,5 год,  $x$  становить усього 0,19 Å. Це означає, що з дуже добрим наближенням у процесі МПЕ атоми залишаються у тому самому шарі, в який вони вбудувалися у процесі росту, дифундуючи водночас у межах поверхневого шару на дуже великі (в атомарному розумінні) відстані.

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

Незважаючи на дуже високий ступінь контролю процесів росту епітаксійних шарів, навіть у найякісніших структурах, вирощених МПЕ, гетерограниці реальних гетероструктур все-таки не є ідеально плоскими – через неминучі флуктуації потоків речовин, що нарощуються, в окремих місцях границі ріст може йти з деяким випередженням, в інших, навпаки, із запізненням. Це призводить до структури гетерограниці у вигляді системи більш чи менш протяжних плоских східців вверх-вниз, що являє собою сукупність плоских ділянок, зміщених одна щодо одної по глибині на одну-дві міжатомні відстані  $a$ . Схематично такі східчасті гетерограниці показані на рис. 6.5 на прикладі гетероструктури типу квантової ями, сформованої шаром напівпровідника  $B$ , оточеного зверху і знизу шарами напівпровідника  $A$ .

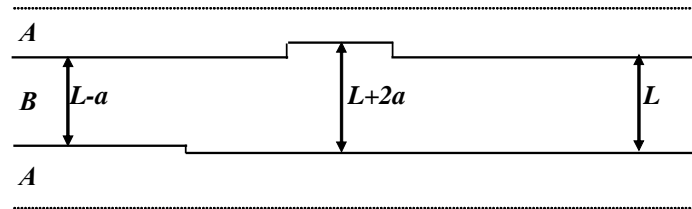


Рис. 6.5. Схематичне зображення східчастих гетерограниць у структурі типу квантової ями “напівпровідник  $B$  між шарами напівпровідника  $A$ ”

Протяжність горизонтальних плоских сходинок структури статистично різна. Типові латеральні (тобто вздовж гетерограниці) розміри великих сходинок можуть становити сотні, тисячі і навіть більше міжатомних відстаней, тоді як розміри малих – усього декілька міжатомних відстаней. Нерівності границі істотно впливають на властивості квантово-розмірної структури, наприклад, на рухливість вільних носіїв заряду вздовж гетеромежі чи спектральне положення ліній поглинання і випромінювання структури. Тому для того, щоб отримати якісну гетероструктуру з тонкими провідними шарами, необхідно технологічно забезпечити якщо й не ідеально плоску гетерограницю, то хоча б таку, для якої латеральні розміри сходинок переважали б довжину вільного пробігу носіїв. Це буде доброю передумовою забезпечення їхньої високої рухливості.

### **6.4. ПІДКЛАДКИ У МЕТОДІ МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВОЇ ЕПІТАКСІЇ**

Успішне вирощування структур за допомогою МПЕ залежить значною мірою від правильної підготовки підкладки. Ситуація тут відрізняється від РФЕ і ГФЕ, де безпосередньо перед ростом можна модифікувати поверхню підкладки за допомогою її незначного розчинення чи травлення. Ключовою проблемою підготовки підкладки є очищення її поверхні, передовсім від оксидів. Таке очищення необхідно здійснювати в спосіб, який би не спричиняв змін параметрів самої підкладки. Зокрема, це означає, що очищення бажано виконувати за можливо нижчих температур, оскільки нагрівання є одним із найдієвіших чинників змін параметрів матеріалів.

Підходи до очищення поверхні підкладок, природно, залежать від матеріалу підкладки. Так, для очищення кремнієвих підкладок використовують травлення поверхні пучком іонів аргону з енергією 1 кеВ із подальшим відпалом за високих температур (близько або вище за 1100 К) для рекристалізації поверхні і вивільнення захоплених поверхнею атомів аргону. Для отримання атомарно-чистих упорядкованих поверхонь використовують також їхнє імпульсне лазерне опромінення. Інший низькотемпературний метод очищення пластин кремнію від поверхневого оксиду ґрунтується на хімічній взаємодії  $SiO_2$  з молекулярним пучком кремнію за температур близько 850 °С. Така взаємодія веде до отримання вільної від кисню поверхні кремнію згідно з реакцією:  $SiO_2 + Si \rightarrow SiO \uparrow$ .

Для сполук  $A^{III}B^V$  пасивувальний шар оксиду, який слугує захистом свіжотравленої підкладки від атмосферних забруднень перед епітаксійним ростом, може бути видалений наступним чином. Після того як система МПЕ вакуумована, екран охолоджений рідким азотом й ефузійні комірки виведені на потрібну температуру, підкладку  $A^{III}B^V$  нагрівають. Для  $GaAs$ , наприклад, оксид з підкладки десорбується в інтервалі 580–600 °С, для  $InP$  – орієнтовно за 520 °С тощо. Після цього підкладка стає майже атомарно-чистою і придатною для епітаксійного росту.



## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

---

Якщо під час росту зберігаються умови надвисокого вакууму і ріст відбувається на чистих поверхнях підкладок, для МПЕ кремнію необхідні температури 850–1100 К, які істотно нижчі від температур, необхідних для ГФЕ (1250–1450 К). Швидкість росту кремнієвих плівок за МПЕ стала в дуже широкому діапазоні температур росту.

### 6.5. ЛЕГУВАННЯ І КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРІВ ПЛІВОК У МЕТОДІ МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМНЕВОЇ ЕПІТАКСІЇ

Важливе значення має проблема цілеспрямованого легування плівок під час МПЕ. Спочатку спрощено вважалося, що будь-які домішки, які потрапляють на поверхню плівки, що вирощується у режимі МПЕ, одразу вбудовуються в ґратку. Проте доволі швидко з'ясувалося, що це не так. У процесі МПЕ успішно можуть бути використані лише ті легувальні матеріали, які реально мають коефіцієнт прилипання, наближені до одиниці. Так, наприклад, для GaAs виявлено чотири акцепторні домішки, найпридатніші для використання в МПЕ: *Be*, *Mg*, *Ge*, *Zn*. Найзручнішою донорною домішкою є *Sn*.

Крім того, з'ясувалося, що електрична активність домішок, які вбудовуються, залежить від умов росту. У GaAs, наприклад, який отримують методом МПЕ за температури росту близько 500 °С, концентрація дефектів настільки велика, що майже неможливо керувати електричними властивостями епітаксійних шарів за допомогою звичайного легування домішками. Зі збільшенням температури росту в діапазоні 500–600 °С концентрація нерівноважних дефектів зменшується (підкреслюємо – нерівноважних, тому що концентрація рівноважних дефектів із підвищенням температури збільшується за законом  $N = N_o \exp(-\Delta E / k_o T)$ ). Це зумовлено переважно зменшенням у разі підвищення температури впливу помилок при рості кристалічної структури, які виникають унаслідок існування кінетичних бар'єрів реакції. Зменшення концентрації нерівноважних дефектів полегшує керування електрофізичними параметрами епітаксійних шарів за допомогою легування. Найважливішими проблемами, які виникають під час легування, є

## Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів

---

накопичення домішки на поверхні, десорбція, утворення ними сполук на поверхні та утворення комплексів.

Оскільки МПЕ плівок проходить у надвисокому вакуумі, його можна контролювати *in situ* (безпосередньо в умовах експерименту) за допомогою таких діагностичних методів, як дифракція відбитих швидких електронів, електронна оже-спектроскопія, мас-спектроскопія вторинних іонів, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія тощо, розмістивши в систему відповідну апаратуру разом із квадрупольним мас-аналізатором для контролю інтенсивності пучків та іонною гарматою для очищення поверхні. Ці можливості контролю й аналізу забезпечують МПЕ істотні переваги над іншими технологічними методами. На ранніх етапах розвитку МПЕ основну роль для розуміння процесів росту відігравав аналіз поверхні під час нанесення плівки. У міру вдосконалення технології і в зв'язку з використанням сучасних систем МПЕ у виготовленні приладів істотними залишилися лише дифрактометр швидких електронів і давач іонів у камері росту. Мас-спектрометр залишається зручним засобом для вимірювання залишкового тиску водяної пари. Дифрактометр швидких електронів дає інформацію про чистоту підкладки й умови росту. Він використовується упродовж перших п'яти хвилин кожного із циклів росту. Електронна гармата не повинна діяти упродовж усього процесу нарощування, оскільки вона може створити надлишкову водяну пару та інші забруднення. Електронна оже-спектроскопія корисна під час вивчення поверхні з концентрацією домішок, що переважає 1 % від кількості поверхневих атомів.

На закінчення варто зазначити, що гнучкість технології МПЕ в поєднанні з багатокамерними, багатоцільовими системами МПЕ, що з'явилися останнім часом, зумовлює те, що вона є одним із найважливіших і найбільш прецизійних технологічних методів створення квантово-розмірних структур і напівпровідникових приладів нового покоління.

### ПІДСУМКИ

#### Необхідно зрозуміти, що:

1. Суть технологічного методу молекулярно-променевої епітаксії.

## **Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів**

---

2. Переваги і недоліки молекулярно-променевої епітаксії як технологічного методу нарощування тонких шарів металів, напівпровідників і діелектриків.
3. Основні відмінності молекулярно-променевої епітаксії від інших методик нарощування тонких шарів у вакуумі і фізичні засади їх реалізації.
4. Можливості використання молекулярно-променевої епітаксії для вирощування приладно-орієнтованих структур.
5. Переваги використання ефузійних комірок Кнудсена для контрольованого формування молекулярних пучків і природу цих переваг.
6. Специфіку легування епітаксійних шарів у методі молекулярно-променевої епітаксії.

### **Треба вміти:**

1. Аналізувати процес формування молекулярних пучків у методі молекулярно-променевої епітаксії.
2. Аналізувати процес конденсації молекулярних пучків у методі молекулярно-променевої епітаксії і його контролю.
3. Розраховувати повний ефузійний потік атомів і молекул з комірки Кнудсена.
4. Розраховувати кількість молекул, що падають за одиницю часу на одиницю площі підкладки в методі молекулярно-променевої епітаксії.
5. Пропонувати технологічні засоби підвищення однорідності товщини плівки, що росте на підкладці, в методі молекулярно-променевої епітаксії.
6. Пропонувати підходи до вибору домішок для легування шарів тих чи інших матеріалів у методі молекулярно-променевої епітаксії.

### **Слід запам'ятати, що:**

1. Молекулярно-променева епітаксія – це один з різновидів епітаксії з газової фази, придатний для нарощування тонких шарів будь-яких матеріалів – напівпровідників, металів чи діелектриків.
2. У методі молекулярно-променевої епітаксії ріст епітаксійних шарів відбувається в умовах надвисокого вакууму.

## **Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів**

---

3. У методі молекулярно-променевої епітаксії молекулярні пучки формують термічним способом за допомогою ефузійних комірок Кнудсена.
4. При використанні для формування молекулярних пучків ефузійних комірок Кнудсена коефіцієнт випаровування, який визначає швидкість випаровування, з великою точністю дорівнює одиниці.
5. Метод молекулярно-променевої епітаксії дозволяє контролювати різні параметри епітаксійних шарів, що ростуть, *in situ*, безпосередньо в умовах експерименту.
6. Для легування епітаксійних шарів у методі молекулярно-променевої епітаксії можуть бути ефективно використані лише ті домішки, коефіцієнт прилипання яких наближений до одиниці.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Поясніть суть технології молекулярно-променевої епітаксії.
2. Поясніть суть явища ефузії і покажіть, як воно реалізується у методі молекулярно-променевої епітаксії.
3. Поясніть основні переваги використання ефузійної комірки Кнудсена для створення контрольованих атомних чи молекулярних пучків пари.
4. Охарактеризуйте молекулярно-променеву епітаксію як метод нарощування тонких шарів з точки зору її основних переваг і технологічних чинників, які забезпечують ці переваги.
5. Опишіть, за допомогою яких чинників і в який спосіб досягається висока якість тонких епітаксійних шарів у методі молекулярно-променевої епітаксії і поясніть, що власне охоплює поняття цієї якості.
6. Поясніть, за рахунок чого в методі молекулярно-променевої епітаксії досягається вирощування монокристалічних шарів високої чистоти та різких міжшарових границь.
7. Поясніть, що таке фізична та хімічна адсорбція та яку роль вони відіграють у нарощуванні епітаксійних шарів методом молекулярно-променевої епітаксії.
8. Поясніть, що таке коефіцієнт прилипання атомів адсорбату в технології молекулярно-променевої епітаксії та як і чому його

## **Розділ 6. Молекулярно-променева епітаксія квантових шарів**

---

значення зв'язано зі станом поверхні підкладки на різних етапах адсорбції.

9. Поясніть роль поверхневої дифузії у нарощуванні епітаксійних шарів у методі молекулярно-променевої епітаксії.

10. Поясніть роль дисоціації у нарощуванні епітаксійних шарів методом молекулярно-променевої епітаксії.

11. Поясніть специфіку підготовки поверхонь підкладок до епітаксії у методі молекулярно-променевої епітаксії?

12. Що таке сходинковий ріст епітаксійної тонкої плівки, коли і чому він виникає?

13. Поясніть специфіку легування епітаксійних шарів у методі молекулярно-променевої епітаксії.

14. Опишіть, як забезпечується контроль росту епітаксійного шару за методом молекулярно-променевої епітаксії.

## РОЗДІЛ 7

## НАНОЛІТОГРАФІЯ

## 7.1. СУЧАСНИЙ СТАН ТА МЕЖІ ОПТИЧНОЇ ЛІТОГРАФІЇ

Проекційна оптична літографія, або фотолітографія є на сьогодні основним технологічним процесом в мікроелектроніці, який визначає можливість формування топологічних елементів з нанометровими розмірами при виробництві надвеликих інтегральних схем (НВІС). Фотолітографія є одним з найбільш складних і дорогих технологічних процесів в мікроелектронному виробництві як за обладнанням, що застосовується, так і за технологічними прийомами. Спрощену схему сучасного фотолітографічного процесу показано на рис. 7.1.

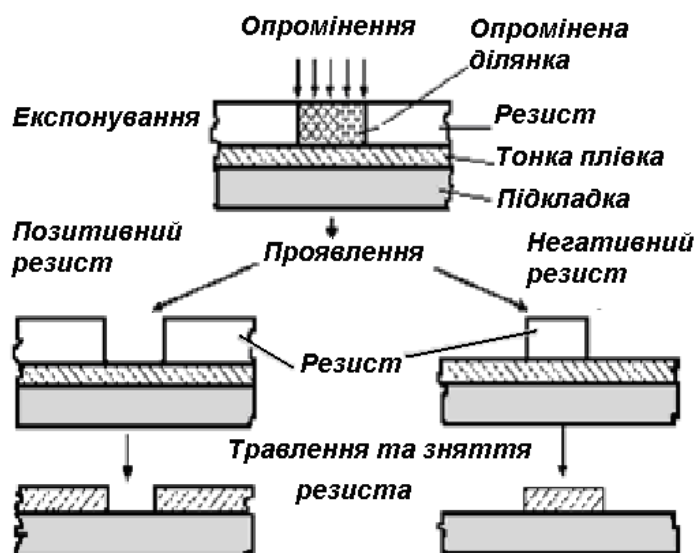


Рис. 7.1. Схематичне представлення літографічного процесу

Слід відзначити, що на сучасному рівні розвитку техніки і технології, конкуруючі види літографічних процесів (рентгенівська літографія, електронно-променева літографія тощо) з більш високою роздільною здатністю не забезпечують можливості масового виробництва НВІС. Тенденції до зменшення розмірів елементів

## Розділ 7. Нанолітографія

інтегральних схем, що зберігаються упродовж останніх 20 років, ставлять перед виробниками все нові завдання як по вдосконаленню літографічного обладнання та самого процесу фотолітографії, так і зі впровадження нових підходів у проектуванні топологій НВІС. Цілями цих завдань є підвищення роздільної здатності, посилення вимог до допусків на розміри, їхньої рівномірності і відтворюваності, а також точності суміщення різних топологічних шарів. Проте в середині 90-х років минулого століття відбулися принципові зміни у технології проекційної літографії, коли розміри елементів НВІС стали менше довжини хвилі експонуючого випромінювання (рис. 7.2). Цей перехід вимагав розробки нових матеріалів, технологічного устаткування, а також принципово інших підходів практично до всіх операцій літографічного процесу.

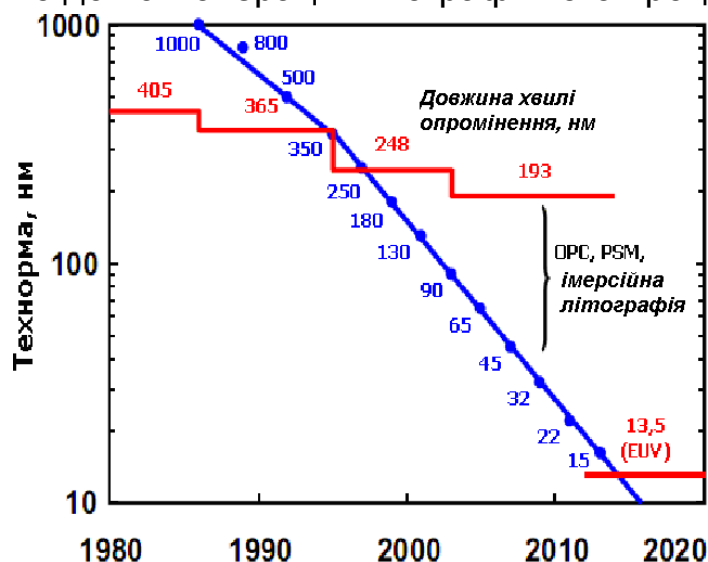


Рис.7.2. Розвиток технології проекційної літографії

Розглядаючи можливість застосування звичайного літографічного процесу для отримання малюнків з розмірами нанометрового масштабу, необхідно визначити критичні ступені, якими в запропонованій схемі є процес експонування і травлення. Мінімальний розмір малюнка, який може бути дозволений за допомогою тієї чи іншої оптичної системи, може бути оцінений з використанням відомої формули релєєвського обмеження:

$$\sigma = k_1 \sigma \lambda / NA \quad (7.1)$$

де  $\sigma$  – роздільна здатність,  $k_1$  – константа, що залежить від типу використаного резисту та типу літографічного процесу,  $\lambda$  – довжина хвилі світла,  $NA$  – чисельна апертура оптичної системи. Формула

## Розділ 7. Нанолітографія

показує, що зменшення довжини хвилі і (або) збільшення чисельної апертури дозволяє реалізувати більш високу роздільну здатність.

У 1992 р. в мікроелектроніці був подоланий бар'єр в отриманні елементів з мінімальними розмірами 0,35 мкм. Для цього як випромінювання, що експонує, використовувалося випромінювання ртутної лампи високого тиску (і-лінія) з довжиною хвилі 365 нм. Подальше зменшення критичних розмірів на пластині відбувалося за рахунок використання джерел випромінювання з меншою довжиною хвилі. У 1996–98 рр. в як джерела експонуючого випромінювання почали використовувати випромінювання ексимерних лазерів на газовій суміші KrF і ArF, що дозволило скоротити довжину хвилі випромінювання до 248 нм і 193 нм відповідно (глибокий УФ – англ. DUV – *Deep Ultraviolet*). Перехід за межу поглинання УФ випромінювання повітрям (вакуумний УФ, англ. VUV – *Vacuum Ultra Violet*) при використанні ексимерного лазера на F<sub>2</sub> з довжиною хвилі 157 нм вважається перспективним, але надто дорогим методом через необхідність використання вакуумного обладнання (рис. 7.2, рис. 7.3). Хоча перехід до вакуумних систем є неминучим при майбутньому переході до екстремальної ультрафіолетової літографії (ЕУФ-літографії, англ. EUVL – *Extreme Ultraviolet Litography*).

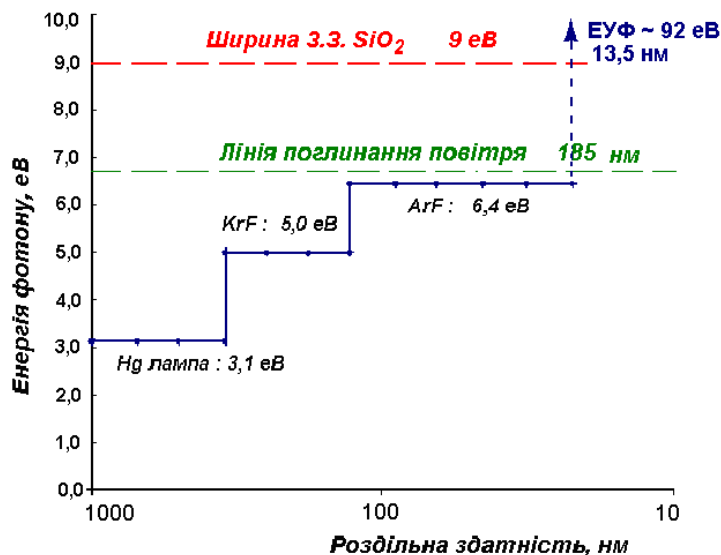


Рис. 7.3. Поглинання УФ-хвиль

Подальше зменшення довжини хвилі на даний момент не є можливим через наявність ділянки спектра (орієнтовно від 150 до 14 нм), в якій матеріали активно поглинають УФ-випромінювання.



Таким чином, створення для цього діапазону ефективної оптичної системи є дуже важким. Застосування літографічних методів знову стає можливим для довжин хвиль, менших 14 нм (EUVL і рентгенівська літографія). Як джерела випромінювання в цьому діапазоні можуть виступати плазмові джерела, рентгенівські трубки та джерела синхротронного випромінювання.

Проблеми створення проекційних систем з джерелами випромінювання, з довжиною хвилі менше 193 нм, поставили під загрозу тенденцію до мініатюризації розмірів елементів НВІС. Тому особливого значення набувають конструкторсько-технологічні методи, які дозволяють досягати роздільної здатності вище значень класичної оптики завдяки врахуванню особливостей конкретного технологічного обладнання, застосовуваних матеріалів та режимів оброблення. У класичному випадку застосування проекційної оптики мінімальні розміри елементів НВІС становлять не менше 90% від роздільної здатності. Спроба подальшого зменшення розмірів елементів призводить до їхньої деструкції при експонуванні в результаті негативного впливу явищ дифракції та інтерференції. Для вирішення цих проблем можуть бути використані методи підвищення роздільної здатності. Впровадження цих методів вимагає застосування складних САПР для моделювання процесів літографії і травлення, а також оброблення великих масивів даних за заданими правилами. До методів підвищення роздільної здатності процесу фотолітографії відносять: використання позаосьового освітлення і джерел складної форми; застосування фазозсувуючих проміжних шаблонів або фазових фільтрів; іммерсійну літографію, методи подвійної літографії/травлення; застосування методу корекції оптичного ефекту близькості (англ. OPC – *Optical Proximity Correction*).

Впровадження усіх перерахованих вище методів, крім останнього, є можливим лише за наявності дорогого технологічного обладнання та фахівців (технологів, конструкторів, наладчиків) високого рівня, які мають досвід роботи з найбільш передовими технологіями. Основною проблемою отримання субмікронних розмірів з використанням проекційної літографії є дифракція світла на елементах шаблону, які розташовані на відстанях порядку довжини хвилі випромінювання, що експонує.

### *Позаосьове освітлення*

У звичайних шаблонах після дифракції на сусідніх елементах синфазні хвилі інтерферують і частково засвічують фоторезист в ділянках між розглянутими елементами. При зменшенні розмірів елементів це призводить до того, що щільно упаковані елементи не проробляються по резисту. Збільшення роздільної здатності літографічних процесів можна досягти за допомогою позаосьового освітлення. Цей метод широко відомий як спосіб збільшення контрасту в оптичних мікроскопах. У звичайних схемах внаслідок дифракції при проходженні щілини маски формується пучок, що розходиться. Причому тільки кванти, які не змінили напрямку, несуть інформацію про реальну структуру маски. При позаосьовому освітленні промінь проходить не через центр лінзи, а під деяким кутом, у результаті чого, на фокусуючу лінзу, яка розташована за маскою, потрапляє не весь пучок, а тільки його частина. Таким чином, "вирізаючи" частину пучка, що розходиться, метод позаосьової літографії дозволяє знизити інтенсивність розсіяння і "побачити" більш дрібні елементи. Для цього методу використовують такі види позаосьового освітлення, як анулярне (кільцеве), квадрупольне, дипольне та інші.

Розглянемо більш детально механізм збільшення роздільної здатності. Світлова хвиля, проходячи через шаблон, дифрагує з утворенням парних і непарних дифракційних порядків, у разі решітки з рівними по ширині лініями і зазорами, утворюються тільки непарні порядки (рисунки 7.4).

При зменшенні періоду дифракційної решітки кут  $\beta$  збільшується і менша кількість дифракційних порядків потрапляє у вхідну апертуру проекційної лінзи. Щоб отримати якісне зображення, необхідно щоб у вхідну апертуру потрапили 0-й і  $\pm 1$ -ші дифракційні порядки. Інтерференція цих 3-х променів за звичайного типу освітлення визначає повну інформацію про зображення, 0-й порядок містить інформацію про розподіл інтенсивності, а  $\pm 1$ -ші порядки – інформацію про просторовий розподіл цієї інтенсивності (зображення). Значення глибини фокусування проекційної системи дуже залежить від значення різниці світлових шляхів променів 0-го і  $\pm 1$ -их порядків.

У разі анулярного освітлення світлова хвиля падає на шаблон під кутом. Після дифракції положення 0-го порядку зміщується і у вхідну апертуру потрапляють 0-й і -1 порядок падаючого під кутом праворуч потоку, і 0-й і +1-й зліва. В цьому випадку спостерігається інтерференція 2-х променів: 0-го і -1-го або 0-го і +1-го порядків, в результаті підвищується роздільна здатність (замість кута  $\beta$  отримуємо  $\beta / 2$ ) і глибина фокусування (світлові шляхи променів 0-го і  $\pm 1$ -их порядків практично рівні).

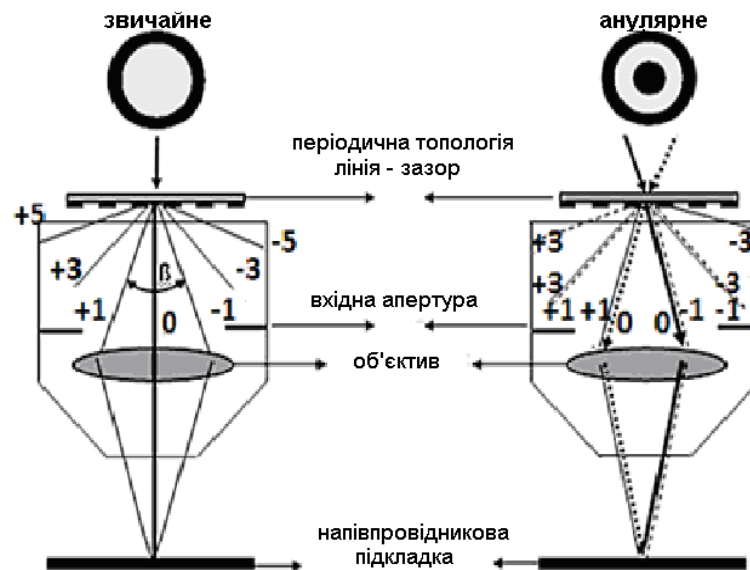


Рис. 7.4. Схема позаосьової літографії

Для усунення дифракції світла на елементах шаблону застосовують також *фазозсувні шаблони* і *метод подвійної літографії*.

### Фазозсувні фотошаблони

*Фазозсувні фотошаблони* (англ. PSM – *Phase-Shifted Mask*) – маски, які дозволяють поліпшити процес фотолітографії за рахунок зміни фази між сусідніми світловими потоками, що інтерферують між собою.

При експонуванні близько розташованих ліній на фотошаблоні світлові промені мають подібні фази. Через це на опромінених частинах підкладки у ділянці між лініями спостерігається інтерференція хвостів світлових потоків, що призводить до зниження роздільної здатності при роботі у близькому до дифракційної межі режимі. Якщо забезпечити експонування сусідніх ліній променями з протилежними фазами за рахунок використання фазозсувних масок, то якість одержуваного зображення можна поліпшити (рис. 7.5). Зсув

## Розділ 7. Нанолітографія

фази забезпечується покриттям частини щілин таких фотошаблонів спеціальною речовиною, або протравленням спеціальних канавок, що зсовують фазу променів на 90 градусів. Так, наприклад, компанія «Intel» в усіх технологічних процесах аж до 45-нм включно використовувала традиційні «сухі» (на відміну від імерсійних) літографічні сканери і фотомаски з фазовим зсувом.

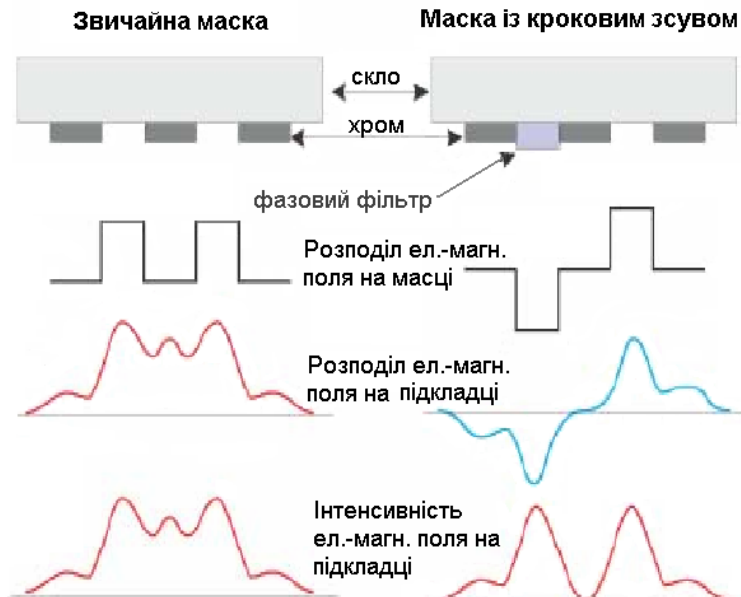


Рис. 7.5. Підвищення контрасту при використанні фазозсувних шарів на масці

### Імерсійна літографія

Іншим методом підвищення роздільної здатності, в якому вводяться додаткові елементи в установки УФ-літографії, є імерсійна літографія. Для того щоб підвищити роздільну здатність зображення відповідно до закону проекційної літографії, необхідно збільшувати числову апертуру об'єктиву.

Для цього простір між об'єктивом і пластиною, що експонується, заповнюється не повітрям, а імерсійною рідиною (найчастіше водою). Це покращує роздільну здатність на 30–40% через більший коефіцієнт заломлення рідини (рис. 7.6). Вода цілком прозора на довжині хвилі 193 нм і має при цьому коефіцієнт заломлення  $n = 1.44$ . Відповідно, довжина хвилі ексимерного лазера в імерсійному середовищі еквівалентна не 193 нм, а 134 нм. Числова апертура об'єктива може бути обчисленою як  $NA = n \sin \alpha$ . Близька до межі найкраща отримана величина числової апертури об'єктиву, що

зображує, на повітрі  $NA_0$ , становить на сьогодні 0,95, що з водяною імерсією дасть  $NA = nNA_0$ , або 1.368. На сьогодні розроблено органічні імерсійні рідини з коефіцієнтом  $n = 1,6$ . Компанія «Intel» впровадила імерсійну літографію замість звичайної «сухої», починаючи з технологічного процесу 32 нм, а AMD – ще з 45 нм.

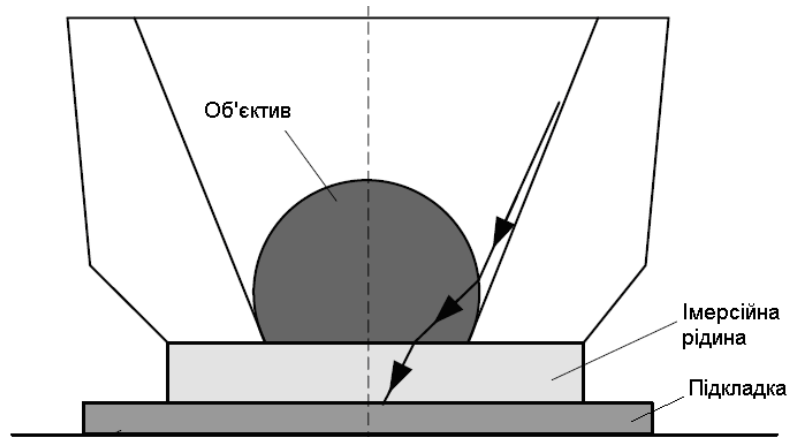


Рис.7.6. Імерсійна УФ літографія

Цікаво, що перші «водні» сканери з'явилися ще в 2005 р., але техпроцеси з ними довелося допрацьовувати близько року після впровадження на фабрах до застосування в масовому виробництві. По-перше, вода повинна бути надчистою (як для більшості технологічних процесів виробництва ІС) – в ній не повинно бути бульбашок, температура повинна бути рівномірною, вона не повинна забруднюватися і поглинатися фоторезистом або розчиняти його. По-друге, 193-нанометровий ультрафіолет іонізує воду, а електрони можуть зреагувати з фоторезистом. Вирішити всі ці питання вдалося внесенням спеціального оптично прозорого гідрофобного захисного покриття для фоторезиста перед експонуванням. Таким чином щільність дефектів залишилася орієнтовно та ж сама. Швидкість обробки пластини в літографічному сканері досягає 0,5 м/с, але тримати її всю під шаром води не вдається – надточне позиціонування покладається на лазерні інтерферометри, і найменші брижі на поверхні води зіпсує зображення. Тому, щоб пластини не забирала воду в сторону, навколо оптики розміщують водяні мікросопла, половина з яких за ходом руху впрорскує воду, а інші – висмоктують. Все це відбувається з дуже точним контролем, щоб не внести бульбашки при впрорскуванні і не залишити позаду краплі після відсмоктування, що

особливо важко з краю пластини. Необхідність прецизійного обладнання для керування рідиною значно здорожчує іммерсійний сканер у порівнянні з «сухим».

### **Методи подвійної літографії**

Існують два методи подвійної фотолітографії: подвійне структурування з травленням проміжного шару і подвійне експонування з одним травленням. Обидва мають свої переваги і недоліки.

Перший є найбільш традиційним, дозволяє використовувати стандартні матеріали, однак помітно збільшує кількість операцій, знижуючи продуктивність всього технологічного процесу.

Другий вимагає використання спеціальних резистів, але при цьому знижує загальну вартість процесу і з цієї точки зору є кращим.

### **Літографія з подвійним структуруванням**

Метод подвійного структурування (англ. *Double Patterning Lithography*, деякі автори вживають термін «подвійне вдрукування») передбачає поділ топології критичних шарів НВІС на два шаблони для почергового (через одну лінію) структурування, з метою часткового позбавлення від небажаної дифракції (рис. 7.7). Застосування подвійного структурування дозволяє істотно поліпшити роздільну здатність проєкційної літографії. З точки зору часу освоєння, подвійне структурування – практично єдиний доступний метод подальшого підвищення роздільної здатності процесу літографії в найближчі кілька років. Застосування подвійного структурування на сьогодні час забезпечує логічний перехід від стандартного іммерсійного літографічного процесу до ЕУФ-літографії.

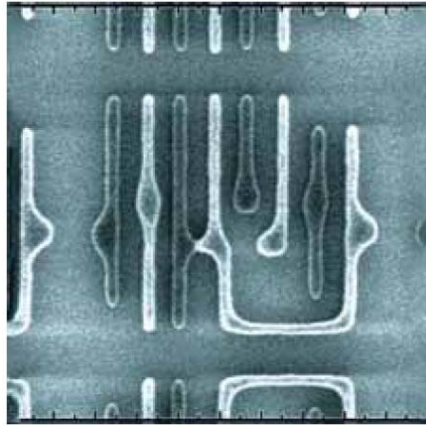


Рис. 7.7. Приклад застосування подвійного структурування

### **Подвійне експонування**

Одним із основних обмежень методів подвійної літографії є неможливість точного суміщення двох шарів. Точність суміщення найбільш просунутих літографічних установок коливається в межах 6 нм. Причому це устаткування належить до так званих «установок для подвійного структурування», тобто вони спеціально розроблені під ці завдання, так як вимоги до їхньої точності суміщення в два і більше разів перевищують аналогічні до установок для одиночного експонування.

За різними оцінками точність суміщення при виробництві пристроїв пам'яті та мікропроцесорів за 45 нм технологією з використанням подвійного структурування повинна складати 1–3 нм. Також при розробці нових технологій, крім точності суміщення і продуктивності, майбутні установки експонування повинні забезпечувати високу якість зображення. Припустимо, засобами подвійного структурування можна домогтися зниження дії дифракції за рахунок «подвоєння» відстані між структурами, створюючи їх по черзі. Однак нова технологія передбачає і менші значення самих номінальних значень, а отже, пред'являє підвищені вимоги до контролю однорідності критичних розмірів і чіткості границь ліній.

Підводячи підсумки, можна відзначити, що подвійне структурування забезпечує підвищення роздільної здатності літографії, є найбільш перспективним «інструментом» розробки нових технологічних процесів виробництва НВІС, принаймні до появи промислових зразків EUVL-установок, однак вимагає додаткової обробки топології критичних шарів; збільшення загальної

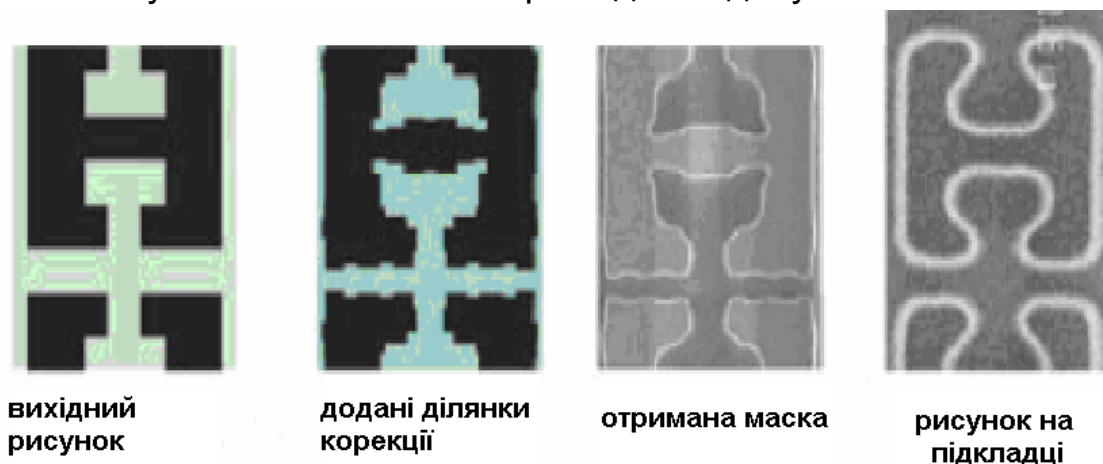
кількості технологічних операцій і, як наслідок, його вартості; застосування спеціальних матеріалів літографії; розробки більш досконалого обладнання літографії.

### ***Метод корекції оптичного ефекту близькості***

OPC – це комплекс методів підвищення роздільної здатності літографії шляхом коригування топології НВІС на стадії проектування шаблону. Топологія розбивається на геометричні примітиви (фрагментується), які коригуються або за заздалегідь визначеними правилами (англ. Rule Based OPC – ROPC), або за результатами літографічного моделювання (англ. Model Based OPC – MOPC).

У випадку ROPC, топологія аналізується за допомогою САПР на предмет відповідності заздалегідь визначеним правилам розміщення коригувальних елементів.

MOPC – більш складний метод, який включає літографічне моделювання отриманих після фрагментації геометричних примітивів (рис. 7.8), результат такого моделювання (повітряне зображення або навіть профіль резиста) порівнюється з первісною топологією, і, в разі появи невідповідності, примітив коригується в цих місцях. Цей процес ітераційно повторюється до моменту виконання умов оптимальності при заданих допусках.



*Рис. 7.8 Результат комп'ютерної корекції ефекту близькості при розробці маски*



### 7.2. ЕКСТРЕМАЛЬНА УЛЬТРАФІОЛЕТОВА ЛІТОГРАФІЯ

Екстремальна ультрафіолетова літографія вважається найбільш перспективним методом розвитку проекційної оптичної літографії для масового виробництва. При цьому, якщо взяти до уваги більш ніж десятикратне зниження довжини хвилі (від 193 до 13,5 нм), перехід до ЕУФ-літографії дозволить перейти на новий рубіж зменшення розмірів елементів.

На сьогодні існують лише дорогі експериментальні установки. Так перша в світі установка ЕУФ-літографії, поставлена у 2006 р. компанією «ASML» (Нідерланди) промислово-університетському консорціуму «Invent» (США) коштувала 65 млн. дол і мала роздільну здатність, достатню для створення 32 нм структур, а її гранична роздільна здатність оцінювалась у 10...20 нм.

Поява ЕУФ-літографії пов'язана з розробкою на початку 2000-х років малогабаритного джерела екстремального (граничного) ультрафіолету, принцип роботи якого заснований на використанні випромінювання з лазерної плазми з довжиною хвилі 10–14 нм. Випромінювання стандартного твердотільного Nd: YAG-лазера (довжина хвилі – 1064 нм, потужність – 40 Вт, частота – 100 Гц) фокусується на імпульсному газовому струмені Хе-кластерів або металевій Sn- мішені. Лазерна плазма, що утворюється, містить широку спектральну смугу граничного ультрафіолету з  $\lambda \sim 10\text{--}25$  нм. Оптична система ЕУФ-літографії будується за дзеркальною схемою у глибокому вакуумі. Оскільки EUV-випромінювання добре поглинається практично всіма середовищами і в т.ч. склом, нова технологія передбачає використання серії колекторних та фокусуючих асферичних дзеркал, які зменшують і фокусують зображення, отримане після відбиття від маски. Кожне таке дзеркало використовує брегговське відбиття й містить близько 80 двошарових плівок з товщиною кожного шару  $\lambda/4$  і розміром неоднорідностей  $\sim 10$  Å. Схему установки наведено на рисунку 7.9.

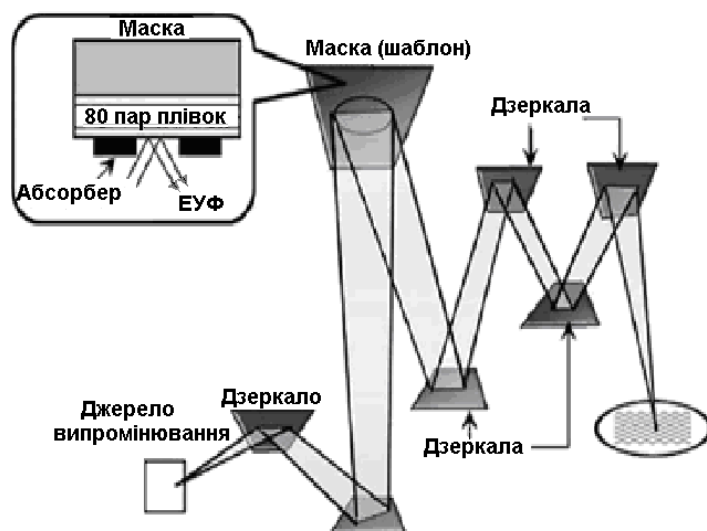


Рис. 7.9. Схема установки ЕУФ-літографії

Маска також працює на віддзеркалення і виконана у вигляді аналогічної багатшарової структури, яку показано на рис. 7.10.

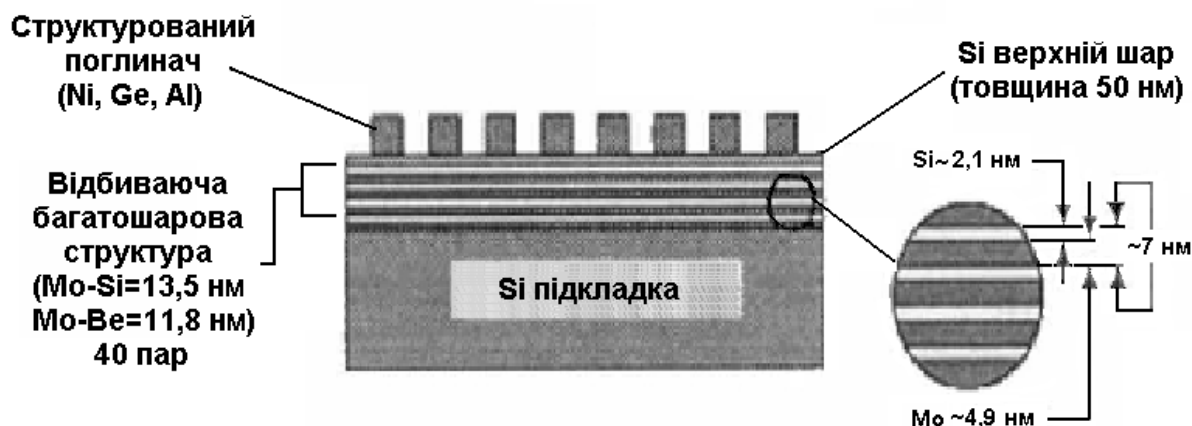


Рис. 7.10. Маска, що працює на відбиття для EUVL.

Застосування EUVL стримується великою вартістю установок і низкою невирішених проблем:

- мала потужність і недовговічність джерел EUV-випромінювання, і як наслідок – низька продуктивність таких систем;
- вкрай високе поглинання світла цієї довжини хвилі усіма матеріалами, навіть повітрям – необхідність створення глибокого вакууму;
- відсутність матеріалів для створення відповідних лінз – необхідність використання відбивних оптичних систем. Як дзеркала використовують багатшарові кремній-молібденові плівки. Їхній

коефіцієнт відбиття у зазначеному діапазоні досягає 70%. Однак навіть у цьому випадку реальна оптична система, складена з декількох дзеркал, пропускає не більше 8% від інтенсивності джерела випромінювання;

- недовговічність оптики (наприклад, термін служби колекторних дзеркал на сьогодні становить не більше 1 року);

- мала роздільна здатність EUV-резистів, пов'язана з генерацією вторинних та фотоелектронів фотонами EUV-випромінювання.

Слід відзначити, що випуск промислового обладнання EUF-літографії поки що не встигає за потребами провідних світових мікроелектронних фірм, що задовольняються на сьогодні одночасним застосуванням описаних в Розд. 7.1 методів підвищення роздільної здатності проекційної DUV-літографії.

В останній час вже з'явилися *промислові* установки EUF-літографії компанії «ASML», які починають використовуватись провідними виробниками мікроелектроніки, такими, як «Intel», «TSMC» (Taiwan Semiconductor Manufacturing Company) та «Samsung», для випуску інтегральних мікросхем за нормами 10 нм та менше.

### 7.3. РЕНТГЕНІВСЬКА ЛІТОГРАФІЯ

Перспективним різновидом контактної літографії є рентгенівська літографія (X-Ray Litography) із зазором. Використання короткохвильового рентгенівського випромінювання в діапазоні 0,8–2 нм дозволяє знехтувати ефектом дифракційного розмиття країв зображення аж до розмірів порядку 100 нм. Роздільна здатність цього виду літографії визначається так само, як і для оптичної контактної літографії із зазором. Можна виділити наступні *переваги* цього метода:

- для довжини хвилі 0,8 нм і зазору 10 мкм рентгенівська літографія дозволяє розділяти розміри близько 0,14 мкм. При цьому глибина фокуса, в межах якої розкид розмірів не перевищує 4%, становить 2 мкм;

- вкрай мала чутливість до часток забруднення шаблонів, що складається з речовин з малими атомними масами. Це дозволяє

## Розділ 7. Нанолітографія

дещо полегшити досить жорсткі вимоги до чистих приміщень, в яких здійснюється процес літографії.

До *недоліків* рентгенівської літографії слід віднести:

- крихкі маски;
- необхідність високоточного суміщення шаблонів, виконаних в масштабі ІС;
- значно більша вартість шаблонів такого типу в порівнянні зі звичайними амплітудними шаблонами, які застосовують в проєкційній літографії;
- проблеми при розробці джерел рентгенівського випромінювання достатньої інтенсивності, що мають відповідні спектральні характеристики.

Конструкцію установки для рентгенівської літографії схематично показано на рис. 7.11.

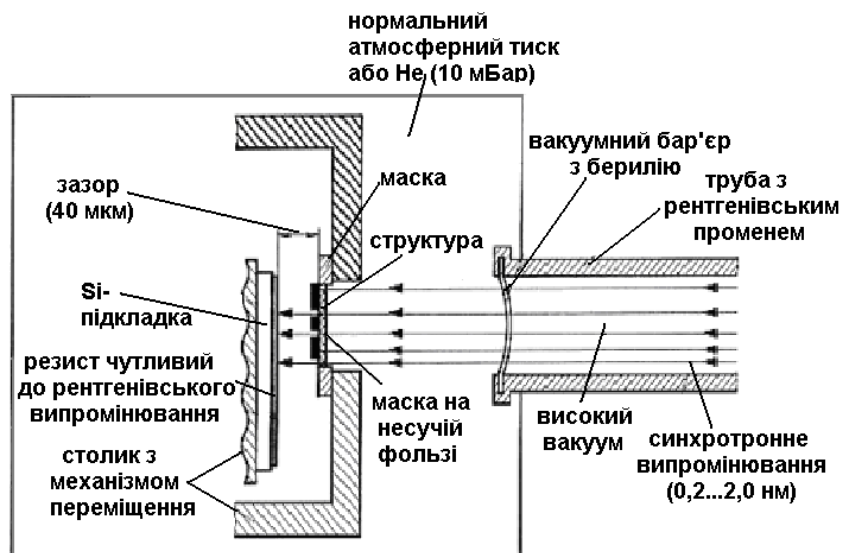


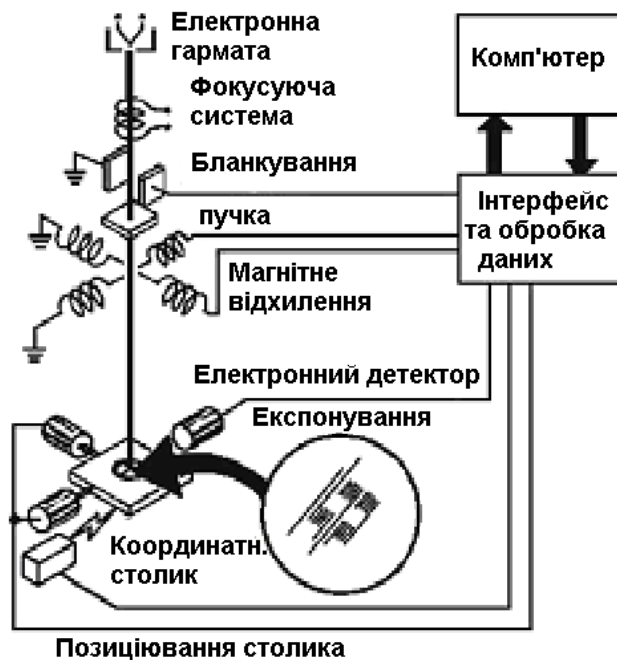
Рис.7.11. Установка для рентгенівської літографії

Рентгенівська літографія розвивається вже досить довгий час, в розробку цієї технології вкладено колосальні кошти. Проте до цих пір вона не вийшла за межі лабораторій, в тому числі і з причин високої вартості і складності устаткування. Постійне вдосконалення оптичної літографії та її просування в ділянку дальнього і вакуумного ультрафіолету залишає рентгенівській літографії роль технології «наступного покоління».

### 7.4. ЕЛЕКТРОННО- ТА ІОННОПРОМЕНЕВА ЛІТОГРАФІЇ

#### *Електронно-променева літографія*

*Електронно-променева літографія* (англ. EBL – Electron Beam Litography) – вид літографії, в якому як випромінювання, що взаємодіє з фоторезистом, використовуються пучки прискорених електронів. Установки працюють за принципом послідовної промальовування всього зображення за допомогою розгортки електронного променя по рядках.



*Рис. 7.12. Блок-схема електронно-літографічної системи з прямим послідовним експонуванням*

Цей тип установок (рис. 7.12) застосовують, як правило, для виготовлення шаблонів або штучних виробів. Діаметр променя вибирається зазвичай в чотири-п'ять разів меншим, ніж розмір мінімальних елементів топології. Для підвищення продуктивності може використовуватися система управління геометрією перерізу променя.

До переваг електронно-променевої літографії можна віднести наступні:

- теоретично досяжна роздільна здатність складає 50 нм і менше;
- відсутність ефекту оптичної близькості і негативних інтерференційних явищ.

*Недоліки* растрової електронно-променевої літографії є наступними:

## Розділ 7. Нанолітографія

- низька продуктивність установок;
- міжелектронна взаємодія (взаємне відштовхування однойменно заряджених частинок);
- ефект розмиття при великій кількості променів;
- розігрів підкладки і накопичення заряду в діелектричній плівці резиста, що може призвести до спотворення рисунка топології.

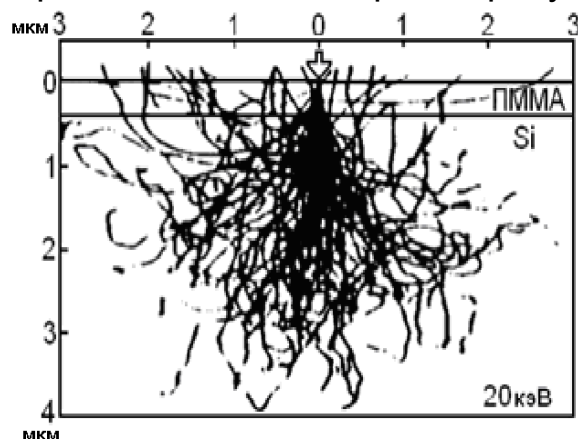


Рис. 7.13. Комп'ютерна симуляція 100 траєкторій електронів у зразку з кремнію, покритому полімерним резистом ПММА

Альтернативною системою, що характеризується підвищеною продуктивністю, є багатопроменева електронна літографія. У такій системі за допомогою спеціального електронно-оптичного елемента, що являє собою матрицю з незалежно керованих комірок, формується набір електронних променів, що дозволяє експонувати відразу ділянку топології (рис. 7.14). Таке рішення значно підвищує продуктивність, однак міжелектронна взаємодія, що виникає за рахунок великої щільності струму, розмиває результуюче зображення.

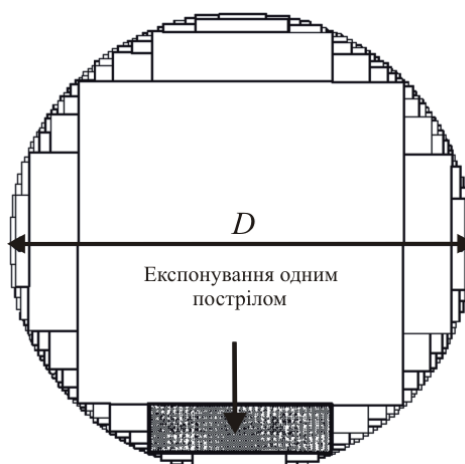


Рис. 7.14. Експонування кола плямою з перемінним профілем

Іншим різновидом багатопроменевих систем є система з поділом одного електронного променя на групу променів. Кожний промінь з цієї групи експонує топологію одного із суміжних ідентичних чипів.

### **Технологія «SCALPEL»**

Принципово інша технологія проєкційного електронно-променевого експонування була розроблена фірмою «AT&T» і отримала назву «SCALPEL» (Scattering with Angular Limitation for Projection). Широкий пучок електронів колімується і направляється на маску, що являє собою плівку нітриду кремнію товщиною 100 нм, на якій в осажденному шарі вольфраму або золота завтовшки 50 нм витравлено зображення топології. Металевий шар не поглинає електрони пучка, але призводить до їхнього значного відхилення від початкової траєкторії. Це відхилення виявляється достатнім, щоб уникнути їх фокусування в площині зображення. Такі системи працюють, як правило, з 4-кратним зменшенням зображення. Поглинаючі маски не застосовують через їх сильну температурну деформацію в процесі експонування електронним променем. Однією з проблем цієї технології є складність виготовлення і роботи з описаними вище масками. Іншою серйозною проблемою є ефект близькості. Вона вирішується використанням GHOST-методики. Незважаючи на вказані складнощі, «SCALPEL»-технологія є досить перспективним напрямком, оскільки може досягти продуктивності оптичних степперів при дозволених розмірах близько 100 нм.

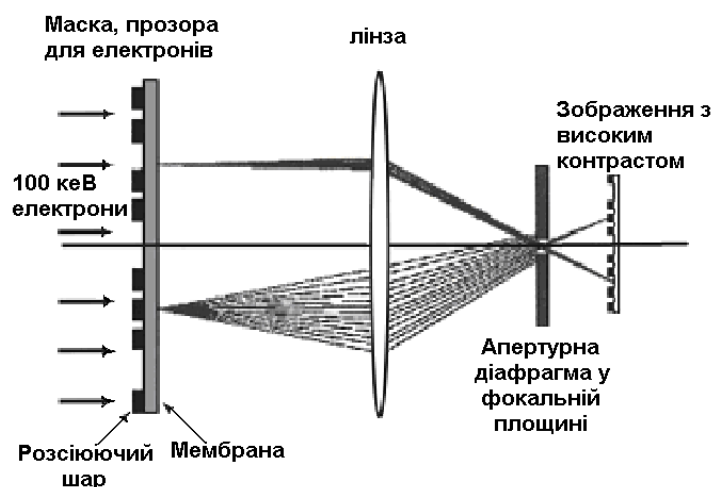


Рис. 7.15. Принцип дії електронно-променевої проєкційної системи «SCALPEL»

### Іонно-променева літографія

Близько до електронно-променевої літографії стоїть іонно-променева літографія. Широкі іонні пучки, що мають перетин порядку 1–2 см<sup>2</sup>, можуть експонувати резист через маску; вузькі, добре сфокусовані пучки діаметром порядку 0,1 нм можуть використовуватися для послідовного формування зображень.

Як іонний резист можна використовувати добре відомий резист на базі ПММА, який поглинає більшу частину іонного випромінювання. Принципову схему масочної проекційної системи для іонної літографії показано на рис. 7.16.

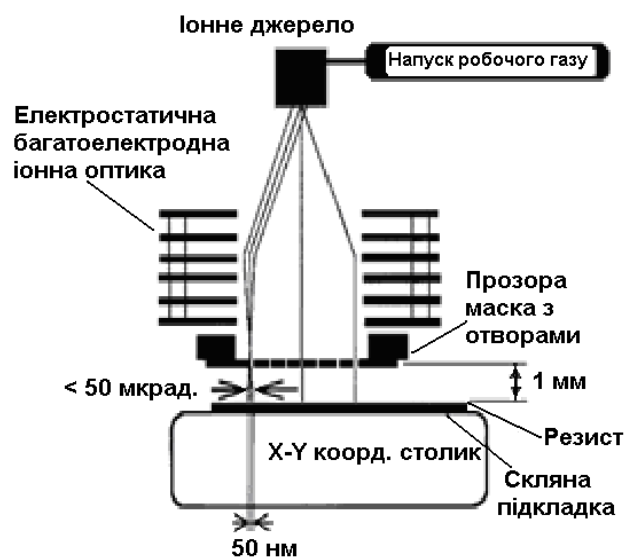


Рис. 7.16. Принципова схема масочної проекційної системи для іонної літографії

Іони мають більшу масу в порівнянні з електронами і тому передають свою енергію більш ефективно, а розсіювання пучка при цьому менше. Повний розподіл інтенсивності, включаючи пряме і зворотне розсіювання іонного пучка високої щільності, зазвичай має перетин менше 10 нм. Іонне опромінення призводить також до утворення вторинних електронів, але їхні енергії набагато нижчі, ніж при електронному опроміненні. Також необхідна для експонування доза іонного випромінювання становить близько 1–10% від відповідної дози електронного випромінювання. Тому можливі радіаційні пошкодження чутливих шарів, що лежать під резисти, набагато менше, ніж при використанні електронно-променевої та рентгенівської літографії. У підсумку стає можливим отримати дуже



високі роздільну здатність і чутливість за мінімального впливу ефектів близькості і розігріву підкладки. Так, при використанні прискорюючої напруги 10–100 кеВ і протонів  $H^+$  довжина хвилі де Бройля складає 0,28–0,9 пм. Вплив дифракції незначний і при використанні масочних установок досяжними є розміри до 65 нм. При цьому глибина фокуса, як правило, понад 10 мкм. Велика глибина фокусу робить цю технологію особливо привабливою для літографії по дуже рельєфним шарам, таким, які потрібні для виробництва TFT-дисплеїв. У сучасній напівпровідниковій промисловості сфокусований іонний промінь використовують для реставрації шаблонів і корекції ділянок топології, оскільки продуктивність установок все ще є малою. Основною причиною цього є обмежена інтенсивність доступних іонних джерел.

### 7.5. СКАНУЮЧА ЗОНДОВА ЛІТОГРАФІЯ

З появою методів СЗМ (СТМ, АСМ та ін.) виникла ідея їх використання для наноструктурування поверхні підкладок. Така група методів *зондової нанолітографії* може базуватися на:

- безконтактній модифікації розчинності резиста електронами або іонами з вістря зонда;
- контактного профілювання (шкрябання) резиста або іншої пластичної плівки на поверхні підкладки вістрям зонда АСМ;
- локального анодного окислення поверхні підкладки;
- локального нанесення рисунка на поверхню підкладки іншими атомами або «наночорнилами» («пір'яна нанолітографія»).

До *переваг* зондової літографії можна віднести можливість дослідження отриманих структур водночас з їхнім створенням тим самим інструментом.

Цю групу методів, як і непроекційні електронно- та іонно-променеву літографію, відносять до *безмаскової літографії* (англ. – Direct Writing). Звідти витікає і їхній основний *недолік* – мала продуктивність при використанні одного зонда.

Як і в електронно- та іонно-променевих методах літографії сканування поверхні вістрям зонду може відбуватися *растровим* (по рядках) або *векторним* способом.

Розглянемо основні різновиди зондової нанолітографії.

### ***СТМ-літографія із використанням електронного резиста***

Однією з перших технологій, що була застосована для створення наноструктур була літографічна система, яка використовує принцип СТМ. Ця технологія, хоча і є найближчим аналогом електронної літографії, все ще знаходиться на етапі експериментального методу. Слід відзначити, що як і тунельна мікроскопія, СТМ-літографію можна використовувати лише для електропровідних підкладок.

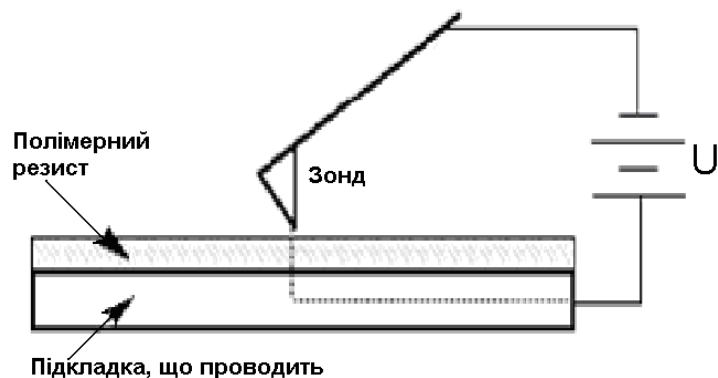
На початковому етапі використовували режим польової емісії і для стабільної роботи був потрібен надвисокий вакуум. Інша проблема виникала при суміщенні полей сканування тому, що в режимі візуалізації СТМ струм спостереження додатково опромінює резист.

На сучасному етапі завдяки використанню електронної схеми стабілізації струму емісії установки СТМ-літографії можуть працювати на повітрі, що робить їх дешевшими та підвищує їхню продуктивність.

### ***Профільювання резистів скануючими зондами***

Однією з перших технологій, що була застосована для створення наноструктур була літографічна система, яка використовує принцип СТМ або АСМ. Скануючі зонди можуть бути використані як для електронного, так і для механічного профільювання плівок резиста.

При електронній (безконтактній) модифікації резиста вістря зонду, найчастіше АСМ, грає роль джерела низькоенергетичних електронів. Матеріали резиста використовують ті самі, що й для електронно-променевої літографії. При цьому емісія електронів з вістря зонда повинна бути дуже ефективною. Для цього зонди АСМ, що виготовляють з нітриду кремнія та використовують для дослідження поверхні, покривають шаром металу, найчастіше золота. При безконтактному режимі на вістря зонда подають напругу мінус 5...20 В відносно підкладки. Під час сканування підтримують незмінними відстань від вістря зонду до поверхні та струм емісії електронів (рис. 7.17).



*Рис. 7.17. Принцип безконтактної електронної нанолітографії із використанням скануючого зонда*

Завдяки використанню низькоенергетичних електронів для експонування резиста виключається генерація вторинних електронів та відбиття електронів від границі розділу резист-підкладка, що підвищує роздільну здатність у порівнянні із звичайною електронно-променевою літографією. Іноді для підвищення чутливості резиста водночас із експонуванням електронами з вістря зонда опромінують ділянку резиста, що профілюється, широким лазерним променем. Таким чином на плівці резиста товщиною 60–70 нм вдається створити рисунок з розмірами елементів менше 20 нм. Як фоторезист найчастіше використовують хімічно-модифіковані електронні резисти на основі ПММА. Низька продуктивність безконтактних зондових методів, пов'язана з послідовною обробкою підкладки, може бути подолана при об'єднанні зондів у багатозондові головки з індивідуальним керуванням висотою кожного з них (рис. 7.18).

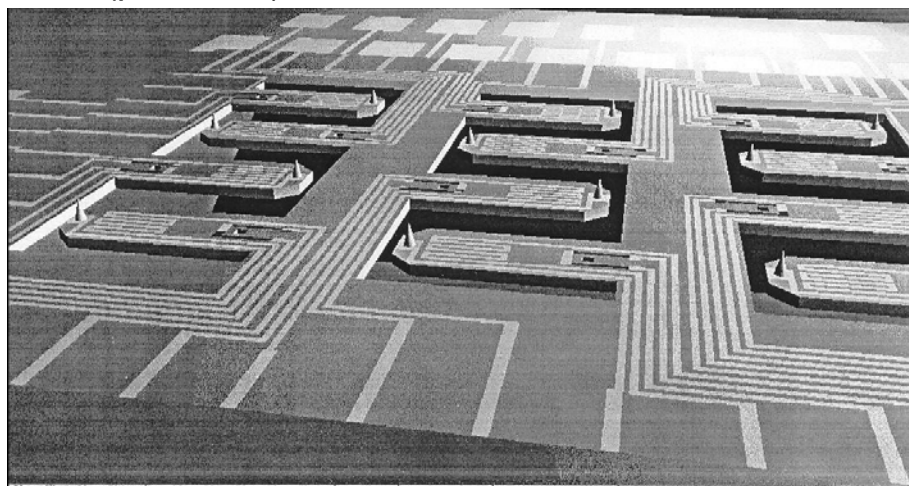


Рис. 7.18. Модель багатозондової головки для безконтактного експонування електронного резиста

Зонд АСМ, що працює у контактному режимі, може бути використаний як для механічної модифікації плівки резиста з послідовними проявленнями та травленням матеріалу поверхні через маску, так і для безпосереднього видалення матеріалу (зазвичай металу) шляхом шкрябання з поверхні підкладки. Проблемою при використанні цього методу є складність отримання рівних стінок канавок шляхом шкрябання і відповідно рівних ліній рисунка структур, що створюються. Одним із різновидів механічного профілювання є термічне профілювання полімерного резиста розігрітим зондом, що показано на рис. 7.19.

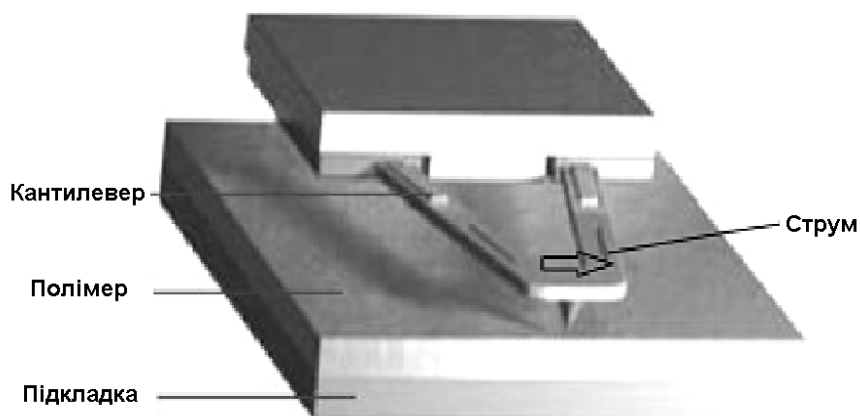
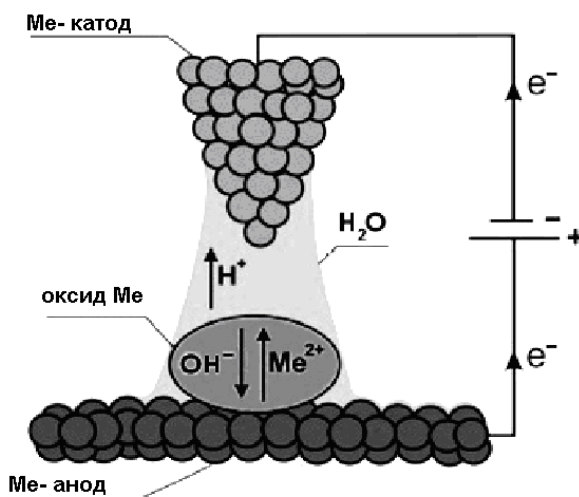


Рис. 7.19. Профілювання резиста «гарячим» зондом

### **Літографія на основі локального анодного окислення**

Локальне анодне окислення можна використовувати як для отримання масок на поверхні підкладки для наступних технологічних процесів, так і безпосередньо для створення приладів на поверхні напівпровідника шляхом формування обмежених ділянок, розділених окислом. Літографія на основі локального анодного окислення (англ.: LON – *Local Oxidation Nanolithography*) базується на електрохімічних реакціях у тонкому шарі води під зондом СТМ, що завжди присутній на поверхні підкладки у атмосферних умовах (рис. 7.20).



*Рис. 7.20. Схема процесу локального зондового окислення*

У режимі анодного окислення на зонд подається негативна щодо підкладки напруга. Волога з навколишнього середовища служить електролітом. Внаслідок капілярного ефекту і під дією сильного електричного поля вода конденсується на вістрі зонда і огортає його. Там молекули води дисоціюють ( $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ ) і знаходяться в рівновазі з продуктами своєї дисоціації  $H^+$  і  $OH^-$ . Електричне поле розділяє ці іони, направляючи  $OH^-$  групи до підкладки, де вони вступають у хімічну реакцію з матеріалом підкладки, приводячи до його окислення. Товщина оксидного шару, що утворюється при цьому, залежить від напруженості електричного поля (яке знижує потенційний бар'єр для дифузії негативних іонів через зростаючий оксид) і від швидкості сканування. Індуційована високою щільністю струму атомна перебудова поверхні і локальний розігрів також можуть впливати на процес окислення.

Закономірності окислення мають досить загальний характер для більшості твердих тіл, тому методика локального зондового окислення може бути застосована до всіх матеріалів, які допускають електрохімічне анодне окислення. Бездефектні смужки оксидів товщиною 1–10 нм отримують на кремнії, алюмінії, ніобії, титані та інших матеріалах при швидкості сканування від 1 до 10 мкм/с. Їх використовують як елементи наноелектронних приладів, а також як маску при подальшому селективному травленні. Це дозволяє створювати електронні прилади з розмірами елементів менше 1 нм.

### Пір'яня нанолітографія

Використання скануючого зонда АСМ для локального нанесення плівок молекулярної товщини знайшло оригінальне застосування при створенні літографічних зображень з нанометровими розмірами елементів. Цей метод отримав назву «пір'яня нанолітографія» (від англ. *Dip-pen Nanolithography*).

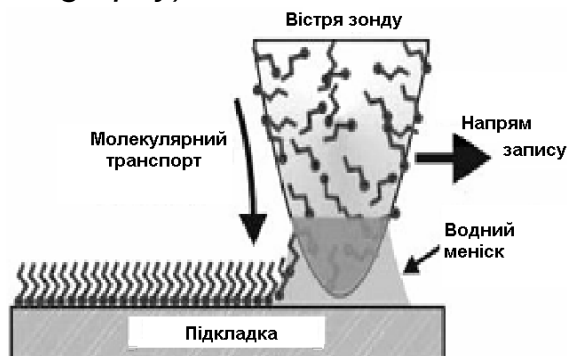


Рис. 7.21. Формування рисунку методом пір'яної нанолітографії

Для формування рисунку (рис. 7.21) використовують рідкі чорнила на основі водного розчину. Зонд занурюють у «чорнильницю», забезпечуючи тим самим нанесення необхідної кількості чорнила на його вістря. Потім зонд переміщують до поверхні підкладки і сканують її в комбінованому режимі – з контактом (через меніск) і без контакту з підкладкою. Меніск служить як джерелом молекул, так і середовищем для їхнього транспорту. Молекули осідають тільки в тих місцях, де чорнила через меніск контактують з підкладкою. Швидкість сканування визначає число молекул, яке переноситься з вістря зонда на підкладку. Оскільки транспорт молекул в самих чорнилах контролюється в основному їхньою дифузією, то число молекул, що осаджуються, пропорційно  $t^{1/2}$ , де  $t$  – час контакту з підкладкою. Ефективність цього нанолітографічного методу залежить від здатності молекул, що осаджуються, формувати мономолекулярні шари на поверхні підкладки. З числа вже перевірених з'єднань цій вимозі задовольняють 1,6-меркаптогексадеконовая кислота і 1-октадекантіол. Також використовують чорнила на основі важких молекул тіолу. За допомогою цього методу можна сформувати поверхневі структури з характерними розмірами аж до 10 нм. У пір'яній нанолітографії, як і в інших зондових методах, малюнок формується послідовно, що при використанні одного пера-зонда обмежує продуктивність. Більш високу продуктивність можуть дати

високоінтегровані багатозондові мікроелектромеханічні пір'яні системи з каналною подачею чорнила.

### 7.6. НАНОДРУК

Друкована нанолітографія (нанодрук від англ. *Nanoimprint*), дещо відособлена від інших літографічних методів через принципово інший підхід отримання заданої структури на поверхні матеріалу. Цей метод найбільш близький до класичної друкарської літографії, зважаючи на безпосередній контакт маски і поверхні, що модифікується. На відміну від методів проєкційної літографії в друкованій нанолітографії малюнок переноситься на поверхню за допомогою штампа.

Основною проблемою реалізації цього методу є використання високих тисків, що призводить до значних напружень в масці та її швидкого зношування. З метою зменшення тиску, що прикладається до штампу, можливе використання модифікованих методик нанодрукованої літографії.

Водночас нанодрук вважається перспективним і найдешевшим методом масового виготовлення регулярних наноструктур та наноприладів (таких, як масиви квантових точок та ін.) за умови створення штампів більш дорогими прецизійними методами, такими як електронно-променева нанолітографія. При цьому перенос зображення здійснюється без використання якогось випромінювання, тому методи нанодруку вільні від обмежень, пов'язаних з дифракцією і розсіюванням.

Найпоширенішими є такі різновиди нанодруку:

- чорнильний нанодрук;
- метод гарячого тиснення;
- тиснення з використанням фотополімеризації.

#### **Чорнильний нанодрук**

У методі, який отримав назву «чорнильний нанодрук» (англ. *Ink Contact Printing, Inking*), матеріал резисту у вигляді чорнила наноситься на еластичний штамп з необхідним малюнком і потім механічно друкується на підкладці так, як це робиться у поліграфії.

Процес чорнильною друку схематично представлено на рис. 7.22. Еластичний штамп покривають чорнилом і притискають до підкладки. Склад чорнила вибирають таким чином, щоб вони при контакті з підкладкою утворювали на ній мономолекулярну плівку. Ця плівка, нанесена відповідно з малюнком на поверхні штампа, використовується потім як маска при проведенні травлення або інших процесів модифікації поверхні.

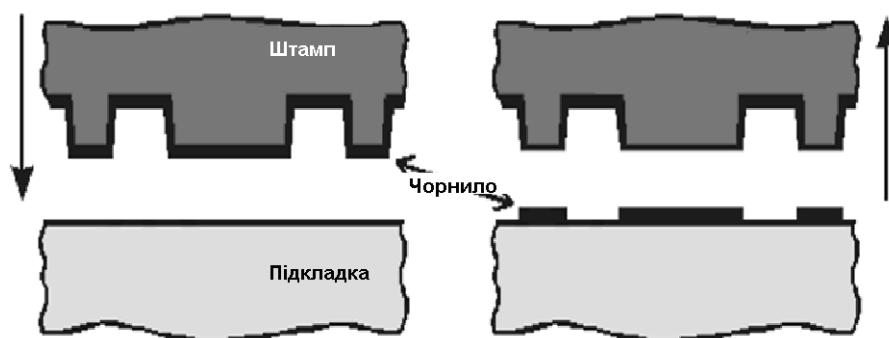


Рис. 7.22. Формування рисунку методом чорнильного нанодруку

Механічні напруги, які прикладаються до штампу, негативно позначаються на підгонці та суміщенні малюнка, особливо при багаторазовому друці. Крім того, через термічне розширення еластомеру, з якого виготовлений штамп, навіть незначні зміни температури навколишнього середовища змінюють розміри елементів на штампі. Цей ефект вдається усунути, використовуючи штампи не з суцільного еластомеру, а з його плівки товщиною до 10 мкм, нанесеної на жорстку основу (наприклад, на кремнієву підкладку).

При контакті штампа з підкладкою відбувається дифузне розмиття чорнильного малюнка. Воно складним чином контролюється конкуренцією між дифузією в газовій фазі і рухом молекул, фізично і хімічно адсорбованих на поверхні підкладки. Придушення дифузії сприяє поліпшенню роздільної здатності літографії. Для цього найкраще підходять чорнила з важких молекул, такі як тіол, що забезпечує роздільну здатність на рівні 100 нм.

### **Метод гарячого тиснення**



Метод, заснований на механічному втискуванні жорсткого штампа в полімерну або скляну плівку резисту за підвищеної температури, отримав назву «гарячого тиснення» або просто «тиснення» (англ. *Embossing* або *Hot Embossing Technique*). Основні етапи тиснення показано на рис. 7.23.

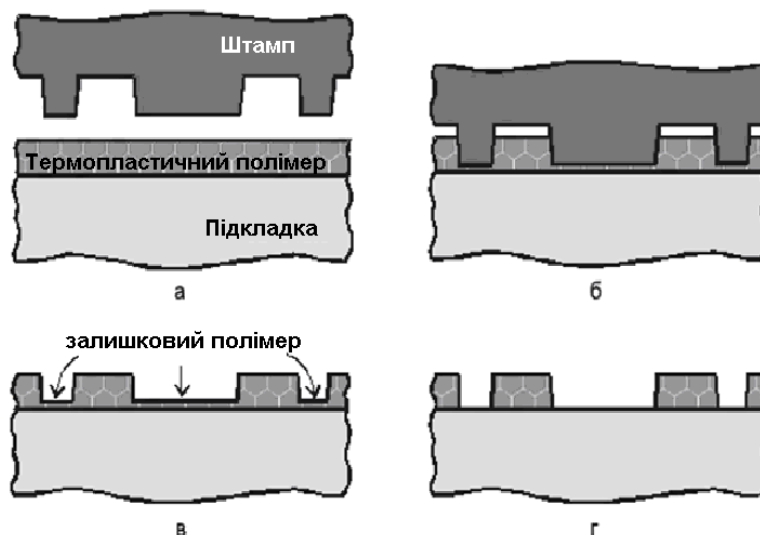


Рис. 7.23. Метод гарячого тиснення: а – підкладка з плівкою полімерного резисту на поверхні перед друком; б – друк; в – профільована плівка резисту із залишками матеріалу резисту у вікнах; г – травлення залишків матеріалу резисту у вікнах

Як матеріал для резистивної плівки вибирають термопластичний полімер. Підкладку, покриту плівкою такого полімеру, нагрівають до температури розм'якшення (температури переходу в склоподібний стан), після чого в неї вдавлюють штамп. Час нагріву і тривалість вдавлення складають кілька хвилин. Після цього всю систему охолоджують нижче точки розм'якшення полімеру і відокремлюють штамп від плівки. Залишки полімеру у вікнах видаляють шляхом травлення в кисневій плазмі або хімічного розчинення. Профільовану таким чином плівку резисту використовують як маску для подальшого травлення матеріалу підкладки або ж для вибухової літографії.

Як правило для тиснення застосовують ПММА. Температура його розм'якшення становить близько 105°C, забезпечуючи хороший малюнок тиснення в діапазоні 190–200°C. Роз'єднання штампа і підкладки проводять після охолодження до 50°C. Роздільна здатність може досягати 10 нм.

Використання в'язкотекучих резистів (скла) дозволяє зменшити тиск, що прикладається до штампу шляхом зменшення в'язкості матеріалу з підвищенням температури обробки. Значну роль відіграє хімічна сумісність матеріалу підкладки і резиста, а саме, відсутність їх взаємодії за підвищеної температури. Для кращого видалення штампа після нанесення малюнка часто необхідне використання розділових шарів, що дозволяє зменшувати адгезію між штампом і резистом.

### Тиснення з використанням фотополімеризації

Незважаючи на всі переваги методу гарячого тиснення, цей процес вимагає тривалих часів нагріву і охолодження зразка. Альтернативним підходом є використання ультрафіолетового випромінювання для полімеризації рідкого резиста при накладенні штампа.

Нанодрук з фотополімеризацією мономера (англ. *Step and Flash Imprint Lithography, S-FIL*) являє собою розвиток методу тиснення. Основні етапи формування малюнка резистивної маски ілюструє рис. 7.24.

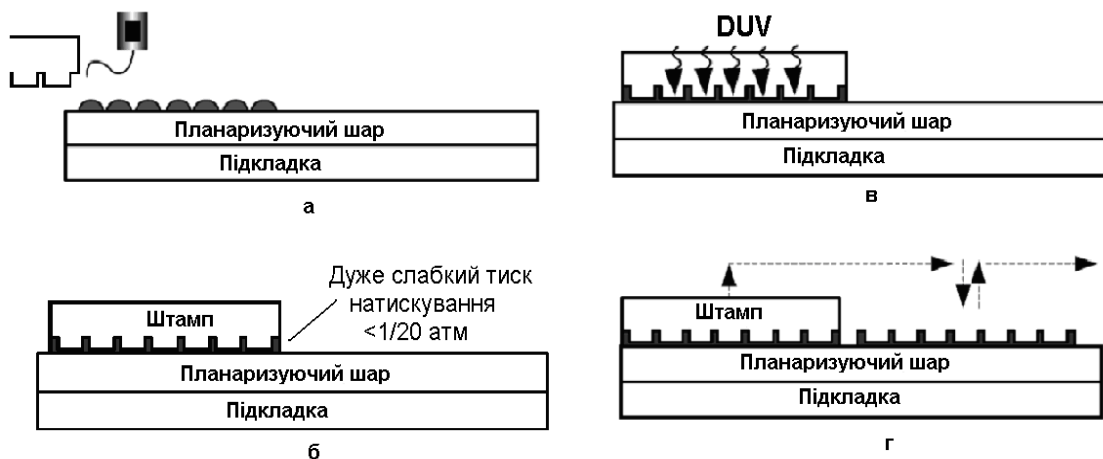


Рис. 7.24. Метод тиснення з використанням фотополімеризації: а – підкладка з плівкою рідкого резисту на поверхні перед друком; б – друк; в – опромінення УФ крізь штамп; г – наступні послідовні «кроки».

Очевидною вимогою до технології отримання наноструктур цим методом є прозорість штампа в ультрафіолетовій ділянці спектра. Як

матеріал штампа виявляється можливим використовувати звичайний оптичний кварц, оскільки необхідний тиск на резист складає всього 0,04 – 1 бар. У свою чергу, як резист використовують речовини з низькою в'язкістю, що активно взаємодіють з ультрафіолетовим випромінюванням, наприклад, мономерні або олігомерні органічні молекули здатні до полімеризації під дією світла.

Зважаючи на простоту реалізації методу друкована нанолітографія із застосуванням ультрафіолетового випромінювання знаходить широке застосування для малосерійного виробництва мікросхем та мікроелектромеханічних пристроїв.

Після відділення штампа на поверхні підкладки залишається рисунок, що являє собою позитивне відображення рельєфу штампа. Остаточний шар полімеру між елементами малюнка видаляють травленням. На підкладці залишається ідеальна репліка штампа, готова для подальшого використання. Цим методом отримано роздільну здатність до 20 нм. На відміну від інших літографічних методів, нанодрук з фотополімеризацією дозволяє формувати тривимірні відбитки.

### ***Оптична літографія з використанням глибокого УФ***

Оптична літографія з використанням глибокого УФ, яку широко використовують сьогодні у мікроелектронному виробництві, має певні обмеження, пов'язані з дифракцією і розсіюванням електромагнітних хвиль. Для їхнього часткового подолання водночас використовують такі спеціальні методи, як використання позаосьового освітлення; застосування фазозсувуючих шаблонів; іммерсійну літографію, методи подвійної літографії; застосування методу корекції оптичного ефекту близькості. Це дозволяє випускати мікросхеми з каналом МОН транзисторів 22 нм та навіть 14 нм при використанні довжини хвилі джерела DUV 193 нм.

Зменшення довжини УФ хвилі до 13,5 нм призвело до появи наддорогого вакуумного обладнання ЕУФ-літографії, яке тим не менше починають використовувати і цей метод нанолітографії вважається на сьогодні найбільш перспективним для масового виробництва.

Подальше зменшення довжини хвилі при використанні електронно- та іоннопроменевої літографії, рентгенівської літографії і скануючих методів на сьогодні можна використовувати лише для одиничного та малосерійного виготовлення зразків наноприладів або прецизійних штампів для нанодруку.

У процесі нанодруку механічно репродукується малюнок штампа. Тому сам штамп треба виготовляти із використанням технологій з найбільшою роздільною здатністю, наприклад, електронно-променевої літографії або скануючих зондів. У технології нанодруку штамп є еквівалентним фотомасці у традиційній проєкційній фотолітографії. Тому за промислового використання цього методу можливе застосування аналогічних пристроїв покрокового експонування – степперів. Нанодрук є найдешевшим методом нанолітографії, що вже зараз використовується для масового виробництва наноприладів з досить простою структурою.

### ПІДСУМКИ

#### Необхідно зрозуміти:

1. Важливість та особливості методів нанолітографії для створення приладів наноелектроніки.
2. Чим зумовлені обмеження оптичної літографії.
3. Чому екстремальна ультрафіолетова літографія є найбільш перспективним методом масового виробництва приладів наноелектроніки.
4. Чим зумовлена максимальна роздільна здатність, яку забезпечує електронно-променева літографія.
5. Основні механізми модифікації резистів, що використовують для нанолітографії скануючими зондами.
6. Чому нанодрук вважається перспективним для масового виробництва наноприладів.

#### Треба вміти:

1. Обґрунтовувати вибір конкретного типу нанолітографії.
2. Вибирати тип фоторезиста для зазначеного типу нанолітографії.
3. Розраховувати роздільну здатність оптичної літографії.

4. Розраховувати роздільну здатність електронно-променевої літографії.
5. Розраховувати струм для методу локального окислення в залежності від умов процесу.
6. Порівнювати роздільну здатність різних методів нанолітографії.
7. Порівнювати вартість процесів різних методів нанолітографії.

### **Слід запам'ятати, що:**

1. Сучасні методи оптичної УФ-літографії мають нанометрову роздільну здатність завдяки використанню спеціальних корегуючих методів.
2. Використання ЕУФ-літографії можливе лише за умов масового виробництва з урахуванням надвисокої вартості обладнання.
3. Нанодрук є найдешевшим методом нанолітографії, придатним для масового виробництва, однак штампи для нього повинні виготовлятися із використанням технологій з найбільшою роздільною здатністю, наприклад, електронно-променевої літографії або скануючих зондів.
4. Для виготовлення одиничних експериментальних зразків наноприладів найбільше підходять методи електронно- та іонно-променевої літографії або методи із використанням скануючих зондів.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Перерахуйте методи підвищення роздільної здатності сучасної оптичної літографії.
2. Які основні переваги й недоліки екстремальної ультрафіолетової літографії?
3. Які основні переваги й недоліки рентгенівської літографії?
4. Які типові параметри електронного променя, що використовується для електронно-променевої літографії?
5. Які матеріали використовують як резисти для електронно-променевої літографії?
6. Що принципово обмежує роздільну здатність електронно-променевої літографії?
7. Які основні переваги й недоліки іонно-променевої літографії?
8. Які типові енергії електронів, що використовуються для зондової електронної літографії?

9. Як здійснюється пір'яна нанолітографія?
10. Яку роздільну здатність забезпечують зондові нанолітографічні методи?
11. Які основні переваги та недоліки зондових нанолітографічних методів?
12. Як здійснюється чорнильний друк?
13. Які матеріали використовують як резисти для нанолітографії чорнильним друком?
14. Як здійснюється тиснення?
15. Які матеріали використовують як резисти для нанолітографії тисненням?
16. Які основні переваги та недоліки нанодруку?

### [Новое оглавление раздела 7.](#)

#### Розділ 7. Нанолітографія

- 7.1. Сучасний стан та межі оптичної літографії
- 7.2. Екстремальна ультрафіолетова літографія
- 7.3. Рентгенівська літографія
- 7.4. Електронно- та іоннопроменева літографії
- 7.5. Скануюча зондова літографія
- 7.6. Нанодрук

Висновки

Підсумки

## **РОЗДІЛ 8**

# **ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КВАНТОВИХ НИТОК І КВАНТОВИХ ТОЧОК**

Квантова нитка – це квантово-розмірна структура, обмежена у двох напрямках розмірами, сумірними з довжиною хвилі де Бройля вільного електрона. Для отримання масивів квантових ниток може бути застосована низка різних технологічних методів. Історично так склалося, що першими із них були методи, які ґрунтуються на використанні можливостей епітаксійних технологій вирощування квантово-розмірних шарів і розділення їх на нитки за допомогою літографії. Умовно їх можна назвати літографічними методами. Пізніше почали розвиватися методи, що використовують ефекти самоорганізації елементів квантово-розмірного масштабу і які не потребують для своєї реалізації використання процесів літографії. У цьому параграфі ми проаналізуємо різні підходи, які використовуються для формування квантових ниток та їхніх сукупностей.

Квантова точка – це квантово-розмірна структура, обмежена в усіх трьох напрямках розмірами, сумірними з довжиною хвилі де Бройля вільного електрона. На відміну від абстрактного поняття “математична точка”, яка не має розмірів, квантова точка – це структура цілком реальних розмірів, що містить багато тисяч атомів. У технологічних методах, які застосовували і застосовують для одержання масивів квантових точок, можна виділити три порівняно самостійні підходи до розв’язання цього завдання. Два із них розвивають ідеї, покладені в основу технології вирощування квантових шарів і квантових ниток, третій ґрунтується на використанні підходів і можливостей колоїдної хімії. Напевно, нині можна говорити вже про розвиток нового, четвертого напрямку технології формування квантових точок, який отримав назву *зондових нанотехнологій* – формування нанометрових об’єктів за допомогою

## **Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок**

---

зонда сканувального тунельного мікроскопа чи кантилевера атомно-силового мікроскопа.

У перших двох методах формування масивів квантових точок за основу беруться можливості сучасної молекулярно-променевої епітаксії контрольованого, заздалегідь заданого нанесення будь-якої (важливо – як завгодно малої) кількості довільного матеріалу на підкладку. Так само може бути використаний і метод МОС-гідридної епітаксії. Ці підходи відрізняються використанням різного ступеня узгодження параметрів кристалічної ґратки нарощуваного шару і підкладки. У першому підході ці параметри повинні максимально узгоджуватися між собою, у другому – істотно відрізнятись, що природніше, коли йдеться про різний хімічний склад підкладки та епітаксійного шару. Метод колоїдної хімії ґрунтується на формуванні впорядкованих систем нанооб'єктів із пересичених розчинів напівпровідникових матеріалів в органічних розчинниках. Основу методу зондових нанотехнологій становить перенесення атомів із загостреного кінця тунельного зонда на підкладку в сильному електричному полі.

### **8.1. ЛІТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ СТВОРЕННЯ КВАНТОВИХ НИТОК І КВАНТОВИХ ТОЧОК**

Як зазначалося вище, реалізація цього методу створення квантових ниток і квантових точок ґрунтується на поєднанні можливостей МПЕ і літографії. Роль першої – сформувати на плоскій поверхні підкладки досконалий епітаксійний квантово-розмірний шар, роль другої – сформувати належні передумови для розділення цього квантового шару на сукупність квантових ниток чи квантових точок за допомогою травлення.

Для отримання квантових ниток чи точок шириною в десятки нанометрів, за якого вже добре проявляється розмірне квантування енергії електронів, не обов'язково робити елементи саме такої ширини, що вимагає застосування техніки літографії дуже високого розділення. Річ у тому, що на бокових гранях витравлених елементів, як і на вільній поверхні напівпровідника, утворюються



## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

поверхневі стани, які, як правило, призводять до створення збіднених поверхневих шарів. Ці шари спричиняють ніби додаткове звуження елементів у сенсі можливості вільного переміщення електронів, у результаті чого квантові ефекти можна спостерігати і в елементах більшої ширини – близько десятої частки мікрметра.

Технологію формування квантових ниток і квантових точок з використанням літографії ілюструє рис. 8.1.

Спочатку на поверхні підкладки методом епітаксії формують досконалий епітаксійний шар (рис. 8.1, а). Матеріал епітаксійного шару і матеріал підкладки повинні бути добре узгоджені за параметром кристалічної ґратки. Після цього на поверхню епітаксійного шару наносять шар резиста і засвічують його через шаблон. Засвічений резист обробляють у відповідному проявнику, що дає змогу видалити з поверхні пластини або незасвічені (у разі негативних резистів), або засвічені (у разі позитивних резистів) ділянки резиста. Резист, який залишився після засвічування і проявлення на поверхні епітаксійного шару, захищає його від впливу травників, які використовують на наступному етапі формування структури для витравлювання очищених проявником ділянок шару. Протравивши очищені від резиста ділянки поверхні на потрібну глибину, можна сформувати на підкладці масив квантових ниток чи квантових точок, якщо травлення квантового шару здійснити на глибину, що перевищує його товщину (рис. 6.1, б, в).

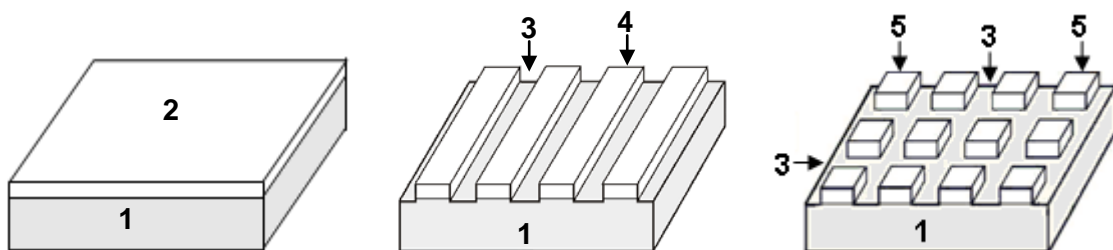


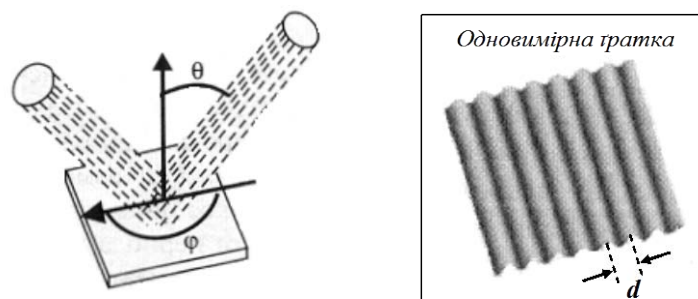
Рис. 8.1. Формування квантових ниток із двовимірного шару за допомогою електронної літографії: 1 – підкладка; 2 – квантовий шар; 3 – витравлені ділянки; 4 – сформована квантова нитка; 5 – сформована квантова точка

Зазвичай для формування таких масивів квантових ниток чи квантових точок використовують електронну літографію. Вона має значно вищу роздільну здатність, ніж фотолітографія, оскільки електронний пучок може бути розігнаний до дуже високих енергій. У

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

результаті довжина хвилі високоенергетичних електронів  $\lambda = h/\sqrt{2mE}$  може бути на 4–5 порядків менша, ніж довжина хвилі ультрафіолетового випромінювання і сягати 0,02–0,5 нм. Це дає змогу за допомогою електричних і магнітних лінз фокусувати електронні промені у пучки дуже малого діаметра (частки мікрона) і створювати чіткі і дрібні рисунки на поверхні покритого електронним резистом квантового шару. Крім високої роздільної здатності, дуже значною перевагою електронної літографії є те, що необхідну поверхню можна вибірково сканувати електронним променем без використання шаблону, керуючи пучком за допомогою тих самих електричних і магнітних лінз. Практично мінімальна ширина лінії зображення при її застосуванні доходить до 10 нм.

Іншим, доволі поширеним методом створення поверхневих періодичних структур на сьогодні є метод лазерної інтерференційної літографії. Для формування за його допомогою одновимірних ґраток використовують експонування інтерференційної картини, яку отримують суперпозицією двох лазерних променів. Схематично цей процес показано на рис. 8.2, на якому також наведено приклад топологічного рисунка, одержаного цим методом.



*Рис. 8.2. Схема орієнтування лазерних променів при отриманні одновимірних ґраток (ліворуч) і приклад зображення в фоторезисті, який отримують у результаті інтерференції двох лазерних променів (праворуч)*

Період одновимірної ґратки  $d$ , отриманої в результаті інтерференції двох лазерних променів, визначається довжиною хвилі випромінювання  $\lambda$  та кутом  $\Theta$  між напрямком поширення лазерного променя і нормаллю до поверхні і задається співвідношенням:

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

$$d = \frac{\lambda}{2} \sin \Theta . \quad (8.1)$$

Для формування упорядкованих систем квантових точок використовують експонування інтерференційної картини, яку отримують суперпозицією трьох або чотирьох лазерних променів. У першому випадку одержують упорядкований масив квантових точок із трикутною симетрією, у другому – з квадратною симетрією. Схема експонування та її результати показано на рис. 8.3.

Суперпозиція трьох променів забезпечує формування максимумів інтенсивності, які розташовуються у вузлах трикутної ґратки. Період структури за умови, що кут  $\varphi = 2\pi/3$  (див. рис. 8.3, а), визначається співвідношенням:

$$d = 2\lambda / 3 \sin \Theta . \quad (8.2)$$

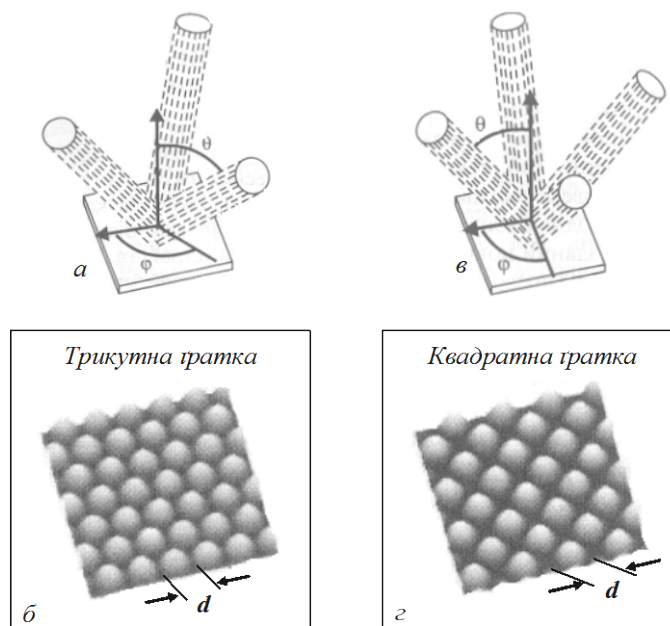


Рис. 8.3. Схема орієнтування лазерних пучків при отриманні масивів квантових точок із трикутною (а) і квадратною (в) симетрією та приклади зображень на фоторезисті, отриманих у результаті інтерференції трьох (б) і чотирьох (г) пучків

Суперпозиція чотирьох променів забезпечує формування максимумів інтенсивності, які розташовуються у вузлах квадратної ґратки. Мінімальна відстань між максимумами за умови, що кут  $\varphi = \pi/2$  (див. рис. 8.3, в), визначається співвідношенням:

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

$$d = \sqrt{2}\lambda / 2\sin\Theta. \quad (8.3)$$

Як бачимо, змінюючи довжину хвилі лазерного променя і напрям його поширення, можна отримувати масиви квантових точок, розташування яких на площині володітиме трикутною або квадратною симетрією з різним періодом впорядкованої структури.

Головним недоліком літографічних методів створення квантових ниток є те, що їхній латеральний розмір по довжині нитки не є сталим. Під час літографії і травлення на бокових поверхнях виникають дефекти структури. Сукупно всі ці чинники впливають на енергетичну відстань між одновимірними підзонами, які, власне, визначають специфіку квантових ниток як одновимірних об'єктів. Внаслідок цього впливу енергетичне положення одновимірних зон у різних точках нитки виявляється різним – одновимірні зони зазнають розширення. Зважаючи на те, що у структурах таких розмірів, про які йдеться, енергетична відстань між одновимірними зонами є доволі малою, розширення зон, що спричиняється наявністю вказаних неоднорідностей і дефектів, може ставати сумірним з відстанню між зонами. Все це призводить до того, що виникають проблеми і труднощі у реалізації потенційних можливостей, притаманних квантовим ниткам як фізичним системам.

Як і у випадку квантових ниток, літографічні способи формування масивів квантових точок не дали змогу реалізувати основного, що очікували від квантових точок та їхніх масивів як у прикладному, так і у фундаментальному аспектах. Основна вада цих способів у прикладному аспекті полягає в тому, що вони не забезпечили можливості створення прикладно-орієнтованих структур. Основна їхня вада у фундаментальному аспекті полягає у непридатності вирощуваних цими способами масивів квантових точок для беззастережного підтвердження принципової можливості реалізації атомноподібного спектра густини станів у макроскопічній напівпровідниковій структурі.

## 8.2. ВИКОРИСТАННЯ ПРОФІЛЬОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ МАСИВІВ КВАНТОВИХ НИТОК

Для того щоб знизити концентрацію дефектів під час виготовлення одновимірних структур та отримати латеральні розміри, порівнянні з вертикальними, був розроблений оригінальний метод створення одновимірних структур на так званих *віцинальних* (слабко розорієнтованих) поверхнях.

Реалізація методу віцинальних поверхонь ґрунтується на використанні залежності вільної енергії поверхні кристала від її кристалографічної орієнтації. Цю залежність можна використати технологічно, оскільки практично можна реалізувати умови, за яких плоска поверхня буде розпадатися на серію поверхонь зі сходинкоподібною структурою. Так може відбуватися, коли плоска поверхня має велику питому поверхневу енергію. Тоді вона спонтанно трансформується у профільовану горбочками і западинами структуру, що призводить до зменшення повної вільної енергії поверхні, незважаючи на збільшення її площі.

Залежність поверхневої енергії кристала від кристалографічної орієнтації поверхні зумовлена тим, що поверхні різної орієнтації мають різну густину поверхневих атомів, а останні, своєю чергою, різну кількість обірваних хімічних зв'язків. Це наочно ілюструє рис. 8.4, де показано вигляд зверху трьох головних площин – (100), (110) і (111) – кристалічної ґратки цинкової обманки, в якій кристалізуються, зокрема, сполуки типу  $A^{III}B^V$ , на яких цей метод було вперше реалізовано.

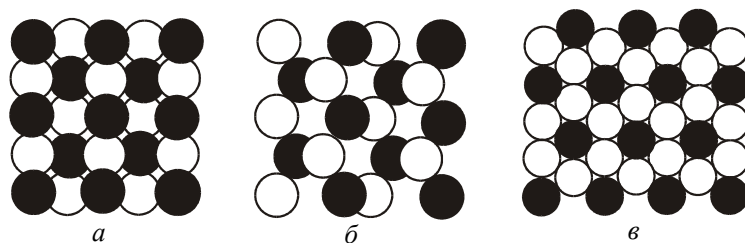


Рис. 8.4. Вигляд зверху площин кристалічної структури типу цинкової обманки: а – (100), б – (110), в – (111)

У структурах цинкової обманки кожен атом має чотирьох найближчих сусідів із атомів іншого сорту.

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

Якщо поверхня підкладки має орієнтацію типу (100), то тоді кожен атом поверхні має два сформовані  $sp^3$ -зв'язки з найближчими сусідами із об'ємного шару, що лежить під поверхнею, і два обірвані зв'язки. При цьому структура поверхні (100) не залежить від того, якими атомами –  $A$  чи  $B$  – утворено крайній шар.

Площина (110) містить однакову кількість атомів  $A$  і  $B$ . Кожен атом поверхні має два сформовані зв'язки з найближчими сусідами того самого шару, що і він, третій сформований зв'язок із найближчим сусідом із шару, що лежить під ним, а один зв'язок завжди обірваний.

Якщо поверхнею, що обмежує кристал, є площина (111), то її формують тільки атоми одного сорту –  $A$  або  $B$ . Щодо кількості найближчих сусідів, з якими ці атоми мають сформований хімічний зв'язок, і кількості обірваних хімічних зв'язків можливі дві принципово різні ситуації. В одній із них кожен з поверхневих атомів може мати три сформовані зв'язки з трьома сусідами з попереднього атомного шару, а один зв'язок залишається вільним, обірваним. В іншому випадку ситуація зворотна: поверхневий атом має один сформований зв'язок із сусідом із попереднього атомного шару, а три зв'язки обірвані. Відповідно до цього шари, які утворюються атомами  $A$  і  $B$  за першої і другої ситуацій, розташовуються не на однаковій відстані один від одного. Шари, що мають три сформовані зв'язки на атом, розділені меншими проміжками, ніж шари, що містять один зв'язок на атом, а відтак сильніше зв'язані між собою. Ці два випадки чергуються, коли площини (111) утворюють шар за шаром.

Якщо кристал розрізаний перпендикулярно до напрямку (111) так, що розривається тільки один зв'язок (розріз, що вимагає розриву трьох зв'язків, потребує більших затрат енергії), поверхня, що формується атомами  $A$ , не має електронів, які б не були зв'язані, оскільки атом  $A$  має три електрони на зовнішній електронній оболонці. Поверхня  $B$  атомів має два електрони на звисаючих вільних зв'язках, оскільки атом  $B$  має п'ять електронів на зовнішній електронній оболонці. Внаслідок цього поверхні типу (111) у сполуках  $A^{III}B^V$  є полярними, тобто володіють відмінним від нуля поверхневим дипольним моментом.

Різна кількість обірваних зв'язків на різних поверхнях кристала  $A^{III}B^V$  та різна віддаль між атомами і поверхневими шарами зумовлює різні значення його поверхневої енергії. Тому

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

розорієнтація (нахил під деяким кутом) плоскої поверхні кристала відносно кристалографічної грані веде до збільшення кількості обірваних хімічних зв'язків атомів, що формують цю поверхню, збільшення відстані між ними. Це призведе до того, що така поверхня матиме більшу питому поверхневу енергію, ніж основна кристалографічна грань, до якої вона дещо нахилена. Внаслідок цього розорієнтована поверхня буде нестабільною. Це принципово змінює умови росту на ній кристалічного епітаксійного шару.

Згідно з термодинамічною теорією росту кристалів, розробленою П. Гіббсом і П. Кюрі, в умовах термодинамічної рівноваги з навколишнім середовищем кристал намагається набути форми, яка за заданого об'єму характеризується мінімумом поверхневої енергії  $U$ :

$$\left. \begin{aligned} U = \sum S_i \sigma_i = \min \\ (V = \text{const}, T = \text{const}) \end{aligned} \right\}, \quad (8.4)$$

де  $S_i$  – площа  $i$ -ї грані кристалічного багатогранника;  $\sigma_i$  – питома поверхнева енергія цієї грані;  $V$  – об'єм кристала;  $T$  – температура.

Якщо кристалографічна площина, що відповідає віцинальній поверхні підкладки, володіє великою питомою поверхневою енергією, то у разі нарощування на таку поверхню тонкого епітаксійного шару повторення кристалографічної орієнтації підкладки для нього буде енергетично невигідним. Може виникнути ситуація, коли найменшою сукупною поверхневою енергією, яка визначається не тільки питомим її значенням, але й сумарною площею, буде володіти не плоска плівка, а східчаста структура, поверхні сходинок та уступи якої формуються кристалографічними площинами з меншою питомою поверхневою енергією. Очевидно, що така ситуація виникатиме, коли виграш у сумарній поверхневій енергії  $\sum S_i \sigma_i$ , зумовлений зменшенням питомої поверхневої енергії кожної із граней, що формують сходинки, домінуватиме над програшем, зумовленим збільшенням сумарної поверхні шару  $\sum S_i$  за заданої маси нарощеного на підкладку матеріалу. Зрозуміло також, що такого виграшу важко досягти, якщо всі основні кристалографічні площини з малими значеннями індексів Міллера, що мають малу питому поверхневу енергію, створюватимуть великі кути з поверхнею підкладки, оскільки сумарна площа східчастої поверхні буде надто великою. Виграшу можна досягти, коли хоча би одна із цих площин буде утворювати з поверхнею підкладки невеликий кут,

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

тобто коли поверхня буде віцинальною. Набір оптимальних кристалографічних орієнтацій поверхонь та уступів сходинок визначатиметься умовою мінімуму енергії системи. Отже, нарощування епітаксійного шару на віцинальну поверхню підкладки може забезпечувати можливість отримувати східчастий профіль шару з певним упорядкуванням у їхньому розташуванні, просторовій орієнтації і висоті.

Механізм формування періодично профільованої структури можна пояснити на підставі концепції капілярних явищ на поверхні твердих тіл.

Потенціальна енергія взаємодії двох атомів  $U$  як функція відстані  $r$  між ними має загальновідомий вигляд, показаний на рис. 8.5.

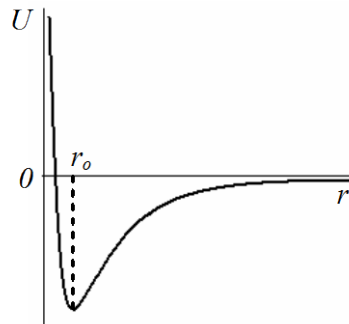


Рис. 8.5. Потенціальна енергія взаємодії двох атомів  $U$  як функція відстані  $r$  між ними

Значення  $r_0$ , за якої потенціальна енергія взаємодії атомів має мінімум, відповідає рівноважній відстані між ними в кристалі. Зі збільшенням відстані між атомами їхня взаємодія швидко зменшується, і вже за деякої величини  $r_{ef}$ , що дорівнює кільком значенням  $r_0$ , цією взаємодією цілком можна знехтувати. Це означає, що кожен атом зазнає ефективного притягання з боку тільки тих своїх сусідів, які перебувають від нього на відстані, що орієнтовно дорівнює або менша від  $r_{ef}$ . Внаслідок цього для атомів, що розміщені в об'ємі зразка на віддалі  $r_{ef}$  від поверхні, кількість атомів з усіх боків, що ефективно взаємодіють з ним, є однаковою, і тому рівнодійна всіх сил, які діють на такий атом, у середньому дорівнює нулю.

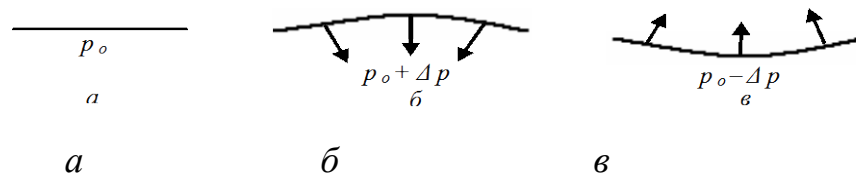
Зовсім інакшою є ситуація для атомів, що розташовані від поверхні зразка на відстані, меншій за  $r_{ef}$ . Кількість атомів, які притягують його з боку об'єму, переважатиме кількість атомів, які



## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

притягують цей атом з боку поверхні. У результаті на кожен атом, що міститься у приповерхневому шарі товщиною  $r_{ef}$ , діє сила, спрямована всередину кристала. Її величина зростає у напрямку від внутрішньої до зовнішньої границі шару. Внаслідок цього рівноважна віддаль між поверхневими атомами відрізняється від рівноважної віддалі між атомами в об'ємі, а сама поверхня кристала має додаткову потенціальну енергію.

Внаслідок наявності поверхневої енергії будь-яка система, зокрема і кристалічна структура, що формується, намагається зменшити свою поверхню. Схильність поверхні до скорочення призводить до того, що вона “тисне” з деякою силою на внутрішні ділянки, які межують з нею. У рідині ці сили називають силами поверхневого натягу. Отже, з мікроскопічного погляду поверхню кристала можна розглядати як пружно напружений шар, поверхневий натяг у межах якого призводить до появи додаткового тиску, аналогічного до тиску Лапласа під викривленою поверхнею рідини. Виникнення такого тиску для випадку з рідиною ілюструє рис. 8.6.



*Рис. 8.6. Виникнення додаткового тиску, спричиненого викривленням поверхні рідини*

Якщо поверхня рідини не є плоскою, то вона намагається скоротитися. Скорочується вона завдяки зменшенню кривизни поверхні, що спричиняє виникнення тиску, додаткового до того тиску  $p_0$ , якого зазнає рідина з плоскою поверхнею (рис. 8.6, а). У разі випуклої поверхні додатковий тиск додатний – поверхня, що намагається скоротитися, стискає рідину (рис. 8.6, б). В увігнутої поверхні додатковий тиск від’ємний – поверхня, що намагається скоротитися, розтягує рідину (рис. 8.6, в).

Додатковий тиск під довільною поверхнею описується формулою Лапласа:

$$\Delta p = \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (8.5)$$

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

де  $\alpha$  – коефіцієнт поверхневого натягу, тобто сила поверхневого натягу, яка припадає на одиницю довжини замкнутого контуру;  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси кривизни поверхні у будь-якій точці поверхні у двох довільних, взаємно перпендикулярних площинах. Якщо центр кривизни нормального перерізу розміщений під цією поверхнею, відповідний радіус кривизни вважається додатним, а якщо центр кривизни розташований над поверхнею, радіус кривизни від’ємний. Для плоскої поверхні радіус кривизни нескінченно великий.

Наявність додаткового тиску деформує приповерхневі атомні шари. Для плоскої кристалічної поверхні, кристалографічна орієнтація якої задається напрямком нормалі  $\mathbf{m}$  до неї, залежність поверхневої енергії  $\gamma$  від деформації може бути подана у вигляді розкладу в ряд за компонентами тензора деформації  $\epsilon_{\alpha\beta}$ :

$$\gamma(\mathbf{m}; \epsilon_{\alpha\beta}) = \gamma_0(\mathbf{m}) + \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{m})\epsilon_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} S_{\alpha\beta\phi\psi}(\mathbf{m})\epsilon_{\alpha\beta}\epsilon_{\phi\psi} + \dots, \quad (8.6)$$

де  $\mathbf{m}$  – нормаль до поверхні;  $\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{m})$  – тензор поверхневих натягів;  $S_{\alpha\beta\phi\psi}(\mathbf{m})$  – так звані надлишкові поверхневі пружні модулі, які можуть бути як додатними, так і від’ємними.

Якщо кристалічна поверхня складається з двох плоских ділянок, нахилених одна до одної під деяким кутом, то на місці злому існує ребро. На ребрі нормаль до поверхні змінює свій напрям стрибком. Стрибок напрямку нормалі спричиняє стрибкоподібну зміну тензора поверхневих натягів. Результатом цього стає виникнення додаткового поля пружних деформацій у кристалі і поява складової поверхневої енергії, зумовленої наявністю ребра.

Взаємодія полів пружних деформацій, зумовлених поверхневим натягом і наявністю ребра, спричиняє появу додаткового внеску у поверхневу енергію, який внаслідок наявності лінійного за деформацією доданку в енергії (8.6), виявляється від’ємним. Від’ємний знак внеску означає, що поява цієї складової поверхневої енергії сприяє релаксації пружної енергії системи загалом, а, отже, наближає її до рівноважного стану. Зважаючи на це, останню складову поверхневої енергії ламаної поверхні кристала називають енергією пружної релаксації.

Якщо кристалічна поверхня складається не з двох, а з великої кількості плоских ділянок, нахилених між собою під деяким кутом й упорядковано розміщених одна щодо іншої, структура набуває

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

вигляду, який називають профільованим, або фасетованим. Така структура показана на рис. 8.7.

Поверхнева енергія профільованої структури буде залежати від величини періоду  $D$  і кристалографічних та пружних характеристик площин, що її формують. Якщо питома величина цієї енергії матиме мінімум за деякого значення  $D$ , яке можна назвати  $D_{opt}$ , і цей мінімум виявиться нижчим за питому поверхневу енергію деякої третьої плоскої кристалографічної площини, то це означатиме, що у разі нарощування тонкого епітаксійного шару на цю третю поверхню йому буде енергетично не вигідно повторювати її орієнтацію, а вигідно буде за допомогою самоорганізації формувати поверхню, профільовану площинами перших двох кристалографічних орієнтацій, упорядкованих у періодичну структуру з періодом  $D_{opt}$ .

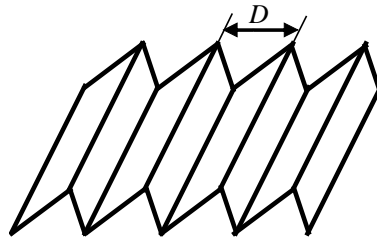


Рис. 8.7. Періодично профільована (фасетована) поверхня з періодом  $D$

Повна енергія  $E$  періодично профільованої поверхні з періодом  $D$ , подібної до показаної на рисунку, нормована на одиницю площі початково плоскої поверхні, з огляду на сказане вище може бути подана сумою поверхневої вільної енергії нахилених граней  $E_{surf}$ , яка для кожного набору орієнтацій цих площин буде деякою константою, короткодіючої (тобто локалізованої в області ребер) складової енергії ребер  $E_{edges}$  та енергії пружної релаксації  $\Delta E_{elastic}$ :

$$E = E_{surf} + E_{edges} + \Delta E_{elastic} , \quad (8.7)$$

де

$$\left. \begin{aligned} E_{surf} &= const(D) \\ E_{edges} &= C_1 D^{-1} \\ \Delta E_{elastic} &= -C_2 D^{-1} \ln(D/a) \end{aligned} \right\} . \quad (8.8)$$

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

В останній доданок співвідношення (8.8) період профільованої нахиленими поверхнями структури входить і в чисельник, і в знаменник. Це означає, що залежність її повної поверхневої енергії  $E(D)$  є немонотонною функцією періоду. Інакше кажучи, повна поверхнева енергія профільованої структури завжди має мінімум за деякого значення її періоду. Це оптимальне значення періоду  $D_{opt}$  буде визначатися пружними властивостями системи і кристалографічною орієнтацією нахилених поверхонь. Повторимо ще раз, що якщо за величини періоду  $D_{opt}$  поверхнева енергія (8.7) профільованої поверхні виявиться меншою за поверхневу енергію (8.6) плоскої поверхні, то при нарощуванні на таку плоску поверхню епітаксійного шару йому буде енергетично вигідно спонтанно трансформуватися у періодичну профільовану структуру. На практиці це спостерігається у разі використання для нарощування подібних епітаксійних структур підкладок з віцинальними поверхнями та поверхнями з великими значеннями індексів Міллера ( $hkl$ ). Останні характеризуються малою густиною атомів і великою міжатомною віддаллю, тому внаслідок специфіки координатної залежності потенціальної енергії взаємодії атомів (рис. 8.5) володіють великою питомою поверхневою енергією. На експерименті профілювання спостерігалось, наприклад, для поверхонь, віцинальних до кристалографічних площин типу (100) на GaAs і AlAs, на поверхнях з індексами Міллера (311), (775) тих самих матеріалів тощо.

Періодичне профілювання поверхні епітаксійного шару, нарощеного на віцинальну поверхню підкладки, створює сприятливі вихідні умови для прямого вирощування упорядкованих масивів квантових ниток на таких профільованих поверхнях. Цього можна досягти, якщо наносячи на профільовану поверхню деякий матеріал, забезпечити умови, за яких йому було би вигідно концентруватися біля підніжжя сходинок структурного профілю вздовж їхніх ребер. Реально такі умови можна реалізувати в різний спосіб. Наприклад, якщо на сформовану на першому етапі технологічного процесу профільовану поверхню на наступному етапі в епітаксійному режимі нанести невелику кількість речовини, яка погано вбудовується у структуру профільованого шару, але володіє високим коефіцієнтом поверхневої дифузії. Тоді внаслідок швидкої міграції поверхнею шару атоми цієї речовини будуть стягуватися до підніжжя сходинок і

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

формуванню вздовж них структури на зразок квантових ниток. Саме така ідея була реалізована в арсеніді галію, використовуючи олово як матеріал для формування одновимірних каналів.

На підкладку  $GaAs(Cr)$ , розорієнтовану на невеликий кут (зазвичай від  $0,3$  до  $1^\circ$ ) відносно базової площини  $(100)$  до площини  $(110)$ , методом МПЕ нарощували шар  $i-GaAs$ . Відповідно до наведеного вище аналізу забудови цих площин саме профілюванням ними можна отримати максимальний виграш у питомих поверхневих енергіях. При цьому на віцинальній поверхні підкладки формувалася система сходинок. Після того як система сходинок була сформована, на профільовану поверхню нарощеного епітаксійного шару наносили олово. Маючи атомний радіус, який значно відрізняється від атомного радіуса галію, олово погано вбудовується у кристалічну ґратку  $GaAs$ . Водночас, маючи високу дифузійну рухливість, воно мігрує поверхнею. А оскільки усі кристалічні вузли, сходинки тощо на поверхні є добрими зародками нової фази, олово переважно накопичується біля підніжжя сходинок і за загальної його невеликої кількості стягується до них, утворюючи систему квазіодновимірних ниток.

Після нанесення олова на структуру знову нарощували шар  $i-GaAs$ , яким фіксували сформований розподіл олова у вигляді впорядкованої системи квантово-розмірних ниток. Зверху наносили контактний шар легованого арсеніду галію. В результаті отримували структуру з одновимірними протяжними каналами з підвищеною концентрацією олова, орієнтованими вздовж напрямку  $(110)$ , як це ілюструє рис. 8.8.

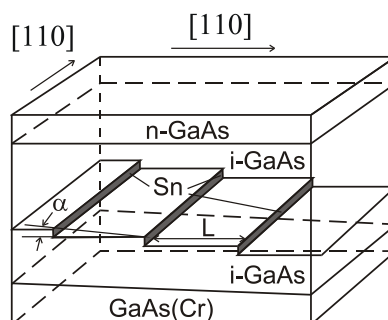


Рис. 8.8. Структура з квазіодновимірними каналами олова в  $GaAs$

Вивчалися й інші можливості створення одновимірних структур, зокрема, коли матеріали, що епітаксійно приводяться у фізичний

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

контакт, добре узгоджені за параметром кристалічної ґратки, а їхні поверхні нестійкі щодо профілювання. Останнє, як ми бачили, є справедливим для віцинальних поверхонь та поверхонь з високими значеннями індексів Міллера.

Повна енергія гетерофазної системи “профільована поверхня + нарощуваний матеріал” дорівнює

$$E = E_{surf} + E_{edges} + \Delta E_{elastic} + E_{interface}, \quad (8.9)$$

де останній доданок задає енергію межі розділу. Вибір між двома можливими режимами росту – однорідне покриття періодично профільованої поверхні чи неоднорідне у вигляді періодичної структури типу квантових ниток – визначається тим, змочує чи ні матеріал, що осаджується, профільовану поверхню. Перше виникає у разі змочування підкладки (наприклад, під час осадження  $AlAs$  на періодично профільовану віцинальну поверхню  $(100) GaAs$ , розорієнтовану на  $3^\circ$  в напрямку  $[1\bar{1}0]$ ), друге – навпаки, у разі незмочування поверхні (наприклад, під час осадження  $GaAs$  на періодично профільовану віцинальну поверхню  $(100) AlAs$ , розорієнтовану на  $3^\circ$  в напрямку  $[1\bar{1}0]$ , а також під час осадження  $GaAs / AlAs(311)$  і  $AlAs / GaAs(311)$ ). Експериментальними дослідженнями на системі  $GaAs / AlAs(311)$ , зокрема, доведено можливість безпосереднього формування системи квантових ниток за умови належного зарощування сформованої на профільованих поверхнях дискретної структури.

### 8.3. ВИКОРИСТАННЯ ПРОЦЕСІВ САМООРГАНІЗАЦІЇ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ МАСИВІВ КВАНТОВИХ ТОЧОК

Якісний прорив у сфері практичного формування масивів квантових точок уможливився після того, як вдалося реалізувати технологію, яка дала змогу забезпечити ефект самоорганізації масивів напівпровідникових наноструктур у гетероепітаксійних напівпровідникових системах.

У широкому значенні слова самоорганізація наноструктур – це самочинне виникнення макроскопічного впорядкування у початково

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

однорідній системі. У напівпровідникових технологіях інтерес до явища самоорганізації якраз і виник у зв'язку з необхідністю створення масивів напівпровідникових наноструктур з характеристичними розмірами, що сягають одиниць-сотень нанометрів, оскільки спонтанне впорядкування наноструктур дає змогу формувати включення вузькощілинних напівпровідників у широкощілинних матрицях і створювати в такий спосіб потенціал, який локалізує носії заряду в ділянках простору нанометрових розмірів.

Теоретично питання самоорганізації було розглянуте у розділі 1, в даному розділі мова піде про технологічні аспекти цього явища. Для прикладу візьмемо спочатку отримані експериментально результати формування методом МПЕ квантових точок арсеніду індію (параметр кристалічної ґратки  $a = 6,0584 \text{ \AA}$ ) на підкладках арсеніду галію ( $a = 5,6533 \text{ \AA}$ ) орієнтації (001).

Дослідження показали, що у разі нанесення на підкладку *GaAs* арсеніду індію на початковому етапі епітаксії справді формується суцільний пружно напружений епітаксійний шар *InAs* (001). Але це спостерігається тільки для дуже малої кількості нанесеного матеріалу, що не переважає 1,6–1,7 моношару. Фактично для гетерофазної системи *InAs* / *GaAs* (001) це і є критична товщина  $Q_c$  для кристалографічної орієнтації поверхні дотику плівки і підкладки (001). Коли кількість осажденного матеріалу перевищує її, починають формуватися тривимірні острівці *InAs*. У разі осаження матеріалу в кількості до двох моношарів формуються острівці *InAs* малих розмірів. Вони не мають чіткої кристалографічної огранки і характеризуються значним розкидом структурних параметрів. Формування щільного масиву більш-менш упорядкованих острівців спостерігається у разі збільшення товщини осаджуваного *InAs* до чотирьох моноатомних шарів. При цьому форма основи острівців є квадратною, а її сторони орієнтовані в напрямках [100] і [010]. Лінійні розміри основи острівця становлять близько 140  $\text{\AA}$ . Дослідження методом електронної мікроскопії на просвіт з високою роздільною здатністю показало, що острівці *InAs* мають форму пірамід з похилими (101) гранями (нагадаємо, що у структурах цинкової обманки кристалографічні площини сім'ї {110} мають найвищу щільність упакування атомів). Сформовані піраміди обмежені чіткими ребрами, а їхні сусіди переважно розташовуються у напрямках осей високої симетрії куба [100] і [010]. Очевидно, ці

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

результати можуть свідчити, що саме такі розміри, форма і взаємне розташування острівців *InAs* на підкладці *GaAs(001)* є термодинамічно рівноважними.

Для дослідження питання щодо рівноважності встановлених розмірів і форм острівців, що виростають, був застосований згаданий вище метод переривання осадження матеріалу на підкладку після нанесення певної фіксованої кількості *InAs*. Дослідження показало, що острівці, вирощувані в режимі поетапної епітаксії, виявляють чітку тенденцію “дозрівати” до визначеного у неперервному режимі нарощування рівноважного розміру в 140 Å і у разі нанесення меншої, ніж чотири моноатомні шари, кількості *InAs*. Вирішальним для цього чинником є тривалість перерви під час осадження матеріалу. Якщо нанести, наприклад, три моноатомні шари *InAs*, ця перерва повинна становити близько 10 с, у разі нанесення двох з половиною моношарів перерву необхідно подовжити до 40 с. За доволі довгого переривання росту, наприклад, на 100 с, острівці сягають того самого розміру навіть у разі осадження всього двох моношарів *InAs*. Ці результати, по-перше, експериментально підтверджують формування рівноважних розмірів і розташування острівців *InAs* при нанесенні невеликих кількостей матеріалу на підкладку *GaAs(001)*, а, по-друге, дають оцінку рівноважного розміру таких острівців, які формуються за стандартних умов МПЕ для цієї гетеропари – близько 140 Å.

Для формування острівців спочатку повинні сформуватися їхні зародки. Як завжди, утворення зародка острівця вимагає подолання енергетичного бар'єра. Енергетичний розрахунок показує, що за значних неузгодженостей параметрів кристалічної ґратки підкладки і нарощуваного епітаксійного шару створення острівця об'єму  $V$ , який має грані, нахилені під кутом  $\varphi$  до його основи, вимагає енергії:

$$\Delta E = 4\Phi V^{2/3} \operatorname{tg}^{1/3} \varphi - 6AV \operatorname{tg} \varphi, \quad (8.9)$$

де  $\Phi = \gamma_e / \sin \varphi - \gamma_s \operatorname{ctg} \varphi$ ;  $\gamma_s$  і  $\gamma_e$  – вільна енергія поверхні на одиницю площі граней, орієнтованих паралельно до основи і нахилених під кутом  $\varphi$  до неї відповідно;  $A = \sigma_1^2 (1 - \nu) / 2\pi G$ ;  $\sigma_1$  – напруження невідповідності в площині нарощуваного шару;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона;  $G$  – модуль зсуву. Залежність цієї енергії від



## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

об'єму острівця на прикладі квантових точок германію (параметр кристалічної ґратки  $a = 5,65748 \text{ \AA}$ ) на підкладках кремнію ( $a = 5,43072 \text{ \AA}$ ) орієнтації (001) показано на рис. 8.9.

Як бачимо, залежність енергії, необхідної для створення зародка, від його об'єму має екстремальний характер. Для будь-якої орієнтації бокових поверхонь існує критичний об'єм  $V_c$ , за якого ця енергія досягає максимального значення  $E_c$ . Величина  $E_c$  і є тим активаційним бар'єром, який необхідно подолати для утворення стійкого зародка острівця. Фізично це означає, що для виникнення зародка об'ємом до  $V_c$  необхідне створення специфічних зовнішніх умов, які би підтримували таке зародкоутворення, наприклад, забезпечення певного рівня пересичення фази, з якої відбувається епітаксійний ріст. А збільшення об'єму зародка після того, як його величина перевищить  $V_c$ , буде вже йти спонтанно, без затрат зовнішньої енергії.

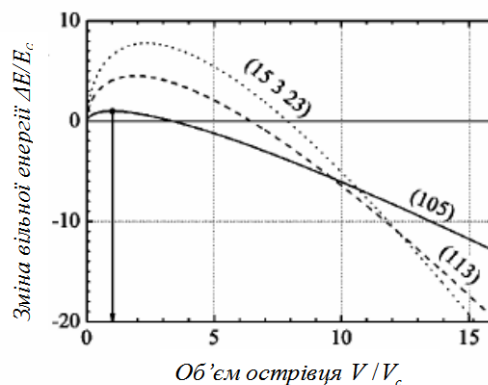


Рис. 8.9. Залежність енергії, необхідної для створення пірамідального острівця Ge на підкладці Si(001), від об'єму для трьох різних орієнтацій бокових граней острівця. Енергія та об'єм нормалізовані до критичних величин для пірамід, обмежених площинами {105} (за даними Stangl J., Holy V., Bauer G., Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 725).

Іншим важливим висновком, що випливає з наведених на рис. 8.10 кривих, є те, що для різних об'ємів острівців вигравш в енергії при їхньому формуванні є різний для різних кристалографічних орієнтацій бокових поверхонь піраміди. Так, за малих об'ємів найвигіднішою у структурі типу алмазу за неузгоджень параметрів ґратки, притаманних германію і кремнію, є огранка площинами сім'ї {105}, за більших об'ємів вигіднішою стає огранка типу {113}, за ще

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

більших – огранка  $\{15\ 3\ 23\}$ . Це означає, що характер огранки острівців під час їхнього визрівання повинен змінюватися.

І перше, і друге передбачення теорії знайшли своє підтвердження на експерименті. Дослідження *in situ* з використанням сканувальної тунельної мікроскопії епітаксії Ge на підкладці Si(001) методом МПЕ за низьких температур (близько 300 °C) експериментально підтвердили існування критичного об'єму. За зазначених умов епітаксії він був оцінений величиною в 1500 атомів. За більшої кількості атомів в острівці його вільна енергія починає зменшуватися із зростанням об'єму завдяки внеску другого доданка у рівнянні (8.10). Така поведінка зародків відповідає оствальдовому дозріванню, коли більші острівці ростуть за рахунок менших.

Дослідження росту показують, що за значної неузгодженості параметрів підкладки і нарощуваного епітаксійним способом матеріалу острівці, що формуються, є зазвичай стабільними щодо процесів дозрівання. За заданих умов росту – температури, кількості осадженого матеріалу тощо – вони мають чітко визначені розміри і форми. Для нарощування германію на кремній спостерігається, по суті, чотири різновиди таких форм: невеликі пагорби (допірамід), квадратні піраміди з боковою огранкою  $\{105\}$ , видовжені в основі піраміди з тією самою  $\{105\}$  боковою огранкою і великі куполи з огранкою боковими поверхнями різної орієнтації (рис. 8.10). На початковому етапі росту формуються невисокі допірамід (рис. 8.10, а), які під час подальшого росту трансформуються в піраміди (рис. 8.10, б). Великі куполи (рис. 8.10, в) формуються, якщо покриття германієм перевищує п'ять моношарів. Зрештою формуються пластично релаксовані суперкуполи з дислокаціями невідповідності в основі. Піраміди і куполи спостерігаються під час росту за високих температур, тоді як дрібніші видовжені піраміди формуються за понижених температур росту.

Дослідження структури бокових граней самоорганізованих острівців, здійснене *in situ* за допомогою сканувальної тунельної мікроскопії з атомарною роздільною здатністю, дало змогу встановити ще одну важливу закономірність їхнього формування. Виявилось, що  $\{105\}$  грані, які обрамляють острівці на початкових етапах їхнього росту, містять (100) тераси, зміщені одна щодо одної уздовж напрямків  $\langle 100 \rangle$ . Тераси мають розміри атомарного масштабу і в ширину містять всього лише два атоми. Обірвані на терасах зв'язки

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

утворюють  $\langle 110 \rangle$  димери, котрі внаслідок цього орієнтуються під кутом  $45^\circ$  щодо напрямку взаємного зміщення терас.

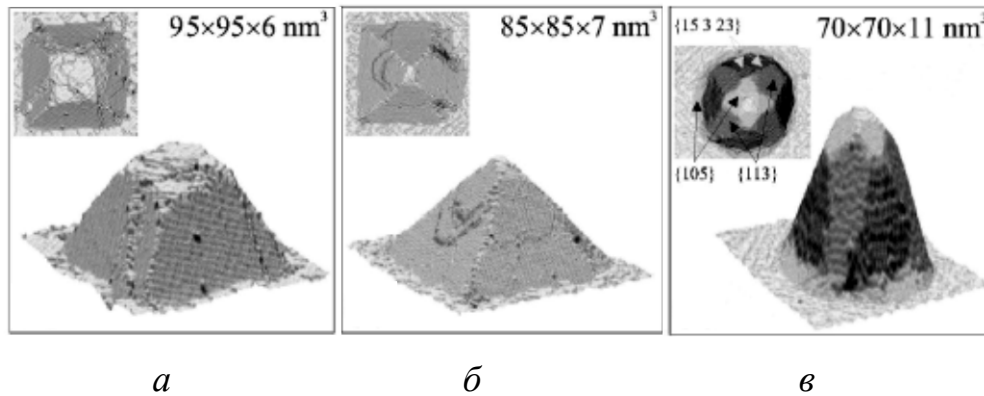


Рис. 8.10. Типові форми острівців Ge, що формуються на підкладці Si(100), одержані за допомогою методу сканувальної тунельної мікроскопії (за даними Stangl J., Holy V., Bauer G., *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 725).

Для зародження кожного наступного атомного шару сім'ї  $\{100\}$  існує енергетичний бар'єр. Як наслідок, незважаючи на те, що умові термодинамічної рівноваги відповідає квадратна форма основи пірамід, обмеження, які накладаються кінетикою росту, тобто його нерівноважністю, залежністю швидкостей хімічних реакцій від концентрації реагентів, температури, змінами характеру хімічних реакцій в умовах руху речовини, теплопередавання, дифузії тощо, призводять до видовження острівців. Зміна форми горизонтального перерізу острівця з квадратної на видовжену під час росту пояснюється тим, що бар'єр, який необхідно подолати під час формування кожної наступної тераси піраміди, зростає зі збільшенням розмірів бокової грані. Внаслідок цього ріст острівців у напрямках поверхонь огранки малих розмірів щодо великих поверхонь прискорюється, що й спричиняє видовження острівців. Зростанням величини зазначеного бар'єра в процесі збільшення бокових граней острівців пояснюється і сповільнення швидкості росту останніх, що спостерігається за збільшення їхніх розмірів, і стабілізація розмірів пірамід, і звуження розподілу острівців за розмірами.

### 8.4. СТВОРЕННЯ МАСИВІВ КВАНТОВИХ ТОЧОК МЕТОДАМИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

У методі, що ґрунтується на законах колоїдної хімії, для створення масивів квантових точок використовують органічні розчинники, здатні розчиняти потрібний напівпровідниковий матеріал, з якого формують бажані квазінульвимірні структури. У разі охолодження такого розчину, коли останній стає пересиченим, розчинений в ньому напівпровідник випадає у вигляді великої кількості доменів твердої фази. Це і веде до формування масиву напівпровідникових квантових точок в органічній матриці заполімеризованого розчинника.

Для того щоб описаний технологічний процес приводив до бажаних результатів, органічні розчинники, які можуть бути використані, повинні задовольняти певним вимогам. По-перше, вони повинні полімеризуватися за зручних для використання температур – близьких до кімнатної або ненабагато вищих. По-друге, оскільки квантові точки являють собою фізичні об'єкти, придатні для дослідження переважно оптичними методами і використання здебільшого в оптичних пристроях, то матриця полімеру повинна бути прозорою у потрібній ділянці спектра.

Загалом ріст масивів напівпровідникових квантових точок в аморфних полімерних матрицях можна розділити на три стадії.

Перша стадія – стадія утворення зародків. Вона починається під час охолодження полімеру, в якому розчинено напівпровідник, до температури, за якої розчин стає пересиченим. Після настання пересичення в розчині починають утворюватися маленькі зародки напівпровідникової фази. Ступінь пересичення розчину матеріалом напівпровідника на цій стадії росту практично не змінюється.

Друга стадія – стадія нормального росту. Особливістю цієї стадії є те, що на ній розмір виділених частинок напівпровідникової фази монотонно збільшується, їхня кількість залишається практично незмінною, а ступінь пересичення розчину поступово зменшується.

Третя стадія – стадія конкуруючого росту (стадія оствальдового дозрівання). На цій стадії кристалічні утворення стають достатньо великими, а пересичення розчину – достатньо малим. Вирішальну роль у рості частинок на цій стадії починає відігравати поверхневий

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

натяг. Динаміка росту характеризується дифузійним перенесенням маси від частинок з меншими розмірами до частинок більшого розміру. Така поведінка системи зумовлюється зменшенням її вільної енергії за рахунок зменшення сумарної поверхні розділу фаз.

Крім відносної простоти, характерною перевагою колоїдного методу отримання квазінульвимірних напівпровідникових часток є низька температура їхнього синтезу (близько 200 °С), можливість зміни в широких межах концентрації напівпровідникової фази, одержання порівняно вузького розподілу частинок за розмірами, а також придатність таких заполімеризованих систем квантових точок для аналізу і досліджень.

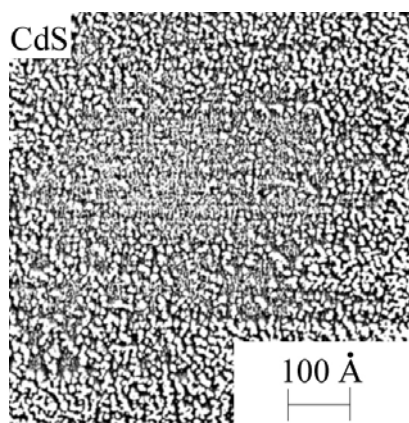


Рис. 8.11. Зображення колоїдних часток CdS, одержане методом просвічувальної електронної мікроскопії (згідно з L. Katsicas et al, *Chem. Phys. Lett.* **172** (1990) 201).

Форма квантових точок, які одержують методом формування масивів напівпровідникових доменів в органічних матрицях полімерів-розчинників, майже сферична, а мінімальні розміри, які досягнуто, становлять десятки ангстрем. Це добре видно з електронно-мікроскопічної фотографії колоїдних часток CdS, яка, як приклад, показана на рис. 8.11.

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

### 8.5. ЗОНДОВІ НАНОТЕХНОЛОГІЇ

*“Принципи фізики, на мою думку, не заперечують можливості маніпулювання атомами як предметами”*. Ці слова, виголошені знаменитим фізиком-теоретиком, лауреатом Нобелівської премії Річардом Фейнманом у виступі з нагоди вручення нагороди вже далекого 1959 року, стали пророчими і геніально передбачили нечуваний поступ вперед на шляху мініатюризації технічних розробок.

Новий поштовх розвиток новітніх нанотехнологій отримав з появою сучасних зондових мікроскопів. У 1981 році було винайдено сканувальний тунельний мікроскоп. Основою його роботи є дуже гостра голка, що переміщається над поверхнею, яку досліджують, майже торкаючись її. Зазор між поверхнею і голкою становить менше, ніж 1 нм. Між кінчиком голки і поверхнею зразка виникає тунельний струм, за величиною якого одержують інформацію про просторовий розподіл електронної густини поблизу поверхні. У 1986 році було зроблено наступний величезний крок вперед – винайдено атомний силовий мікроскоп. За його допомогою вимірюють не тунельний струм, а силу зв'язку між атомами. Вимірювання ґрунтуються на реєструванні змін сили притягання до досліджуваної поверхні голки мікроскопа, розташованої на кінці кантилевера, здатного згинатися під впливом цих невеликих міжатомних сил. Та стосовно розвитку нанотехнологій особливо важливим стало те, що ці мікроскопи давали змогу не тільки бачити, але й переносити з місця на місце як окремі атоми, так і їхні кластери. Уже у 1985 році був зареєстрований патент США, в якому постулювалася можливість перенесення атомів із загостреного наконечника зонда сканувального тунельного мікроскопа на підкладку. У кінці того самого року з'явилося і перше наукове повідомлення, в якому розглядалося перенесення атомів з гострого наконечника тунельного зонда на підкладку в сильному електричному полі. Можна вважати, що ці роботи заклали фундамент нового напрямку сучасних нанотехнологій – зондових нанотехнологій. Цей напрям

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

перебуває тільки на початковій стадії свого становлення, але розвивається доволі потужно і динамічно.

Зондові нанотехнології можна визначити як чітку послідовність способів і прийомів формування, модифікації і позиціювання на поверхні підкладок елементів нанометрових розмірів, зокрема й окремих молекул та атомів, за допомогою зонда-наконечника, включаючи можливість одночасної їхньої візуалізації і контролю.

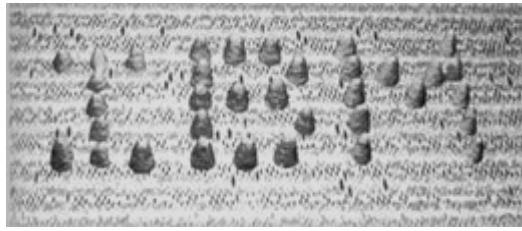
Як приклад унікальних можливостей зондових нанотехнологій наведемо зображення назви фірми "IBM" (рис. 8.12), написаної працівниками Алмаденського дослідного центру корпорації Дональдом Ейглером і Ерхардом Швейцером за допомогою 35-ти атомів інертного газу ксенону, точно розміщених на поверхні кристала нікелю, з використанням як наноманіпулятора сканувального тунельного мікроскопа. Ця операція тривала 22 години і здійснювалася за температури 4 К. Так вперше було доведено, що за допомогою мікроскопа-сканера можна не просто переміщати окремі атоми, а й робити це в заданих напрямках і на задані відстані. Після нагрівання кристала до температури близько 43 К букви IBM випарувалися.

Пізніше за тих самих умов на поверхні платинової підкладки за допомогою молекул CO був намальований "чоловічок". Ці й інші досягнення з маніпулюванням окремими атомами на підкладці за допомогою зонда сканувального тунельного мікроскопа, отримані у надвисокому вакуумі, ілюструють великі можливості зондових методів.

Є всі підстави вважати, що в майбутньому зондові технології використовуватимуть для збирання унікальних наноелектронних схем чи створення терабітних пристроїв пам'яті. Не виключено, що створення таких пристроїв пам'яті надвисокої ємності – справа вже найближчого майбутнього. Зокрема, вже вдалося записати інформацію за допомогою атомів кремнію, посаджених на золоті доріжки. Своєю чергою, золоті доріжки нанометрової ширини були сформовані на кремнієвій підкладці методом самоорганізації. Моделювання запису інформації за допомогою атомів кремнію на золотих доріжках показано на рис. 8.13.

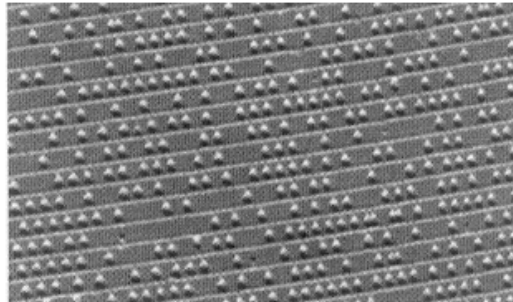
## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---



*Рис. 8.12. Знаменитий напис, викладений з атомів ксенону на поверхні кристала нікелю за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (1989 рік).*

В умовах роботи тунельного мікроскопа напруженість електричного поля між загостреним наконечником тунельного зонда і підкладкою може практично зрівнюватися з напруженістю внутріатомного поля.

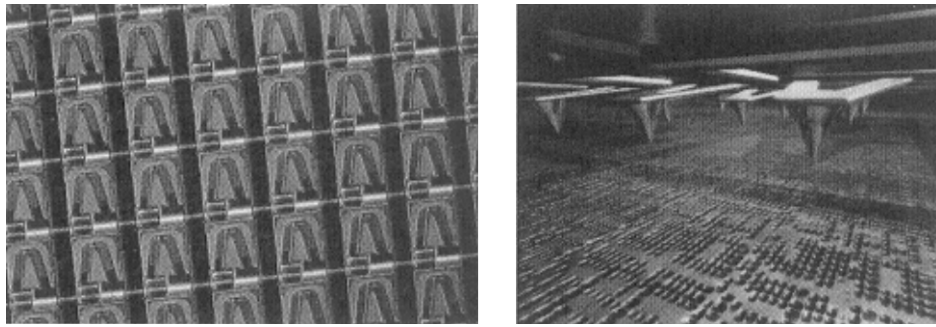


*Рис. 8.13. Моделювання запису інформації за допомогою атомів кремнію на золотих доріжках. Комірки для розташування атомів кремнію на золоті становлять область із 20 атомів кремнію під доріжкою (згідно з Bennewitz R., Crain J.N., Kirakosian A. et al. Nanotechnology **13** (2002) 499).*

Справді, якщо відстань між наконечником зонда і підкладкою становить 0,5 нм (це типовий тунельний зазор) і між ними створена різниця потенціалів всього в 5 В, то напруженість електричного поля буде становити  $10^8$  В/см. Гігантською може бути й густина потужності, що виділяється. Наприклад, за типових значень струму між зондом і підкладкою 1 мкА і площі локалізації струму  $10 \cdot 10$  нм<sup>2</sup> за напруги у декілька вольт густина потужності, що виділяється між електродами, сягатиме декількох мегават на квадратний сантиметр.



## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок



а

б

*Рис. 8.14. Багатоніжка – наномеханічний пристрій для паралельного запису / зчитування інформації: а – матриця кантилеверів; б – багатоніжка у робочому стані (за даними корпорації “ІБМ”: <http://www.research.ibm.com>).*

Це зумовлює цілу низку цікавих і важливих фізичних ефектів. Наприклад, між зондом і підкладкою можливе здійснення різних електрохімічних реакцій, корисних для створення наноструктур. Зокрема, навіть за рахунок тієї незначної вологи на поверхні підкладки, яка утворюється за звичайних лабораторних умов, за допомогою зонда можна виконувати локальне анодне окиснення.

Одним із істотних недоліків зондових нанотехнологій є низька продуктивність процесу, що здійснюється одним зондом. Для подолання цього недоліку вже розробляються багатозондові матричні пристрої, що працюють водночас на одній підкладці і розміщуються на одному держаку. На рис. 8.14 показаний наномеханічний пристрій для паралельного запису і зчитування інформації – чіп, який за розмірів  $3 \cdot 3 \text{ мм}^2$  містить 1024 голки.

### ПІДСУМКИ

#### Необхідно зрозуміти, що:

1. Можливості і передумови поєднання технологій епітаксії і літографії для формування масивів квантових ниток і квантових точок.
2. Фізичні засади використання віцинальної поверхні для формування на ній поверхні профільованої.
3. Фізичні засади використання профільованої поверхні для формування на ній упорядкованого масиву квантових ниток.

## **Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок**

---

4. Фізичну суть процесу самоорганізації наноструктур і засади його використання для формування масивів квантових точок.
5. Сутність і причини явища оствальдового дозрівання і його прояви у різних технологічних процесах формування масивів квантових точок.
6. Сутність і можливості практичної реалізації зондових нанотехнологій.

### **Треба вміти:**

1. Аналізувати основні проблеми, які виникають при нарощуванні однорідних масивів квантових ниток і пропонувати можливі шляхи їх вирішення.
2. Аналізувати основні проблеми, які виникають при нарощуванні однорідних масивів квантових точок і пропонувати можливі шляхи їх вирішення.
3. Обґрунтовувати потреби і можливості використання літографії у сучасних технологічних методах нарощування масивів квантових ниток і точок.
4. Обґрунтовувати можливості використання залежності поверхневої енергії кристала від кристалографічної орієнтації поверхні для створення сприятливих передумов для формування масивів квантових ниток.
5. Обґрунтовувати можливості використання процесів самоорганізації наноструктур для формування масивів квантових точок.
6. Пропонувати різні технологічні підходи для формування масивів квантових точок.

### **Слід запам'ятати, що:**

1. Масиви квантових ниток і квантових точок на кристалічних підкладках можуть бути сформовані по-різному, залежно від вибору кристалографічної орієнтації поверхні підкладки і ступеня узгодження її кристалографічних параметрів з параметрами матеріалу нарощуваних ниток чи точок.
2. Добре узгодження кристалографічних параметрів підкладки і епітаксійно нарощуваного матеріалу може бути використано

## **Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок**

---

для формування масивів квантових ниток і квантових точок поєднанням можливостей технологій епітаксії і літографії.

3. Залежність поверхневої енергії кристала від кристалографічної орієнтації поверхні може бути використана для того, щоб на віцинальній поверхні підкладки сформувати профільовану поверхню як подальшу підкладку для нарощування масиву квантових ниток.
4. Неузгодженість кристалографічних параметрів підкладки і епітаксійно нарощуваного матеріалу може бути використана для формування масивів квантових точок за допомогою процесу самоорганізації наноструктур.
5. Процеси оствальдового дозрівання відіграють важливу роль у формуванні квантових точок, що ростуть в режимі самоорганізації на неузгоджених кристалічних підкладках та в органічних матрицях.
6. За допомогою загострених наконечників тунельних зондів можна переміщати окремі атоми і їх групи у заданих напрямках на задані віддалі, що відкриває можливості для практичного розвитку зондових нанотехнологій.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Охарактеризуйте, які основні проблеми виникають під час нарощування однорідних масивів квантових ниток, і як вони вирішуються на сучасному етапі.

2. Обґрунтуйте потреби і можливості використання літографії у сучасних технологічних методах нарощування масивів квантових ниток.

3. Сформулюйте основні переваги використання електронної літографії для формування масивів квантових ниток.

4. Сформулюйте суть і можливості лазерної інтерференційної літографії для формування масивів квантових ниток.

5. Дайте визначення віцинальної поверхні і покажіть можливість її використання для формування масивів квантових ниток.

6. Поясніть механізм формування періодично профільованої структури на підставі концепції капілярних явищ на поверхні твердих тіл.

## Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок

---

7. Сформулюйте чинники, від яких залежить повна енергія періодично профільованої поверхні з періодом  $D$ .

8. Покажіть, як періодичне профілювання поверхні може бути використано для прямого нарощування упорядкованих масивів квантових ниток.

9. Обґрунтуйте можливість створення одновимірних структур на базі матеріалів, добре узгоджених за параметром кристалічної ґратки, що епітаксійно приводяться у фізичний контакт.

10. Які основні проблеми виникають під час нарощування однорідних масивів квантових точок і як їх вирішують на сучасному етапі?

11. Охарактеризуйте основні технологічні підходи, які використовують на сучасному етапі до формування масивів квантових точок.

12. Обґрунтуйте потреби і можливості використання літографії у сучасних технологічних методах нарощування масивів квантових точок.

13. Сформулюйте основні переваги використання електронної літографії для формування масивів квантових точок.

14. Сформулюйте суть і можливості лазерної інтерференційної літографії для формування масивів квантових точок.

15. Поясніть суть і причини процесів самоорганізації і можливості їхнього використання для створення упорядкованих масивів квантових точок.

16. Що передбачає встановлення рівноваги у системі тривимірних когерентно напружених острівців на підкладці і в який спосіб досягається встановлення цієї рівноваги?

17. Поясніть, чим і як визначається форма і розміри острівців, що формуються під час епітаксійного росту за значної неузгодженості параметрів підкладки і нарощуваного епітаксійним способом матеріалу.

18. Охарактеризуйте механізм та основні стадії росту масивів напівпровідникових квантових точок в аморфних матрицях.

19. Поясніть суть явища оствальдового дозрівання і його роль у формуванні квантових точок, що ростуть у режимі самоорганізації на неузгоджених кристалічних підкладках та в органічних матрицях.

20. Поясніть суть і охарактеризуйте перспективи використання зондових нанотехнологій.

## **Розділ 8. Технологічні методи одержання квантових ниток і квантових точок**

---

## РОЗДІЛ 9

# ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР

### 9.1. ОДЕРЖАННЯ ФУЛЕРЕНІВ ТА ЇХНІХ ПОХІДНИХ

Для одержання фулеренів у кількостях, достатніх для створення на їхній основі конденсованих структур та вивчення властивостей цього класу матеріалів, необхідно розв'язати чотири принципові технологічні задачі:

1. Забезпечити такі умови створення і конденсації пари вуглецю, за яких у продуктах конденсації утворювались би каркасні структури багатоатомних вуглецевих молекул.

2. Забезпечити можливість ефективної взаємодії між вуглецевими молекулами для збагачення продуктів конденсації пари вуглецю стабільними фулеренами, передовсім – найбільш стабільним фулереном  $C_{60}$ .

3. Забезпечити ефективне виділення фулеренів з продуктів конденсації вуглецевої пари.

4. Забезпечити сепарування виділених фулеренів  $C_n$  на фракції з різними значеннями масового числа  $n$ .

Ми вже розглянули раніше, у п. 9.1 Книги 1, витончений спосіб розв'язання перерахованих задач, який був розроблений і реалізований Р. Смоллі й передбачав лазерне випаровування графіту в потоці гелію, зміни умов кластеризації продуктів випаровування, які давали змогу керувати відносним виходом “магічних” кластерів, сепарування кластерів за масами за допомогою мас-спектрометра. Це зразок блискучої технології одержання фулеренів, спроможної забезпечити переконливий і неспростовний науковий результат. Але з практичного погляду ця технологія має одну дуже істотну ваду – вона є непродуктивною в тому розумінні, що не може забезпечити створення фулеренів у такій кількості, яка є

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

необхідною для їхніх всебічних досліджень та можливого практичного застосування.

Технологічний прорив, який справді дав змогу говорити про створення технології одержання фулеренів, забезпечило відкриття двох важливих ефектів:

- розчинення фулеренів в органічних розчинниках;
- можливості екстракції фулеренів з розчину.

Розглянемо послідовно увесь технологічний ланцюжок виготовлення фулеренів. Першим його етапом є приготування конденсату, що містить фулерени. Такий конденсат створюють або за допомогою лазерного чи електродугового випаровування графіту в атмосфері інертного газу, або спалюванням вуглеводнів з виникненням продуктів неповного згорання.

Вперше отримати фулерени у макроскопічних кількостях дав змогу електродуговий метод їхнього синтезу.

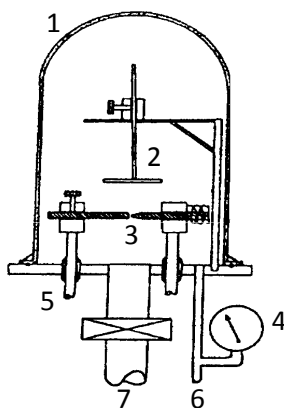
Як відомо, при розведенні двох вугільних електродів, які початково дотикаються між собою і які під'єднані до джерела електричного струму, між ними виникає яскраве свічення – електрична дуга. Загалом сила струму в дузі може сягати величезних значень – тисяч і десятків тисяч ампер за напруги в декілька десятків вольт. Основними процесами, які супроводжують дуговий розряд, є термоелектронна емісія з розжареної поверхні катода і термічна іонізація молекул, зумовлена високою температурою газу. Майже увесь міжелектродний простір заповнюється високо-температурною плазмою. Вона є провідником, по якому електрони, які випромінює катод, досягають анода. Бомбардування катода позитивно зарядженими іонами та анода потужним потоком електронів спричиняє їхнє розігрівання, причому анод розігрівається значно сильніше. Це веде до його інтенсивного випаровування і на поверхні анода утворюється заглиблення – кратер. Цей кратер є місцем найяскравішого свічення електричної дуги.

Використовуючи ефект електричної дуги, В. Крачмер (W. Kratschmer) розробив установку для синтезу фулеренів у макроскопічних кількостях. Її схема показана на рис. 9.1.

Основним вузлом наведеної установки є вакуумний ковпак на плоскій плиті. Під ковпаком розміщуються два графітові стрижні, електричний контакт з якими забезпечують пропущені крізь плиту мідні електроди. Кінець одного з графітових стержнів загострений,

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

іншого – плоский. У разі пропускання змінного електричного струму між графітовими стержнями виникає електрична дуга, температура в якій становить 2500 – 3000 °С. У полум'ї дуги під час згорання загостреного графітового електрода виникає вуглецева сажа, яку осаджують на холодні частини ковпака та на спеціальні охолоджувані пастки. Щоб забезпечити наявність у цій сажі фулеренів, у камері для спалювання графіту попередньо створюють глибокий вакуум, щоб максимально очистити її від неконтрольованих газів, а потім заповнюють інертним газом, як правило – гелієм. Отже, горіння дуги і утворення фулеренів відбувається в атмосфері гелію.



*Рис. 9.1. Схема установки для синтезу фулеренів електродуговим методом: 1 – вакуумний ковпак; 2 – пастка часток; 3 – графітові стержні; 4 – манометр; 5 – електроди; 6 – ввід газу; 7 – з'єднання з вакуумним насосом*

У різних модифікаціях електродугових установок для одержання фулеренів залежно від форми графітових електродів, їхнього діаметра й інших конструктивних особливостей електрична дуга горить за напруг у декілька (від п'яти до двадцяти) вольт і струмах у межах приблизно від 100 до 200 А. Швидкість згорання графітового стержня може сягати 10 г/год. Типовий вихід фулеренів – у межах від одного до десяти процентів від загальної маси продуктів згорання графіту, що містять переважно аморфний і графітизований вуглець. У найпродуктивніших модифікаціях установок цей вихід сягає 25 %.

Вигляд камери для синтезу фулеренів методом спалювання вуглеводнів показано на рис. 9.2.



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

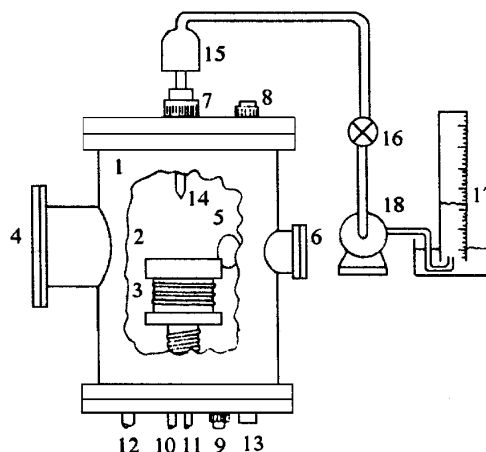


Рис. 9.2. Камера для синтезу фулеренів методом спалювання вуглеводнів: 1 – камера низького тиску; 2 – мідна пластина; 3 – водяне охолодження; 4–6 – вікна для спостереження; 7–9 – джерела горючої суміші; 10 – трубопровід гасіння полум'я, 11 – трубопровід живлення серцевини полум'я; 12, 13 – відсмоктувальні трубопроводи; 14 – пристрій для відбору проб; 15 – фільтр; 16 – вентиль; 17 – пристрій для вимірювання витрати газу; 18 – вакуумний насос

За використання цього методу, як вважається, основними умовами, які необхідно забезпечити для досягнення задовільного кінцевого результату, є тиск вуглеводневого газу в камері для його спалювання, співвідношення між вуглецем і киснем у горючій суміші, ступінь розведення горючої суміші гелієм. Придатними для спалювання є різні вуглеводні, як-от бензол, етилен, ацетилен тощо. Дотепер у такий спосіб вдалося досягти виходу фулеренів у продуктах згорання вуглеводнів близько 8 %.

Вуглецевий конденсат, який вдається отримати на першому етапі виготовлення фулеренів і який утворюється чи внаслідок випаровування графіту, чи в результаті згорання вуглеводнів, містить фулерени  $C_n$  різного складу. Поряд з фулереном  $C_{60}$ , який є базовою структурою цього класу речовин і становить основну цінність, та фулереном  $C_{70}$ , що теж є достатньо стабільним, він містить і велику кількість як легших, так і важчих утворень  $C_n$  з парною кількістю атомів вуглецю. Наявність останніх дає змогу збільшити вихід  $C_{60}$  та  $C_{70}$ . Щоб добитися цього, потрібно створити такі технологічні умови впливу на фулереновмісну сажу, за яких значна частина різних фулеренів, що наявні в ній, перетвориться на бажаний фулерен. Ефективним засобом для цього є розчинення

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

одержаного вугільного конденсату в неполярному розчиннику і витримання цього розчину протягом кількох годин за достатньо високої, приблизно 600 °С, температури. Як показують експериментальні дослідження, за таких обставин створюються сприятливі умови для взаємодії наявних у конденсаті фулеренів і їхніх взаємоперетворень. Кінетика перетворень молекул  $C_n$  в умовах нагрітого розчину детально не з'ясована, однак можна з високим ступенем вірогідності стверджувати, що вона охоплює ланцюжок послідовних актів розриву і формування вуглецевих зв'язків. Цей ланцюжок обривається на стадії утворення кластерів з підвищеною стабільністю, до яких, передовсім, і належать фулерени  $C_{60}$  та  $C_{70}$ . Отже, з плином часу практично весь вугільний конденсат у розчині переходить у стабільні форми  $C_{60}$  і  $C_{70}$ .

Завершальними фазами синтезу фулеренів є їхнє виділення (екстракція) з вуглецевого конденсату і сепарування на фракції за масовими числами. Найефективніші із методик екстракції і сепарування фулеренів та їхнього додаткового очищення ґрунтуються на використанні ароматичних розчинників і сорбентів.

Для екстракції фулереновмісна сажа спочатку обробляється за допомогою неполярного розчинника – бензолу, толуолу тощо. Завдяки високій розчинності фулерени відділяються від нерозчинних фракцій, які випадають в осад і вміст яких у продуктах термічного розкладу графіту чи згорання вуглеводнів сягає 80–90 відсотків, а то і більше. Після цього отриманий розчин піддають термічному випаровуванню. Продукт випаровування – чорний полікристалічний порошок, що є сумішшю фулеренів різного складу. Такий екстракт фулеренів на 80–90 % складається з молекул  $C_{60}$  і на 10–15 % – з молекул  $C_{70}$ . Крім того, на рівні часток процента він містить невелику кількість вищих фулеренів, виділення яких з екстракту є доволі складним технічним завданням.

Екстраговані фулерени  $C_n$  необхідно розділити на фракції, що характеризуються певними значеннями масового числа  $n$ . Сепарація фулеренів, що входять до складу випарованого екстракту, за їхніми масовими числами ґрунтується на принципах рідинної хроматографії.

Хроматографія – це один із методів розділення, аналізу і фізико-хімічних досліджень речовини. Він ґрунтується на відмінностях у швидкостях руху різних компонентів системи, які переміщуються в потоці рухомої фази, що називається елюентом, вздовж шару

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

нерухомої фази і розподіленні внаслідок цього досліджуваних компонентів між обома фазами. Зазвичай нерухомою фазою є сорбент з розвиненою поверхнею, а рухомою – потік газу, пари чи рідини, що фільтрується через шар сорбенту.

У фулеренів їхній екстракт, розчинений в одному з розчинників, пропускають через сорбент – оксид алюмінію  $Al_2O_3$ , активоване вугілля чи будь-який інший матеріал з належними сорбційними характеристиками. Фулерени сорбуються цим матеріалом, а потім вимиваються з нього чистим розчинником. Ефективність екстракції визначається зв'язкою сорбент – фулерен – розчинник і зазвичай за використання певного сорбенту і розчинника істотно залежить від типу фулерена. Останнє є особливо важливим, оскільки, послідовно пропускаючи через сорбент із сорбованими в ньому фулеренами різні розчинники, можна по чергово екстрагувати із сорбенту фулерени різного сорту і в такий спосіб легко відділити їх один від іншого.

Для екстракції фулерена  $C_{60}$  ефективним розчинником є, наприклад, суміш гексану з толуолом у пропорції 95 : 5. Збільшення частки толуолу в розчині до 50 % дає змогу ефективно екстрагувати фулерени  $C_{70}$ . У разі подальшого зростання концентрації толуолу в розчиннику і його дії на екстракт, з якого сепаровано найстабільніші фулерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , можна виділити нові фракції, збагачені вищими фулеренами. Повторне хроматографування цих фракцій на поверхні з оксиду алюмінію дає змогу отримувати достатньо чисті фулерени  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  і  $C_{94}$ .

Вагова частка вищих фулеренів  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  і  $C_{94}$  у вихідних вуглецевих конденсатах, які використовуються для одержання фулеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , не перевищує 3 – 4 %. Рідинна хроматографія дає змогу вимити з цього конденсату фулерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  й отримати в такий спосіб екстракт, який містить вищі фулерени різного складу в міліграмових кількостях.

Технологія екстракції фулеренів за допомогою рідинної хроматографії дає змогу переробляти графіт у  $C_{60}$  з продуктивністю приблизно 1 г/год, що доволі добре забезпечує потреби досліджень. Продуктивність синтезу  $C_{70}$  є приблизно на порядок нижчою, однак і цього достатньо для дослідження не тільки тонких плівок, але і полікристалів, виготовлених з молекул цього сорту. Проблема отримання вищих фулеренів у макроскопічних кількостях, достатніх

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

для одержання з них конденсованих структур і всебічного дослідження їхніх властивостей поки що далека від вирішення. Продуктивність кращих хроматографічних установок не перевищує декількох міліграмів на годину, що явно недостатньо для потреб досліджень. Вартість вищих фулеренів ( $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ) на світовому ринку становить тисячі доларів за грам, що робить їх важкодоступними для наукових лабораторій. Тому пошук нових, дешевших методів отримання вищих фулеренів залишається надзвичайно актуальним завданням.

Іншим способом виділення фулеренів і розділення їх на індивідуальні фракції з продуктів синтезу є сублімація у вакуумі за високих температур (типово температури близько 450–600 °C). Але порівняно з екстракцією за допомогою органічних розчинників і рідинної хроматографії цей спосіб є набагато менш продуктивним.

Щодо ендоедральних молекул фулеренів, то їх отримують двома принципово різними способами. В одному з них впровадження ендоедрального атома всередину молекул фулерена відбувається одночасно з формуванням самих молекул, за іншого підходу на першому етапі одержують чисті фулерени, а ендоедральні атоми впроваджують всередину вже сформованих вуглецевих фулеренових каркасів на наступному етапі.

Для синтезу ендофулеренів першим методом можна успішно застосовувати установки, які використовуються для синтезу звичайних фулеренів. Пари металів у зону синтезу фулеренів найпростіше ввести, використовуючи мішені для випаровування, виготовлені з графіту з добавками невеликої кількості необхідних металів або їхніх сполук. Електродуговий метод випаровування графітометалевих композицій забезпечує вищі показники виходу ендофулеренів, ніж лазерний метод розпорошування – до декількох (1–3) процентів від маси сажі. Ендофулерени екстрагують із сажі за допомогою толуолу або піридину. За даними мас-спектрального аналізу екстракти, які отримують, є сумішшю звичайних, порожнинних фулеренів та ендофулеренів, причому технологічно частку останніх можна підняти до доволі високого рівня – близько 75 %.

Для відокремлення металоендофулеренів від звичайних фулеренів можна використати розчинення екстрагованої на першому етапі суміші в полярному розчиннику, наприклад, диметилформаміді, аніліні тощо. Відповідно до відомого емпіричного

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

правила хімії, згідно з яким “подібне розчиняється в подібному”, полярні розчинники з усіх фулеренів вибірково розчиняють ендофулерени, молекули яких володіють дипольним моментом. Але всі з розроблених дотепер методів екстракції металоендофулеренів малоефективні для одержання їхніх високочистих фракцій у значних кількостях.

Інший метод упровадження ендоедральних атомів у сформований вуглецевий каркас фулерена полягає в іонній імплантації – бомбардуванні порожніх фулеренів іонами необхідного елемента. Цей метод використовують для отримання ендоедральних сполук фулеренів з атомами підвищеної хімічної активності.

Синтез ендоедральних фулеренів впровадженням атома чи молекули всередину вуглецевого каркаса вже готових молекул фулерена можна здійснити тривалим нагріванням за високої (близько 600–1000 °С) температури в присутності газу за підвищеного тиску (10–1000 МПа). Цей метод використовують для синтезу і досліджень ендоедральних фулеренів, що містять атоми інертних газів *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *Xe* і молекул *CO* та *CN*. Вміст ендоедральних молекул у продуктах синтезу зазвичай не переважає десятої частки відсотка.

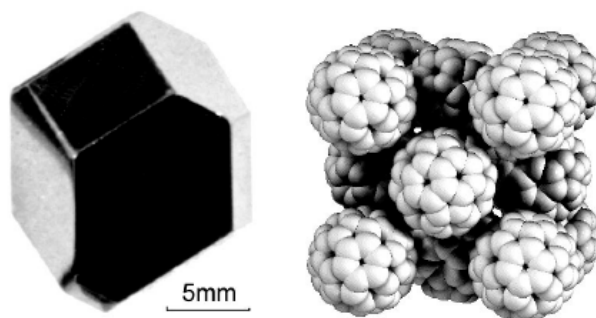


Рис. 9.3. Кристал чистого фулерена  $C_{60}$  (ліворуч) і ілюстрація просторової структури кристалічного фулерена (праворуч). (Згідно з Forro L., Mihaly L. *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 649)

Сублімація у вакуумі або атмосфері інертного газу може привести до формування доволі немалих за розмірами – від декількох міліметрів до сантиметра – кристалів  $C_{60}$  високого ступеня чистоти і досконалості. Зовнішній вигляд одного з таких кристалів і модель просторової структури кристала  $C_{60}$  показано на рис. 9.3.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

Насичення розчину приводить до виникнення агрегатів фулеренів. Їхній середній розмір збільшується в міру зростання концентрації розчину. Цей процес може закінчитися виникненням мікрокристаліків на основі фулеренів – фулеритів. Характерний вигляд і розміри таких фулеритів показано на рис. 9.4.

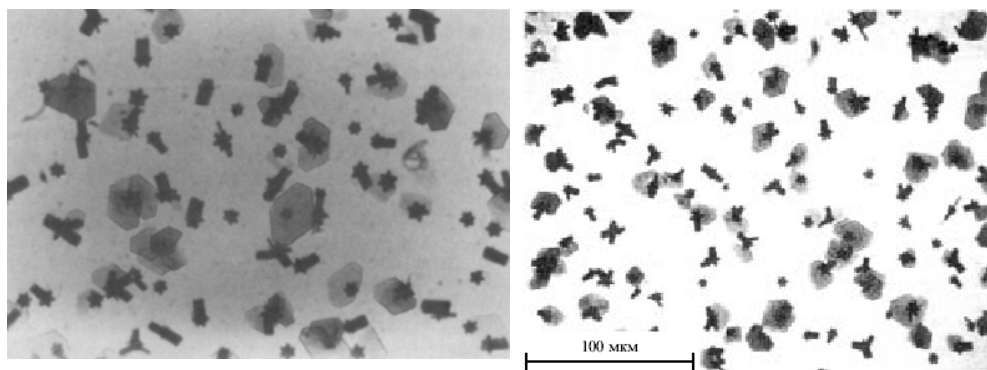


Рис. 9.4. Фотографія фулеритів  $C_{60}$ .  
(Згідно з Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K.,  
Huffman D.R. *Nature*, **347** (1990) 354)

Фулерити у вигляді тонких кристалічних плівок отримують зазвичай нанесенням фулеренів на підкладки. Це є ще одним кроком до одержання нової стабільної форми вуглецю. Дослідження показали, що утворення на підкладках, сформовані з кластерів  $C_{60}$ , мають на порівняно невеликих ділянках правильну кристалічну структуру. Під час осадження на золоту фольгу, наприклад, відстань між сусідніми кластерами, які утворюють правильну структуру, становить  $1,10 \pm 0,05$  нм. Мас-спектральний аналіз, аналіз на основі даних комбінаційного розсіювання та ЯМР показують, що поряд із кластерами  $C_{60}$  на підкладці є й певна частка кластерів  $C_{70}$ , які, мабуть, і є причиною порушень правильної структури на великих відстанях.

### 9.2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ І МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Вуглецеві нанотрубки утворюються за високих температур у результаті специфічних хімічних перетворень широкого спектра

## **Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур**

---

матеріалів, які містять вуглець. Реалізації процесів, що приводять до формування нанотрубок, сприяють доволі різноманітні фізичні умови. Вони, своєю чергою, визначають набір тих технологічних методів, які можуть бути застосовані для отримання нанотрубок.

Типовими і найпоширенішими нині методами вирощування вуглецевих нанотрубок, які тією чи іншою мірою здатні забезпечити можливість їхнього синтезу у макроскопічних кількостях, є:

- розпорошення графіту в полум'ї електричної дуги;
- розпорошення графіту під впливом лазерного випромінювання;
- каталітичний розклад вуглеводнів.

Саме ці методи детально розглядаються та аналізуються нижче.

### **9.2.1. ЕЛЕКТРОДУГОВИЙ МЕТОД ВИРОЩУВАННЯ НАНОТРУБОК**

Історично першим серед методів синтезу вуглецевих нанотрубок був метод, що ґрунтується на використанні дугового розряду. Дугу запалюють між графітовими електродами в атмосфері інертного газу, зазвичай гелію, хоча для забезпечення появи нанотрубок у продуктах горіння графіту можуть бути використані й інші гази, наприклад, аргон чи азот. Метод дає змогу отримувати вуглецеві нанотрубки у кількостях, достатніх для їхніх детальних фізико-хімічних досліджень.

Суть електродугового методу вирощування нанотрубок зводиться до такого. У дуговому розряді постійного струму з графітовими електродами за напруги 15 – 25 В, струму у декілька десятків чи сотень ампер, відстані між електродами у декілька міліметрів і тиску інертного газу у декілька сотень тор відбувається інтенсивне термічне розпорошення матеріалу анода. Продукти розпорошення осідають у тих частинах технологічної камери, які мають низьку температуру. Передовсім це охолоджені стінки розрядної камери, а також поверхні катода, який холодніший за анод. Саме в катодному осаді, як уже зазначалося, і були вперше виявлені вуглецеві нанотрубки.

Як ми вже бачили, електродуговий метод успішно застосовується для виробництва фулеренів. Тепер ми говоримо про те, що цей самий метод є одним з основних для синтезу нанотрубок.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

Очевидно, такий стан речей є природним, оскільки і фулерени, і нанотрубки є продуктами одного й того самого хімічного елемента – вуглецю. Водночас, як показали детальні дослідження з оптимізації виробництва нанотрубок і підвищення їхнього відносного виходу, умови горіння дуги з графітовими електродами, оптимальні для виробництва нанотрубок, і умови її горіння, сприятливі для одержання фулеренів, відрізняються між собою. Найбільше ці відмінності стосуються тиску буферного газу гелію. В оптимальних з погляду виробництва нанотрубок умовах цей тиск становить не 100 – 150 Тор, як під час виробництва фулеренів, а є істотно більшим і досягає рівня близько 500 Тор.

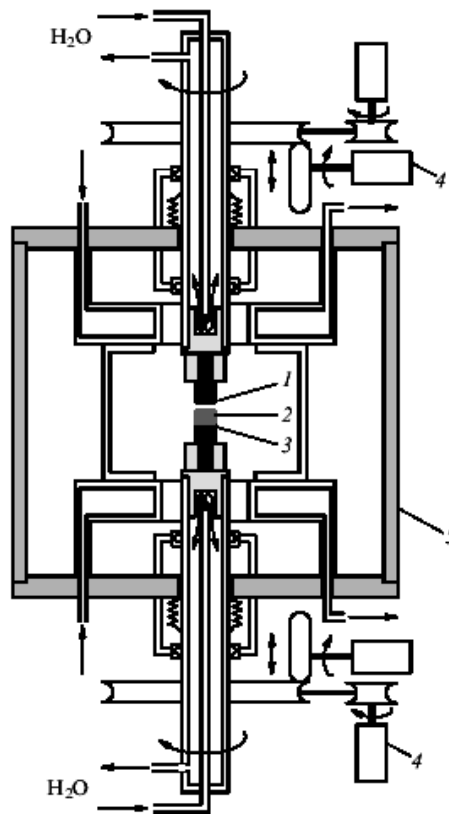


Рис. 9.5. Схема електродугової установки для одержання нанотрубок у кількості, що вимірюється грамами: 1 – графітовий анод; 2 – осади, що містить нанотрубки; 3 – графітовий катод; 4 – пристрій автоматичної підтримки міжелектродної відстані на заданому рівні; 5 – стінка камери. Стрілками показано напрям прокачування води, що використовується для охолодження. (Згідно з Colbert D.T., Zhang J., McClure S.M. et al. Science **266** (1994) 1218)



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

У перших технологічних експериментах з вирощування вуглецевих нанотрубок електродуговим методом їхній відносний вміст у катодному осаді не перевищував декількох процентів. Завдяки оптимізації установок, спроектованих спеціально для цієї мети, вдалося доволі істотно підвищити продуктивність виробництва вуглецевих нанотрубок. Їхню сумарну масу, яку отримують під час одного технологічного експерименту, почали вимірювати у грамах, а відносний вміст у катодному осаді сягнув величини близько 60 %. Схема однієї з таких оптимізованих установок показана на рис. 7.5.

Аналіз параметрів процесів росту вуглецевих нанотрубок та їхнього впливу на вихід корисного кінцевого продукту допоміг встановити, що основними технологічними чинниками, які мають вирішальне значення для формування нанотрубок, є наявність буферного газу і величина його тиску, діаметр катода, тепловий режим процесу, стабільність параметрів дугового розряду та струм горіння дуги. Про тиск буферного газу ми вже говорили. Розглянемо тепер й інші параметри.

Оскільки в електродугових процесах нанотрубки ростуть переважно в осаді, що формується на торцевій поверхні катода, то логічно, що більшого їхнього виходу можна очікувати, збільшуючи діаметр катода. Але збільшення поперечного перерізу електродів породжує низку супутніх чинників, які не завжди сприяють формуванню якісних нанотрубок. Одним із них є збільшення струму, який може забезпечити існування електричної дуги. Збільшення струму дуги, своєю чергою, призводить до більшого нагрівання електродів, особливо їхньої серцевинної частини, де концентрація тепла є найвищою. Таке перегрівання, зрозуміло, може виявитися негативним чинником, у результаті впливу якого може відбуватися термічне зрощення, спікання нанотрубок між собою, подібно до процесів фулерен-фулеренової коалесценції, які легко здійснюються за високих температур. Саме така поведінка продуктів електродугового розпорошення графіту і спостерігалася експериментально. Виявилось, що робота з графітовими електродами типових для ранніх експериментів діаметрів (приблизно 6 міліметрів) дає змогу відносно просто отримувати збагачені нанотрубками катодні композити. Однак перехід до електродів з діаметрами, які перевищують 10 мм, призводить до того, що композит, який формується на торці катода, стає неоднорідним і містить нанотрубки

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

тільки у периферійній області, тоді як його серцевина просто спікається і твердне. А це означає, що вирішення проблеми підвищення виходу нанотрубок в електродугових процесах збільшенням діаметра графітових електродів потребує розроблення і вжиття запобіжних заходів, які б забезпечували необхідний тепловий режим формування нанотрубок. Таким ефективним запобіжним заходом виявилось охолодження електродів у процесі вирощування нанотрубок.

Експерименти показали, що якщо масивні графітові електроди належно охолоджувати під час горіння дуги, то можна досягти формування однотипного плоского вуглевмісного композита на поверхні катода й уникнути спікання його серцевини. Наведені міркування в сукупності з експериментальними даними дають змогу підсумувати, що для досягнення оптимального теплового режиму технологічного процесу електродугового вирощування нанотрубок обов'язковим є забезпечення ефективного відведення тепла від електродів. З цією метою, зокрема, в установці, яка наведена на рис. 9.5, графітові електроди поміщали у мідні вставки, які охолоджували за допомогою багатоканальної системи прокачування води. На практиці використовують й інші системи охолодження графітових електродів, наприклад, охолодження за допомогою зрідженого азоту.

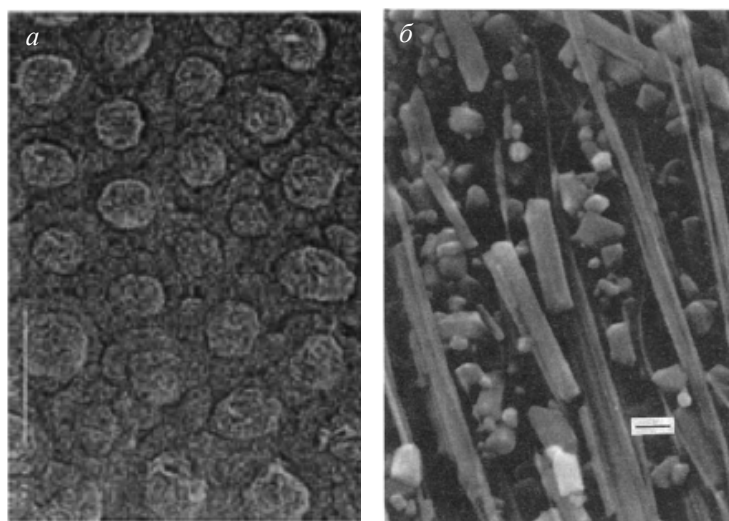
Для максимального виходу вуглецевих нанотрубок у графітовій сажі параметри дугового розряду між графітовими електродами під час горіння дуги повинні обов'язково підтримуватися стабільними. Що насамперед може змінити умови такого горіння, якщо живлення дуги є фіксованим? Відповідь напрошується сама собою – це зміна відстані між електродами, яка неминуче виникає внаслідок розпорощення графітового анода електродуговим розрядом. Щоб запобігти цим змінам, сучасні установки електродугового вирощування вуглецевих нанотрубок обладнують спеціальними автоматизованими пристроями, які підтримують відстань між електродами на фіксованому рівні. Типове значення цієї відстані лежить у межах 1–2 мм.

Які ж зі стабільних параметрів горіння дуги є оптимальними для вирощування вуглецевих нанотрубок? Експериментально було встановлено, що оптимізації параметрів росту нанотрубок сприяє використання малих струмів. Для підвищення виходу нанотрубок

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

бажано знизити струм дуги до рівня мінімально можливого, який ще здатний підтримувати її горіння стабільним. Випадкове підвищення струму лише упродовж кількох хвилин перетворює добру сажу з високим вмістом нанотрубок на непридатний для досліджень шматок спеченого графіту. Так, у наведеній на рис. 7.5 установці з використанням циліндричних електродів діаметром 12,5 мм напруга дуги становила 17–20 В, а струм змінювався у діапазоні 110–130 А. У разі використання електродів з діаметром 19 мм за тієї самої напруги струм становив 250–300 А. Неважко бачити, що ці різні за величиною діапазони струму відповідають одному і тому самому діапазону його густини – приблизно 22–26 А / см<sup>2</sup>. В обох випадках близько 90 % всієї маси вуглецю, яка виділялася з анода в результаті його термічного розпорошення, осідала безпосередньо на катоді.

Типовий вигляд вуглецевого катодного композита, який формувалася у разі використання наведеної на рис. 9.5 установки на охолоджуваному катоді великого діаметра, показано на рис. 9.6.



*Рис. 9.6. а – зображення торця частини вуглецевого катодного композита, виготовленого з використанням катода діаметром 19 мм, одержане на сканувальному електронному мікроскопі за низької роздільної здатності. Видно регулярне розташування вершин циліндричних утворень (фаза 1) і перехідні області між циліндрами (фаза 2). Шкала масштабу – 100 мкм; б – мікрознімок за допомогою того самого мікроскопа за високої роздільної здатності зразка, виколеного вздовж циліндричної колони. Видно нанотрубки, орієнтовані вздовж осі колони, і дрібний біл. Шкала масштабу – 750 Å.  
(Згідно з Colbert D.T., Zhang J., McClure S.M. et al. Science **266** (1994) 1218)*

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Фотографії, наведені на рис. 9.6, одержані за допомогою сканувального електронного мікроскопа з повернутого до анода торця композита. Як можна помітити, вуглецевий композит має ніби “двофазний” характер. Одну фазу, яку ми для простоти називатимемо “фаза 1”, формують утворення, які проектується в торець у фігури, близькі за формою до круга. У просторовому аспекті це циліндроподібні утворення. Простір між цими циліндричними утвореннями суцільно заповнюють перехідні області, які ми називатимемо “фаза 2”. Подібний двофазний характер загалом є специфічною особливістю композитів великого діаметра, що формуються електричною дугою. Циліндричні утворення фази 1 формують доволі регулярну структуру, переріз якої нагадує двовимірну гексагональну ґратку. Одержане в експериментах за оптимальних умов росту нанотрубок середнє значення діаметрів циліндрів було на рівні 50 мкм, хоча як діаметр циліндричних утворень, так і їхнє просторове розташування могли дещо змінюватися вздовж радіуса композита. Циліндри, що формують фазу 1, просторово відділені один від одного. Відстань між ними співмірна з діаметром, тобто є близькою до 50 мкм.

Дослідження поверхні свіжоприготованого катодного композита показали, що вершини циліндричних утворень мають сфероподібний характер. Поздовжнім скануванням цих утворень електронним променем на високій роздільній здатності вдалося встановити, що вони формуються нанотрубками, орієнтованими приблизно паралельно до осі росту циліндрів, які у багатьох місцях з'єднані, спечені між собою (рис. 9.6, б).

Перехідні області фази 2 складаються з великої кількості нанотрубок і мікрочасток, які співіснують у цих просторових проміжках без будь-якого визначеного упорядкування. Нанотрубки, наявні у зоні 2, так тісно переплутані, що це не дає змоги звичайним мікроскопічним способом виміряти їхню довжину. Оцінки показують, що довжина індивідуальних нанотрубок може сягати 40 мкм.

Нині ще, мабуть, рано говорити про повне розуміння механізму росту нанотрубок під час електродугового розпорощення графіту. Наголосимо тільки на такому важливому моменті формування двофазного композита, як вплив фази 1 на формування дуги. Як вважається, мільйони паралельних відкритих нанотрубок цієї фази композита діють як високоефективні польові емітери – настільки ефективні, що ця польова емісія стає домінантним механізмом

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

інжекції електронів у плазму дуги. Як результат, густина іонів вуглецю і потік електронів у плазмі концентруються в областях поблизу циліндроподібних жмутів нанотрубок зони 1. Така структура плазми, своєю чергою, підтримує і підсилює ріст зони 1 катодного композита.

Вуглецеві нанотрубки ростуть швидко тільки за умови, що їхні вершини відкриті. Хоча вільна енергія структури нанотрубки з відкритою вершиною є вищою за енергію закритої структури і за високих температур, які відповідають температурі поверхні катода за горіння дуги (приблизно 3000 °C) нанотрубка мала би бути вже закритою, концентрація негативного заряду високої густини біля її вершини веде до різкого зростання кінетичного бар'єра закриття нанотрубки, що запобігає такому закриванню. Це екстремально високе поле зберігає кінці нанотрубок відкритими і, отже, не тільки підсилює емісію електронів з їхніх наконечників, але також сприяє притяганню позитивних іонів вуглецю, що забезпечує концентрування в цих областях переважаючої кількості вихідного для росту нанотрубок матеріалу. В результаті ріст композита набуває характеру формування системи з ознаками самоорганізації. Підсилення потоку  $C^+$  іонів в області циліндричних утворень сприяє росту нанотрубок у межах цих утворень паралельно одна до одної. Підсилення буде тим більшим, чим вищою буде ефективність польової емісії і, відповідно, густина носіїв заряду. А для цього циліндричні жмути нанотрубок повинні розташовуватися так близько один до одного, наскільки це можливо, для забезпечення найвищої густини потоку іонів вуглецю. З іншого боку, якщо відстань між жмутами стане аж надто малою, закінчення будь-якого із них зазнаватиме екранувального впливу електричного поля сусідів, а отже, умови для його росту погіршаться. Тому повинна існувати певна оптимальна віддаль між циліндричними жмутами нанотрубок у композиті, що формується під впливом електричної дуги на катоді, яка приблизно дорівнює діаметру окремо взятого циліндра.

Результати прямих спостережень, виконаних з використанням електронної мікроскопії на просвіт за високої роздільної здатності показують, що нанотрубки, які входять до складу одного жмута, значно менше відрізняються своїми структурними параметрами одна від одної, ніж нанотрубки, що належать різним жмутах. Такі відмінності зумовлені неідентичними умовами синтезу, які реалізуються в різних областях плазми.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Внаслідок взаємодії буферного газу гелію з іонами вуглецю утворюються бокові потоки газу, спрямовані убік від вершин циліндричних жмутів нанотрубок. Ці потоки є відповідальними за формування перехідних областей зони 2.

Ефективним способом подальшого розвитку технології отримання вуглецевих нанотрубок із заданими характеристиками у дуговому розряді є застосування каталізаторів. З хімії відомо, що швидкість хімічної реакції між двома речовинами за однієї і тієї самої температури можна збільшити або зменшити введенням у реакційну суміш третьої речовини, яка сама під час реакції не зазнає кількісних змін, але впливає на її перебіг. Ті з речовин, які підвищують швидкість перебігу хімічної реакції, називаються каталізаторами. Хоча однозначного і вичерпного розуміння механізму каталізу нині так і немає, відомо, що, як правило, каталізаторами є речовини, здатні утворювати з одним із реагуючих компонентів нетривкі сполуки, які швидко розкладаються, повертаючи в систему відповідні молекули в активованому вигляді.

Перелік хімічних елементів та їхніх сполук, які ефективно застосовуються як каталізатори при електродуговому синтезі вуглецевих нанотрубок, достатньо широкий. До них належать метали лантаноїдного ряду – *Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er*, метали платинової групи *Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt*, метали залізо-нікелевої групи *Cr, Mn, Fe, Co, Ni*, інші матеріали, як-от *Li, Cu, Ag, Zn, B, Si, Ti, V, W* тощо, а також їхні оксиди й інші подвійні і навіть потрійні суміші.

Найпоширеніший спосіб введення металевих частин каталізатора в електророзрядну плазму полягає у заповненні поздовжнього каналу, який просвердлюють в торці анодного стержня, сумішшю дрібнодисперсних частинок металу з порошкоподібним аморфним вуглецем. Цю суміш впресовують в отвір, повернутий до катода. Під час горіння дуги анод розпорошується, каталізатор потрапляє в дугову плазму і через неї впливає на процес формування нанотрубок.

Низька відтворюваність результатів технологічних експериментів з вирощування вуглецевих нанотрубок, відмінність технологічних умов росту, які використовуються у різних експериментах, не дають змоги поки що зробити якісь надійні однозначні узагальнення. Проте деякі результати не викликають сумніву, а саме:

- Використання каталізаторів збільшує вихід нанотрубок у вуглецевій сажі, що формується у полум'ї електричної дуги.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

- Різні групи металів мають різну каталітичну ефективність. Використовуючи елементи групи лантаноїдів, наприклад, можна, швидше за все, розраховувати на отримання багат шарових, не дуже довгих (десятки – сотні нанометрів) вуглецевих нанотрубок. Одержанню одношарових, порівняно довгих нанотрубок сприяє використання як каталізаторів металів групи платини і заліза.

- Підвищення ефективності отримання одношарових нанотрубок можна досягти використанням змішаних каталізаторів, до складу яких входять, наприклад, два метали групи заліза чи інша пара хімічних елементів.

У процесі термічного розпорошення матеріалу анода його продукти осідають на стінках технологічної камери, що охолоджується, на катоді (його циліндричній та плоскій поверхнях), а також формують газову фазу. Як вдалося встановити, вуглецеві системи, які у присутності каталізаторів формуються у різних місцях технологічної камери, істотно відрізняються за складом. Крім, власне, збільшення виходу вуглецевих нанотрубок, той чи інший тип каталізатора впливає і на переважне місце формування одношарових нанотрубок – чи то на плоскій поверхні катода, чи на циліндричній, чи у газовій фазі.

Наявність каталізаторів має й інший вплив на формування продуктів електродугового розпорошення графіту – вони значно розширюють набір частинок, які спостерігаються у катодному осаді. Поряд з нанотрубками формуються також частинки металу і його вуглецевих сполук (карбідів, наприклад  $GdC_2$ ), які, як правило, виявляються загорнутими в одношарові чи багат шарові графітові оболонки.

На закінчення зазначимо, що від умов горіння дуги залежить не тільки процентний вихід нанотрубок, а й їхній розподіл за розмірами і кутом киральності, які наразі погано відтворюються від одного технологічного експерименту до іншого.

### 9.2.2. ЛАЗЕРНИЙ МЕТОД ВИРОЩУВАННЯ НАНОТРУБОК

Поряд з електродуговим методом термічного розпорошення графіту, для отримання нанотрубок застосовується також метод лазерного його випаровування в атмосфері буферного газу. Суть

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

методу зводиться до такого. Графітову мішень розміщують у кварцовому контейнері, через який з невеликою швидкістю прокачують буферний газ (гелій або аргон) при тиску близько 500 Тор, і нагрівають. Торцеву поверхню мішені опромінують імпульсним лазером належної потужності, щоби домогтися її розпорошення. Потік буферного газу виносить продукти термічного розпорошення графіту з гарячої області, які осідають на поверхню металевого колектора, що охолоджується водою. На цій поверхні, поряд з іншими вуглецевими наноструктурами, і виростають нанотрубки, які є, як правило, багат шаровими. Переважного утворення в результаті лазерного розпорошування графіту одношарових вуглецевих нанотрубок можна домогтися введенням у графітову мішень металевих каталізаторів, щонайкраще подвійних сплавів, які містять *Ni*, *Co*, *Fe*, *Y* і *Pt*. Оптимальний вміст матеріалу каталізатора в графітовій мішені становить близько 1 – 2 %.

З накопичених нині експериментальних даних можна зробити висновок, що найкращих за якістю нанотрубок результатів можна, швидше за все, досягти, опромінюючи у присутності каталізатора поверхню графіту імпульсами двох лазерів. За певних умов (тиск і сорт буферного газу, тип каталізатора, інтенсивність лазерного випромінювання) нанотрубки, що утворюються, характеризуються неймовірно вузьким розподілом за діаметрами і довжиною до декількох сотень мікрометрів. Нанотрубки у регулярний спосіб сплітаються в жмути, що містять сотні індивідуальних трубок, і скручуються у клубки та інші чудернацькі фігури. Розглянемо цей процес на конкретному прикладі.

В одному з доволі успішних експериментів нанотрубки вирощували за допомогою лазерного випаровування графітової мішені, до якої в кількості 1,2 ат. % додавали суміш *Ni* і *Co* у співвідношенні 50:50 у вигляді порошку з середнім розміром частинок близько 1 мкм у підігрітому до температури 1200 °С стані. Мішень опромінювали двома різними імпульсними лазерами коаксіально. Характеристики першого лазера були такими: довжина хвилі 0,532 мкм, діаметр світлового пучка 5 мм, енергія в імпульсі 254 мДж, частота імпульсів 10 Гц. Характеристики другого лазера: довжина хвилі 1,064 мкм, діаметр світлового пучка 7 мм, енергія в імпульсі 300 мДж. Імпульси другого лазера слідували через 50 нс після імпульсів першого лазера. Така процедура забезпечувала



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

однорідніше розпорошування мішені, яке здійснювали у потоці аргону за тиску 500 Тор. Продукти лазерного розпорошення піддавалися тепловій обробці у вакуумі при 1000 °С для очищення нанотрубок від  $C_{60}$  та інших малих фулеренів за допомогою їхньої сублимації. Результати експерименту показано на рис. 9.7.

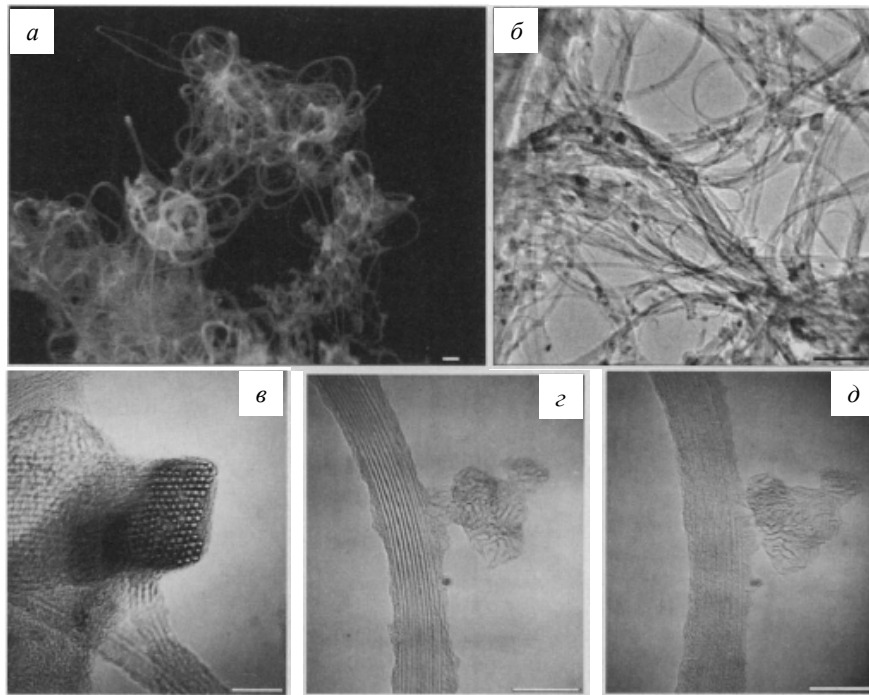


Рис. 9.7. Електронні мікрофотографії вуглецевого композита, сформованого внаслідок лазерного розпорошення графітової мішені двома імпульсними лазерами: а – загальний вигляд на сканувальному електронному мікроскопі; б – фрагмент, який демонструє, що сформований композит складається майже виключно з канатів з одностінних вуглецевих нанотрубок з невеликим вмістом частинок з графіту і металів каталізатора; в – одиничний канат, який складається з близько ста одностінних вуглецевих нанотрубок, самоорганізованих у структуру гексагональної симетрії; г, д – вид збоку на сегмент одного із канатів для двох азимутальних орієнтацій, що відрізняються на 30°. Шкала масштабування: а, б – 100 нм; в – 10 нм; г, д – 20 нм. б – д – мікрофотографії, отримані за допомогою електронної мікроскопії на просвіт. (Згідно з Thess A., Lee R., Nikolaev P. et al. Science **273** (1996) 483)

Методами дифракції рентгенівських променів та електронної мікроскопії на просвіт було встановлено, що в результаті застосування технології подвійного лазерного променя утворюються практично виключно одностінні вуглецеві нанотрубки. Вони є дуже близькими

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

одна до одної за діаметром. Як можна бачити з рис. 9.7, *а*, нанотрубки виростають не індивідуально, а формують багаточленні утворення на зразок канатів з десятків і сотень нанотрубок. Діаметр таких канатів лежить у межах від 10 до 20 нм, а довжина становить десятки–сотні мікрометрів. З електронної картинки виготовленого з вирощеного композита зразка, наведеної на рис. 9.7, *б*, видно, що канати одностінних нанотрубок зберігають свій діаметр постійним по всій довжині. Під час формування канатів трубки проявляють елементи самоорганізації, за яку, очевидно, відповідає ван-дер-ваальсівська взаємодія між ними, яка приводить до упорядкованого розташування нанотрубок у канаті, що характеризується гексагональною симетрією (рис. 9.7, *в*). Оцінка параметра ґратки, показаної на рис. 9.7, *в* гексагональної структури, дає приблизно 17 Å. Вигляд канатів вуглецевих нанотрубок “у профіль” показано на рис. 9.7, *г*, *д*. За електричними характеристиками канати мали металічну провідність, що, очевидно, свідчить про те, що домінує киральність сформованих за таких умов нанотрубок – (10, 10).

Вихід матеріалу канатів, що містили одностінні вуглецеві нанотрубки у композитах, сформованих дією на графітову мішень променів двох лазерів, оцінювався в межах від 70 до 90 %, при тому, що жодної багатостінної вуглецевої нанотрубки у картинках електронної спектроскопії на просвіт виявлено не було. Коли тільки один лазер використовувався для розпорошення графітової мішені, вихід жмутів одностінних нанотрубок був у межах 50 – 60 %. Кінці всіх одностінних вуглецевих нанотрубок мали досконалий вигляд закритої напівсферою чи ковпаком структури і не містили жодних асоціатів з металевими каталізаторами. Частинки *Ni* – *Co* каталізатора у випадковий спосіб розподілялися у композиті і зазвичай вмонтовувалися у шматочки аморфного вуглецю.

Важливою особливістю лазерного методу отримання вуглецевих нанотрубок є висока чутливість структурних параметрів синтезованих нанотрубок до умов синтезу, що уможливорює “настроювання” цих параметрів за допомогою зміни умов синтезу. Зокрема, підвищення температури мішені, яка піддається лазерному розпорошенню за фіксованих параметрів лазерного випромінювання, веде до збільшення діаметра домінуючих одностінних вуглецевих нанотрубок, що формуються у кінцевому продукті. Своєю чергою, фіксуючи тепловий режим експерименту, можна змінювати діаметр

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

нанотрубок, змінюючи характеристики лазерного випромінювання, яке падає на поверхню графітової мішені. Проілюструємо це на конкретному прикладі.

Виконано експеримент, в якому мішенню для розпорошення слугувала спресована суміш графітової пудри з розміром часток близько 4 мкм і дрібнодисперсного порошку *Co* і *Ni* з вмістом 0,6 ат. % кожного. Мішень опромінювали імпульсами *YAG:Nd* лазера ( $\lambda = 1,064$  мкм) з модульованою добротністю. Середня інтенсивність опромінення мішені в неперервному режимі могла досягати  $3,5 \text{ кВт} / \text{см}^2$ , пікова інтенсивність в імпульсному режимі змінювалася від  $0,2$  до  $3,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$ . Інтенсивність опромінення мішені регулювалася змінами тривалості і частоти повторення імпульсів. Як буферний газ використовували аргон за тиску 500 Тор. Нанотрубки вирощували за двох різних температурних режимів – за кімнатної температури та температури  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

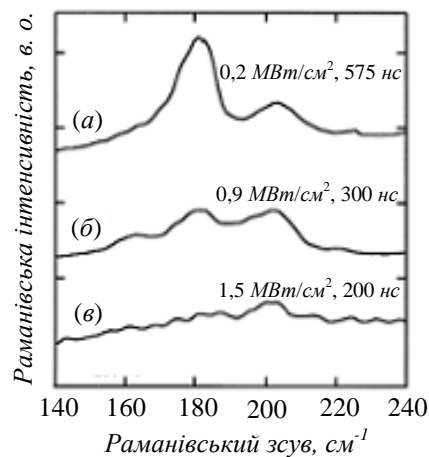


Рис. 9.8. Раманівські спектри дихальних радіальних мод одностінних вуглецевих нанотрубок, вирощених при розпорошенні графітової мішені, що перебувала за кімнатної температури, імпульсним лазером з довжиною хвилі  $1,064 \text{ мкм}$ . Потужність в імпульсі: а –  $0,2 \text{ МВт} / \text{см}^2$ ; б –  $0,9 \text{ МВт} / \text{см}^2$ ; в –  $1,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$ . Тривалість імпульсу: а –  $575 \text{ нс}$ ; б –  $300 \text{ нс}$ ; в –  $254 \text{ нс}$ . Частота імпульсів: а –  $24 \text{ кГц}$ ; б –  $10 \text{ кГц}$ ; в –  $6 \text{ кГц}$ . (Згідно з Dillon A.C. et al/ Chem. Phys. Letters **316** (2000) 13)

Продукти розпорошення мішені, отримані за різних технологічних умов, досліджували за допомогою спектрів комбінаційного розсіювання.

Характер спектрів продуктів лазерного розпорошення мішені за кімнатної температури показано на рис. 9.8. Дослідження виявили

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

істотну залежність розподілу вуглецевих нанотрубок за діаметром від пікової інтенсивності лазерного опромінення. Для матеріалу, одержаного з використанням 575-наносекундних лазерних імпульсів з піковою інтенсивністю опромінення  $0,2 \text{ МВт} / \text{см}^2$ , у спектрах комбінаційного розсіювання спостерігаються дві чіткі лінії  $183$  і  $202 \text{ см}^{-1}$ . Перший, високоенергетичний, сигнал домінує і відповідає дихальній радіальній моді armchair (9, 9) нанотрубки (діаметр  $1,22 \text{ нм}$ ). Другий, низькочастотний, сигнал володіє приблизно половиною інтенсивністю першого і вказує на наявність у композиті нанотрубок киральності (8, 8), які мають менший діаметр –  $1,08 \text{ нм}$ . Скорочення лазерного імпульсу до  $300 \text{ нс}$  і збільшення його пікової інтенсивності до  $0,9 \text{ МВт} / \text{см}^2$  веде до появи у раманівському спектрі композита лінії  $165 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на формування за таких умов і нанотрубок киральності (10, 10) з діаметром  $1,35 \text{ нм}$ . Але їхній сигнал майже вдвічі поступається сигналам від (9, 9) і (8, 8) нанотрубок, які зрівнюються за інтенсивністю. Як результат, розподіл одностінних вуглецевих нанотрубок за діаметром зміщується у бік менших діаметрів порівняно з матеріалом, приготованим з використанням лазерних імпульсів інтенсивності  $0,2 \text{ МВт} / \text{см}^2$ . Зазначена тенденція до зменшення середнього діаметра нанотрубок із підвищенням інтенсивності лазерного опромінення мішені зберігалася й у разі використання імпульсів тривалості  $254 \text{ нс}$  та інтенсивності  $1,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$  (рис. 9.8, в). За таких технологічних умов вирощування нанотрубки діаметром  $1,08 \text{ нм}$ , що мають індекси киральності (8, 8), домінували. Однак їхній вміст у сформованому композиті знизився до приблизно  $4 \%$ . У разі подальшого скорочення тривалості імпульсу до  $175 \text{ нс}$  і зростання пікової інтенсивності до  $3,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$  у раманівських спектрах сформованого композита жодних сигналів, які б належали нанотрубкам, не спостерігалось.

Які ж частинки формують композит за високої пікової інтенсивності лазерного імпульсу, що розпорошує графітову мішень? Відповідь на це запитання була отримана в результаті дослідження раманівських спектрів як самої мішені, так і продуктів її розпорошення у високочастотній області спектрів  $1200 - 1800 \text{ см}^{-1}$ , де містяться характеристичні лінії комбінаційного розсіювання графіту. Ці спектри показані на рис. 9.9.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

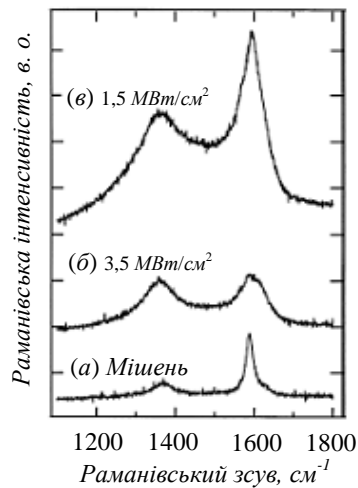


Рис. 9.9. Раманівські спектри вихідної мішені (а) та сажі, виготовленої імпульсним лазером з довжиною хвилі 1,064 мкм з потужністю в імпульсі 3,5 МВт / см<sup>2</sup> (б) і 1,5 МВт / см<sup>2</sup> (в).  
(Згідно з Dillon A.C. et al/ Chem. Phys. Letters, 316 (2000) 13)

Як вихідна мішень, так і продукти її розпорошення у цій спектральній області проявляють два характерні піки. У вихідній мішені домінує пік 1589 см<sup>-1</sup>, який відповідає відомій фундаментальній моді  $E_{2g}$  графіту і може бути приписаний 4-мікронним графітовим зернам у мішені. Слабша розширена смуга з максимумом поблизу 1360 см<sup>-1</sup>, яку називають  $D$ -зоною, відповідає структурним розупорядкуванням  $sp^2$ -зв'язків вуглецю на краях і дефектах графітових частинок. Встановлено, що обидві ці моди –  $E_{2g}$  і  $D$  – мають тенденцію до розширення у разі зменшення розмірів зерен графіту і, крім того, інтенсивність  $D$ -зони істотно зростає, якщо розміри зерен нижчі від рівня в 1 мкм. Коли розміри доменів досягають близько 10 нм, обидва раманівські піки графіту набувають приблизно однакової інтенсивності. Подібна картина відповідає випадку (б) на рис. 7.9. Однак наявність доволі гострого піка при 1589 см<sup>-1</sup> вказує, що в продуктах конденсації додатково наявні графітові частинки розмірами близько 4 мкм, які потрапили сюди з мішені. Отже, сажа, виготовлена лазерними імпульсами потужності 3,5 МВт/см<sup>2</sup>, містить нанокристаліти, сформовані у результаті сублімації і конденсації вуглецю, а також частинки мішені, викинуті за рахунок абляції, тобто винесення маси мішені потоками гарячих газів.

Висновки про залежність діаметра вуглецевих нанотрубок, отримані під час їхнього лазерного вирощування з використанням “холодних” мішеней, виявилися справедливими і у разі їхнього

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

вирощування із застосуванням нагрітих мішеней. На рис. 9.10 показані раманівські спектри в області дихальних радіальних мод композита одностінних вуглецевих нанотрубок, виготовленого розпорошенням графітової мішені за температури 1200 °С, для трьох різних параметрів лазерних імпульсів.

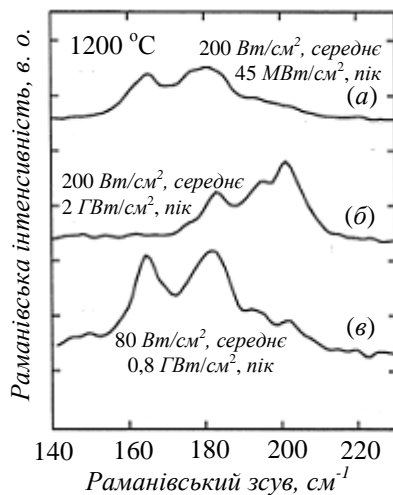


Рис. 9.10. Спектри комбінаційного розсіювання радіальних дихальних мод одностінних вуглецевих нанотрубок. Матеріали були створені розпорошенням мішені при 1200 °С імпульсами лазерного випромінювання 1,064 нм, які повторювалися з частотою 10 Гц. Середня потужність: а, б – 200 Вт / см<sup>2</sup>; в – 80 Вт / см<sup>2</sup>. Пікова потужність: а – 45 МВт / см<sup>2</sup>; б – 2 ГВт / см<sup>2</sup>; в – 0,8 ГВт / см<sup>2</sup>. Тривалість імпульсу: а – 450 нс; б, в – 10 нс. (Згідно з Dillon A.C. et al. Chem. Phys. Letters **316** (2000) 13)

Спектр композита, виготовленого з використанням мінімальної пікової потужності 45 МВт/см<sup>2</sup> (рис. 9.10, а), містить дві знайомі з попереднього експерименту смуги поблизу 164 і 182 см<sup>-1</sup>, що відповідають (10, 10) і (9, 9) нанотрубкам. Доволі чітко видно додаткову смугу поблизу 177 см<sup>-1</sup>, яку приписують нанотрубкам киральності (16, 0). Спектр комбінаційного розсіювання разуче зміщується в область високих частот, що відповідає меншим за діаметром нанотрубкам, коли середня потужність випромінювання залишається незмінною 200 Вт/см<sup>2</sup>, але лазер працює в режимі модульованої добротності з піковою потужністю 2 ГВт/см<sup>2</sup> і тривалістю імпульсу 10 нс (рис. 7.10, б). Пік 164 см<sup>-1</sup>, отже, нанотрубки (10, 10) більше не спостерігаються, а інтенсивність сигналів 177 і 182 см<sup>-1</sup>, тобто вміст нанотрубок (16, 0) і (9, 9), істотно зменшується. Зате з'являються дві нові інтенсивні смуги 193 і 202 см<sup>-1</sup>, першу з яких

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

приписують нанотрубкам (14, 0), а другу – вже згадуваним нанотрубкам (8, 8). Зменшення пікової потужності до 0,8 ГВт/см<sup>2</sup> за тієї самої тривалості імпульсу 10 нс і середньої потужності випромінювання 80 Вт/см<sup>2</sup> зміщує розподіл нанотрубок за розмірами у бік більших значень порівняно з розподілом, отриманим для пікової потужності 2 ГВт/см<sup>2</sup> і стає подібним до розподілу, який був одержаний для середньої потужності лазерного випромінювання в 200 Вт / см<sup>2</sup> з великою довжиною імпульсу (рис. 9.10, а і в). Знову проявляються два домінуючі піки при 164 і 182 см<sup>-1</sup>, що відповідають (10, 10) і (9, 9) нанотрубкам, хоча слабо проявляються і високо-частотніші моди 193 і 202 см<sup>-1</sup>.

Результати описаного дослідження демонструють можливість спрямованого синтезу за допомогою лазерного методу вуглецевих нанотрубок із заданими структурними параметрами. Це є дуже принциповою перевагою цього методу синтезу вуглецевих нанотрубок. На жаль, продуктивність методу є недостатньо високою.

Дослідження показують також, що в лазерному методі як буферний газ можна успішно використовувати не тільки благородні гази, наприклад, гелій чи аргон, але й значно доступніший азот N<sub>2</sub>. Вихід і структурні характеристики нанотрубок, синтезованих в атмосфері азоту, є практично аналогічними до відповідних параметрів нанотрубок, синтезованих в атмосфері гелію.

### 9.2.3. КАТАЛІТИЧНИЙ МЕТОД ВИРОЩУВАННЯ НАНОТРУБОК

Можливо, найбільші сподівання щодо технології створення вуглецевих нанотрубок, яка в майбутньому могла б мати навіть промислові перспективи, пов'язують з технологією реакцій термохімічного розкладу сполук, що містять вуглець, на поверхні металевих каталізаторів, нанесених на підкладку – піролітичного розкладу вуглеводнів у присутності каталізатора. Вона дає змогу безпосередньо синтезувати ізольовані і порівняно чисті одностінні вуглецеві нанотрубки. Суть методу, який називають ще методом хімічного осадження в парі (Chemical Vapour Deposition, CVD), схематично ілюструє рис. 9.11.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

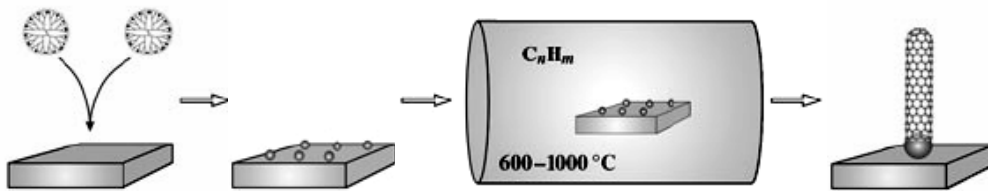


Рис. 9.11. Схема синтезу індивідуальних вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження у парі продуктів розкладу вуглеводнів на частинках каталізатора, нанесених на підкладку

Для реалізації технології каталітичного вирощування нанотрубок на першому етапі процесу на підкладку наносять часточки металевого каталізатора. Далі в атмосфері буферного газу за допомогою продування до каталізатора на підкладці за температури, достатньої для піролізу, доставляють певну кількість вуглеводнів. Якщо правильно підібрати температурний і часовий режими реакції (зазвичай це температури приблизно  $700 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , тривалість процесу – від декількох хвилин до декількох годин), пропорції між буферним газом і газоподібним вуглеводнем (можливий склад суміші, наприклад, – ацетилен  $C_2H_2$  і азот  $N_2$  у пропорції  $1 : 10$ ), склад і структуру каталізатора (наприклад, дрібнодисперсний металевий порошок), то можна на поверхні каталізатора наростити достатньо високої якості одношарові або багатшарові вуглецеві нанотрубки завдовжки до декількох десятків мікрометрів і діаметром від декількох одиниць до декількох десятків нанометрів. Геометричні параметри нанотрубок істотно визначаються умовами процесу – температурою, тиском і сортом буферного газу, а також мірою дисперсності і сортом каталізатора. Привабливою особливістю цього методу є можливість контролю діаметра нанотрубок, що синтезуються, через контроль розмірів частинок каталізатора.

Серед методів вирощування вуглецевих нанотрубок за допомогою каталітичного розкладу вуглеводнів особливо значні перспективи мають ті з їхніх різновидів, які уможливають нарощування великої кількості нанотрубок на поверхні спеціально підготованих підкладок – шаблонів. Це забезпечує можливість створення великомасштабного промислового виробництва приладів і пристроїв, що містять нанотрубки, зокрема електронних польових емітерів.



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Вирощування великої кількості однакових вуглецевих нанотрубок на підкладці значної площі можливе за умови забезпечення однакових умов проходження процесу на всіх ділянках поверхні. До таких умов насамперед належать розміри частинок каталізатора, а також стан ділянок підкладки, котрі оточують каталітичні частинки. Саме приготування належної поверхні підкладки і нанесення на неї матеріалу каталізатора є основною проблемою отримання великих масивів вуглецевих нанотрубок.

Численними дослідженнями було встановлено, що найвищий ступінь однорідності вуглецевих нанотрубок, вирощених методом піролітичного розкладу вуглеводнів у присутності каталізатора, досягається у разі використання пористої підкладки з максимально високим ступенем однорідності пор. На цьому етапі як підкладки успішно використовуються мезопористі пластини з оксиду кремнію, мембрани з анодованого оксиду алюмінію, мікропористі кристали  $AlPO_4$  тощо. Оптимальною в аспекті нарощування масивів нанотрубок є ситуація, коли пори заповнені частинками металевого каталізатора, розміри яких збігаються з розмірами пор. За таких умов діаметр вуглецевих нанотрубок, що відростають від частинок каталізатора, виявляється близьким до розміру частинок і, відповідно, до розміру пор. Якщо пори є достатньо глибокими, а їхня поверхнева густина достатньо висока, нанотрубки відростають практично строго перпендикулярно до поверхні площадки і характеризуються високим ступенем однорідності.

Важливим етапом на шляху розвитку технології виготовлення великих масивів вуглецевих нанотрубок промислового спрямування стало використання як підкладок для вирощування нанотрубок пластин з кремнію. Найкращі результати досягаються із застосуванням спеціально приготованого поруватого кремнію, розгалужена структура поверхні якого сприяє росту вуглецевих нанотрубок. Проілюструємо ці досягнення на прикладі одного з реальних експериментів.

Зразки поруватого кремнію діаметром 5 см отримували за допомогою електрохімічного травлення пластин  $n^+ - Si(100)$ , сильно легованих фосфором. У результаті травлення формувалася макропорувата поверхня підкладки, що характеризувалася порами субмікронних розмірів, яка закінчувалася тонким нанопоруватим шаром з діаметром пор близько 3 нм. Після порування підкладки її поверхню покривали упорядкованою сіткою квадратних острівців

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

плівки заліза завтовшки 5 нм, яку формували за допомогою електронно-променевого напилення через тіньові маски, які мали квадратні отвори розмірами 10 – 250 мкм, що повторялися з кроком у 50 – 250 мкм. Завершальний етап приготування підкладок – відпал на повітрі упродовж кількох годин за температури 300 °С.

Нарощування нанотрубок здійснювалося за температури 700 °С за допомогою піролітичного розкладу етилену  $C_2H_4$  у потоці буферного газу аргону, які продувалися через кварцовий контейнер ростової печі з інтенсивністю 1000 см<sup>3</sup>/хв. Для встановлення впливу поруватості поверхні підкладки на ріст вуглецевих нанотрубок виконували також аналогічні експерименти на гладких підкладках кремнію, поверхню яких покривали залізом за тією самою процедурою. Результати експериментів у вигляді електронних мікрознімків продуктів росту для обох типів кремнієвих підкладок показано на рис. 9.12.

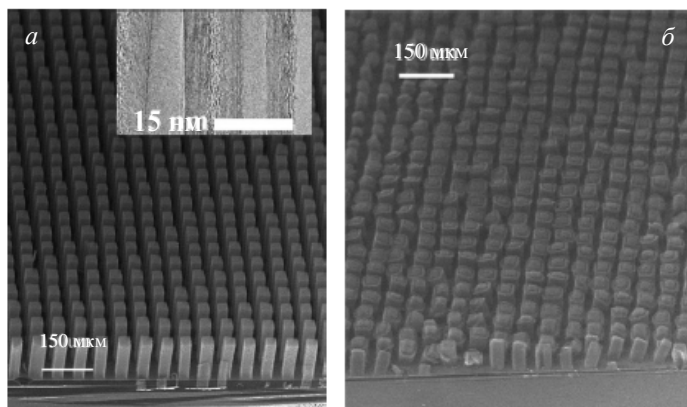


Рис. 9.12. Зображення матриць вуглецевих нанотрубок, вирощених на підкладці поруватого (а) і гладкого (б) кремнію, отримані за допомогою сканувального електронного мікроскопа. (За даними роботи Fan S., Liang W., Dang H. et al. *Physica E* 8 (2000) 179)

Як можна зрозуміти з рис. 9.12, а, у результаті вирощування на поверхні підготованої в описаний спосіб підкладки поруватого кремнію утворювалися тривимірні періодично упорядковані масиви вертикальних блоків вуглецевих нанотрубок, сформованих на покритих залізом площадках підкладки. Ширина блоків, як показали дослідження за допомогою сканувального електронного мікроскопа, була такою самою, як ширина залізних площадок. Блоки мали чітко окреслені краї і кути.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Дослідження структури блоків за допомогою електронної мікроскопії на просвіт показали, що вони формуються із чистих багатостінних вуглецевих нанотрубок, які доволі щільно упаковані й утворюють гігантські за кількістю трубок пучки, причиною чого, очевидно, є ван-дер-ваальсівська взаємодія між нанотрубками. Діаметр нанотрубок, отриманих на підготованій у такий спосіб поруватій кремнієвій підкладці, становив 16 нм. Нанотрубки мали досконалу структуру і по всій довжині мали низьку густину дефектів, що ілюструє вставка на рис. 9.12, *а*.

Тривимірні періодично впорядковані масиви блоків вуглецевих нанотрубок виростили також і на плоскій (100) кремнієвій підкладці (рис. 9.12, *б*). Однак, на відміну від підкладок поруватого кремнію, тут часто спостерігалися нахилені до підкладки блоки, а також наявність на їхніх вершинах частинок залізного каталізатора. Це свідчить про слабшу взаємодію на межі розділу між нанотрубками і плоскою поверхнею кремнію. Іншою важливою відмінністю є гірше вирівнювання блоків нанотрубок на плоскій підкладці відносно поруватої. Крім того, синтезовані на плоскій кремнієвій підкладці нанотрубки мали більший діаметр і проявляли тенденцію до дефектності структури. Втім, надзвичайна простота використання плоских кремнієвих підкладок для вирощування орієнтованих і упорядкованих масивів нанотрубок на великих підкладках робить цей підхід доволі привабливим.

Оскільки самоорієнтовані вуглецеві нанотрубки можуть бути синтезовані як на поруватій, так і на плоскій кремнієвій підкладці, то це означає, що ні нано-, ні мікропори у поруватій підкладці не відповідають за орієнтацію нанотрубок. Однак поруваті кремнієві підкладки мають певні важливі переваги над плоскими аналогами. Як однозначно показали експерименти, швидкість росту нанотрубок на поруватих підкладках приблизно на 50 % більша, ніж на плоских. Це видається доволі природним, оскільки поруваті кремнієві структури є проникними для молекул етилену, так, що вуглецевий будівельний матеріал доходить до каталізатора швидше ніж на плоскій підкладці. З іншого боку, нанопоруватий шар кремнію є відмінною підтримкою каталізатора – на стадії відпалу при 300 °C під його впливом формуються наночастинки оксиду заліза з вузьким розкидом за розмірами. Взаємодія каталізатора з поруватим кремнієм запобігає також спіканню частинок каталізатора за підвищених температур.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Важливо зазначити, що після того, як матриці нанотрубок знімали з поверхні підкладки і нагрівали останню в повітрі до 700 °С, підкладка зберігала здатність до росту орієнтованих нанотрубок у результаті подальшого піролітичного осадження етилену. Це свідчить про те, що механізм росту вертикально орієнтованих нанотрубок в умовах такого експерименту визначається процесами, які проходять на поверхні підкладки. Частинки каталізатора активно взаємодіють з підкладкою і залишаються закріпленими на ній упродовж росту. Нанотрубка росте на щільно упакованих частинках каталізатора і видовжується у відкритий простір перпендикулярно до підкладки. Коли нанотрубки видовжаться, вони починають взаємодіяти за рахунок сил ван-дер-Ваальса, що забезпечує їм можливість рости в одному напрямку.

### 9.2.4. ВИРОЩУВАННЯ НАНОТРУБОК ДЕКОМПОЗИЦІЄЮ КАРБІДУ КРЕМНІЮ

Карбід кремнію  $SiC$  – це хімічна сполука елементів IV групи кремнію і вуглецю, яка має дуже високу, вищу за 2000 °С, температуру плавлення. Карбід кремнію трапляється у кубічній модифікації  $\beta-SiC$  та в гексагональній модифікації  $\alpha-SiC$ , яка у контексті питання, що розглядається, якраз і є цікавою для нас.

Елементарна комірка гексагонального карбіду кремнію – це призма з перерізом у вигляді 120° ромба, в якій розташування атомів кремнію повністю повторяє закономірності розташування атомів вуглецю: над кожним атомом вуглецю на однакових відстанях розміщуються атоми кремнію. Структура забудовується паралельними, рівновіддаленими один від одного шарами атомів, що орієнтуються перпендикулярно до поворотної осі кристала 6-го порядку. Кожен шар карбіду кремнію гексагональної модифікації формується атомами одного сорту.

Виявилось, що плоскі підкладки карбіду кремнію, орієнтовані в площині (0001), тобто в площині, перпендикулярній до осі 6-го порядку, можуть бути успішно використані для керованого вирощування упорядкованих ансамблів вирівняних вуглецевих нанотрубок, якщо їх за належних умов нагріти до високої температури. На кінцевий результат впливають чинники, найваж-

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

лівішими з яких є природа атомів, які формують верхню границю підкладки (вуглець чи кремній), температура, за якої здійснювалося нагрівання підкладки, час нагрівання і зовнішній тиск. Результати експериментів показано на рис. 9.13.

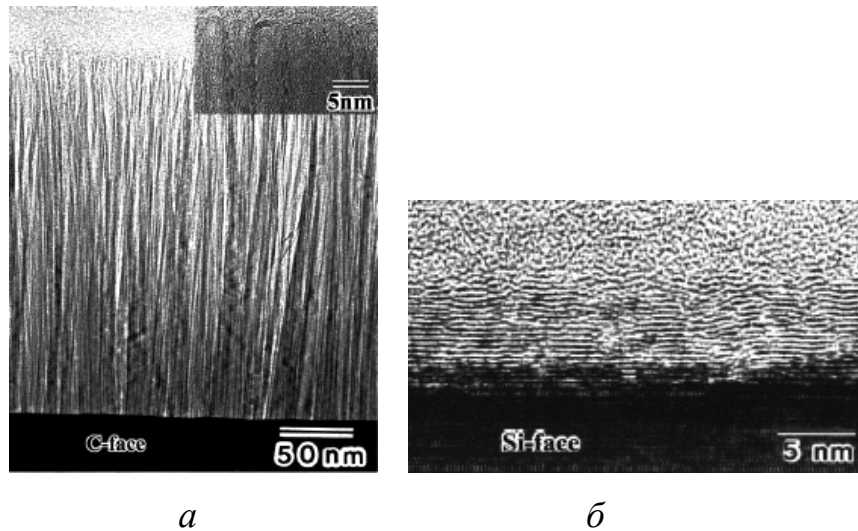


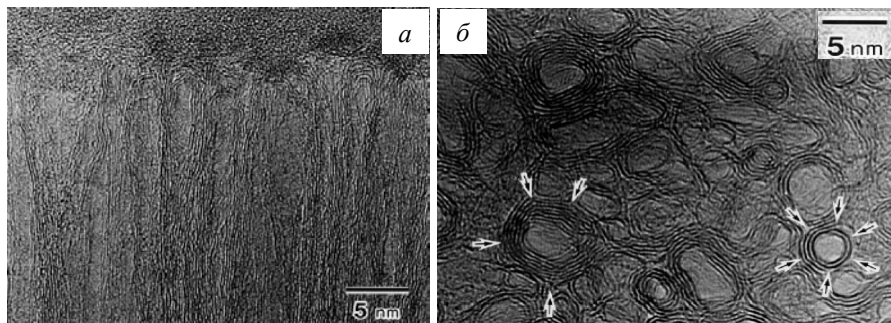
Рис. 9.13. Вигляд у розрізі поверхні монокристалічної підкладки SiC, нагрітої протягом 30 хв за температури 1700 °С, отриманий за допомогою електронної мікроскопії на просвіт на високому розділенні. Верхній шар підкладки: а – С; б – Si. Аморфний прошарок на вершинах зразків зумовлений впливом клею, який використовувався під час підготовки зразків до мікроскопії. (Згідно з Kusunoki M. et al. Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 531)

Як видно з рис. 9.13, а, якщо поверхню підкладки обрамляє шар атомів вуглецю, на підкладці формується ансамбль вертикально вирівняних вуглецевих нанотрубок. Довжина нанотрубок за використаного температурно-часового режиму оброблення підкладки становила близько 250 нм, а діаметр, як видно зі вставки у правому верхньому куті мікрофотографії на рис. 9.13, а, – у межах 2–5 нм. Натомість коли поверхню підкладки обрамляв шар атомів кремнію, на ній не було виявлено жодних ознак утворення вуглецевих нанотрубок, хоча поверхня й у цьому разі зазнала істотних змін (рис. 9.13, б). Вони полягали у тому, що на поверхні підкладки тепер формувалася шар графіту. За застосованих умов оброблення товщина графітового шару становила близько 5 нм, він складався з сімнадцяти моноатомних шарів, розташованих паралельно до Si-поверхні. Отже, хімічний склад верхнього шару SiC-підкладки визначав не тільки характер її модифікації під час нагрівання за

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

високих температур, а й швидкість цієї модифікації – товщина шару нанотрубок, сформованого на C-поверхні, виявилася майже в 50 разів більшою за товщину графітового шару, сформованого на Si-поверхні за тих самих умов термічного оброблення підкладки.

Характер вуглецевих нанотрубок, які формуються декомпозицією поверхні орієнтованої підкладки карбіду кремнію за високих температур, розкривають дані електронної мікроскопії, наведені на рис. 9.14.



*Рис. 9.14. Мікрофотографії плівки вуглецевих нанотрубок на SiC(0001)-підкладці, останній атомний шар якої сформований атомами вуглецю, отримані з високим роздільним методом електронної мікроскопії на просвіт: а – вигляд верхньої частини ансамблю вуглецевих нанотрубок у розрізі, перпендикулярному до поверхні підкладки; б – вигляд того самого ансамблю у розрізі, паралельному до поверхні підкладки.  
(Згідно з Kusunoki M. et al. Phil. Magaz. Letters **79** (1999) 153)*

Як добре видно, за такого технологічного підходу формуються близькі до циліндричних багат шарові вуглецеві нанотрубки, які містять від двох до п'яти шарів, які щільно прилягають один до одного. Перерізи деяких нанотрубок мали полігональний вигляд, відзначений стрілочками на рис. 9.14, б. Мікрофотографія, наведена на рис. 9.14, б, дає змогу оцінити густину нанотрубок, значення якої виявилось приблизно  $3 \cdot 10^4$  мкм<sup>-2</sup>.

Для встановлення можливого механізму декомпозиції поверхонь підкладки SiC, обмежених атомними шарами вуглецю і кремнію, під час високотемпературного оброблення у вакуумі були виконані електронно-мікроскопічні дослідження модифікації поверхонь за нижчих температур. На рис. 9.15, а і б показано мікрофотографії C-обрамлених поверхонь підкладки, що прогрівалися упродовж півгодини за температур 1250 і 1300 °С відповідно. На рис. 9.15, в

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

подана аналогічна мікрофотографія Si-обрамленої поверхні, обробленої за температури 1350 °C.

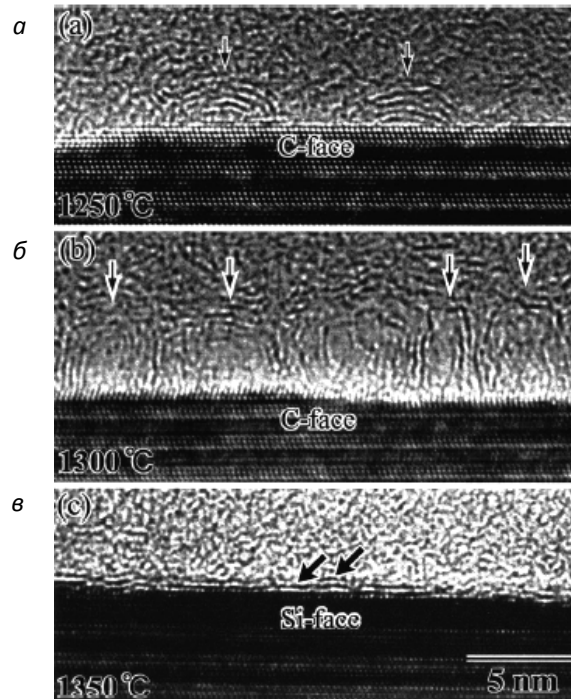


Рис. 9.15. Зображення розрізів поверхонь монокристалічних підкладок SiC, нагрітих протягом 30 хв за температури 1250 (а), 1300 (б) і 1350 °C (в), отримані за допомогою електронної мікроскопії на просвіт з високим розділенням. Верхній шар підкладки: а, б – C; в – Si. Аморфний прошарок на вершинах зразків зумовлений впливом клею, який використовувався під час підготовки зразків до мікроскопії.

(Згідно з Kusunoki M. et al. Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 531)

Як видно з рис. 9.15, а, під час нагрівання до температури 1250 °C на поверхні підкладки, обрамленої вуглецем, в окремих її точках починають з'являтися куполоподібні зародки нової фази. На їхнє розташування вказують стрілочки. Добре видно фігурки з чотирьох вигнутих графітових шарів із зовнішнім діаметром в 5 нм і висотою 1–2 нм. Це явище відповідає початковій фазі декомпозиції C-поверхні підкладки. Після того, як температура прогрівання була підвищена до 1300 °C, дво-тришарові ковпаки діаметром 3–5 нм і висотою 3–5 нм почали густо з'являтися на поверхні підкладки, як показано на рис. 9.15, б. Цей результат вказує на те, що вершина кожної вуглецевої нанотрубки, яка генерується на ранньому етапі її формування, визначає надалі діаметр повністю сформованої

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

нанотрубки, тобто після закінчення формування вершини наростання нанотрубки відбувається практично за постійного її поперечного перерізу.

У разі *Si*-обрамовувального шару на поверхні підкладки, прогрітої упродовж все тих самих півгодини навіть за дещо вищої температури 1350 °С, з'являлися тільки декілька плоских графітових шарів, показаних стрілками на рис. 9.15, в, які були паралельними до поверхні підкладки.

Висота нанотрубок, природно, зростала з підвищенням температури нагрівання підкладки. Така поведінка розмірів нанотрубок спостерігалася аж до 1700 °С. Але коли температуру прогрівання збільшували до 2000°С, упродовж півгодини на поверхні підкладки формувалася 10-мікронний шар графіту і жодних слідів нанотрубок не спостерігалася.

За фіксованої температури термічної обробки протяжність нанотрубок збільшувалася у разі зростання тривалості прогрівання підкладок і зменшувалася у разі поглиблення вакууму в камері їхньої термічної обробки. Ці результати показали, що довжиною вуглецевих нанотрубок, які формуються декомпозицією поверхні підкладки *SiC*, можна порівняно просто і легко керувати, задаючи необхідну температуру прогрівання, час термічної обробки і тиск залишкових газів. Останнє також свідчить, що важливу роль у формуванні нанотрубок відіграє взаємодія з киснем.

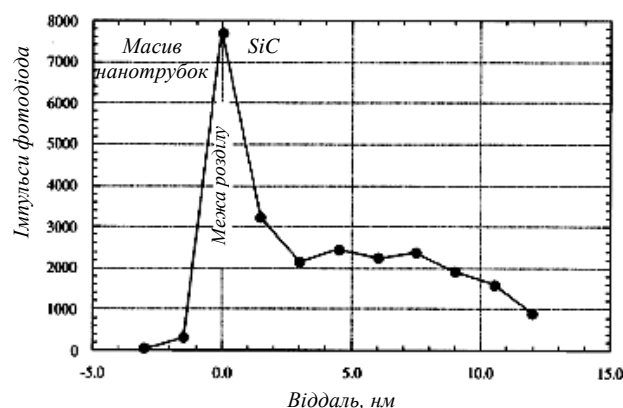


Рис. 9.16. Концентраційний профіль кисню на межі між ансамблем вуглецевих нанотрубок і підкладкою *SiC*. (Згідно з Kusunoki M. et al. *Phil. Magaz. Letters* **79** (1999) 153)

Зважаючи на можливу роль окиснення у формуванні ансамблів вуглецевих нанотрубок декомпозицією карбіду кремнію, були виконані



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

дослідження розподілу атомів кисню біля межі розділу між масивом нанотрубок і підкладкою. Характер цього розподілу показано на рис. 9.16. Видно, що концентрація кисню є максимальною на межі розділу. Це дає змогу вважати, що, по-перше, визначальну роль в оксидуванні підкладки відіграє залишковий кисень, який є у вакуумній камері і який вступає в реакцію з поверхнею  $SiC$  під час нагрівання, а, по-друге, що саме наявність цього залишкового кисню відіграє найважливішу роль для самоорганізації вуглецевих нанотрубок на поверхні підкладки.

Зважаючи на отримані експериментальні результати, був запропонований механізм формування вуглецевих нанотрубок на обрешітці моноатомним шаром вуглецю поверхні карбіду кремнію, схематично показаний на рис. 9.17.

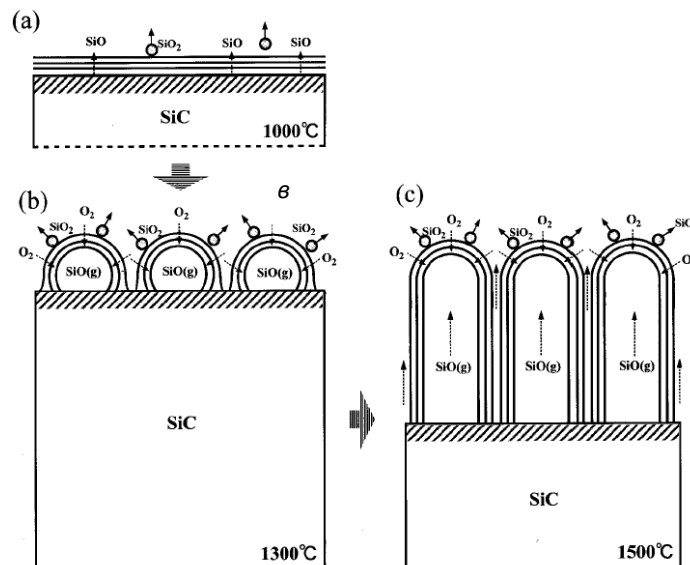
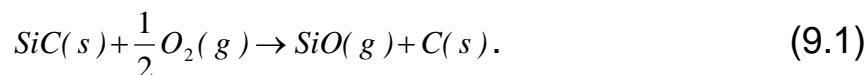


Рис. 9.17. Схематична діаграма механізму формування плівки вуглецевих нанотрубок на кристалічній підкладці  $SiC$  методом декомпозиції поверхні

За температури близько 1000 °C на поверхні  $SiC$  за рахунок окиснення кремнію, що супроводжується випаровуванням газу  $SiO$ , починається формування графітових шарів. В околі температури 1300 °C  $C - C$  зв'язки між атомами у графітових шарах починають потроху руйнуватися внаслідок оксидування і молекули  $O_2$  отримують можливість проникати вглиб поверхні  $SiC$ . Під їхнім впливом відбувається першочергове окиснення атомів кремнію, що далі продукує газ  $SiO$ . Молекули газу накопичуються на границі розділу у місцях розривів. Під їхнім тиском наявні графітові шари деформуються,

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

формуючи куполоподібні вуглецеві каркаси, які оточують бульбашки газу над поверхнею  $SiC$ , як схематично показано на рис. 9.17, б. Це наводить на думку, що розміри нанокуполів визначаються тиском газу  $SiO$ . Процес окиснення можна подати як



Упродовж перебігу реакції карбід кремнію, який перебуває у твердій фазі, неперервно оксидується з утворенням газу  $SiO$  без формування плівки пасивного  $SiO_2$ . У реакції (9.1)  $C(s)$  відповідає вуглецевій нанотрубці.

Молекули  $SiO$  проникають крізь розриви тонких графітових шарів. Оскільки вакуум у камері є низьким, приблизно  $10^{-4}$  Тор, вони взаємодіють із залишковим киснем, що приводить до утворення кластерів  $SiO_2$ , які розлітаються в усі боки:



Тому результуючий процес, який визначає проходження реакції, можна подати як



У процесі високотемпературного оброблення кисень постійно роз'їдає кристалічну підкладку  $SiC$ , що підтримує формування потоку газу  $SiO$  згідно з (9.1) і відповідно подальший ріст нанотрубок (рис. 9.17, в).

### 9.3. РОЗДІЛЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ НАНОТРУБОК

Як ми переконалися, усі відомі методи синтезу як одностінних, так і багатостінних вуглецевих нанотрубок ведуть до утворення негомогенних матеріалів, які поряд з нанотрубками, що характеризуються як різним діаметром, так і різною довжиною, містять й інші алотропні різновиди вуглецю, такі, як аморфний вуглець, фулерени та графітові наночастинки. До того ж у продуктах синтезу спостерігаються також домішки металевих кластерів, що переважно прикріплюються до вершин пучків нанотрубок і зв'язують одностінні вуглецеві нанотрубки. Ці кластери виникають внаслідок використання

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

у процесах синтезу металевих каталізаторів, які необхідні для формування одношарових структур. Компоненти сажі, що містить нанотрубки, тісно переплітаються і переплутуються між собою. Все це створює значні труднощі як для встановлення властивостей вуглецевих нанотрубок як фізичних об'єктів, так і для дослідження можливостей їхнього технічного застосування і, природно, робить одним із першочергових технологічних завдань розділення та очищення нанотрубок.

Технологічні підходи, умови, послідовність операцій, які використовуються на сучасному етапі в експериментах, спрямованих на виділення вуглецевих нанотрубок з вуглевмісних осадів, одержаних різними методами, є надзвичайно різноманітними, як завжди на етапі пошуку оптимальних рішень. Перш ніж робити певні узагальнення, розглянемо декілька конкретних прикладів ефективного очищення нанотрубок.

Здавалось би природним використати з метою очищення вуглецевих нанотрубок ті самі технологічні прийоми, які зарекомендували себе як ефективні для очищення і розділення фулеренів, зокрема їхнє розчинення в органічних розчинниках і хроматографію. Та, як виявилось, ні нанотрубки, ні наночастинки, які є продуктами термічного розкладу графіту, на відміну від фулеренів, не розчиняються в органічних розчинниках. Нерозчинність нанотрубок в органічних розчинниках ускладнює використання для їхнього очищення і розділення методів і підходів, оснований на традиційних ідеях рідинної хроматографії і вимагає пошуку нових способів вирішення проблеми. Орієнтирами пошуку можна вважати розв'язання таких локальних задач:

- відділення вуглецевих нанотрубок від наночастинок металевих каталізаторів та оксидів;
- відділення нанотрубок однієї від одної, а також від інших вуглецевих компонентів продуктів синтезу;
- розділення нанотрубок за розмірами.

Розглянемо одну з можливих реалізацій такого триетапного процесу на прикладі очищення матеріалу, що містить одностінні вуглецеві нанотрубки.

На першому етапі очищення матеріалу-сирцю позбуваються оксидів і частинок каталізатора, які містяться у ньому. Для цього вихідний матеріал протягом 3 годин прогрівають в 65 % азотній

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

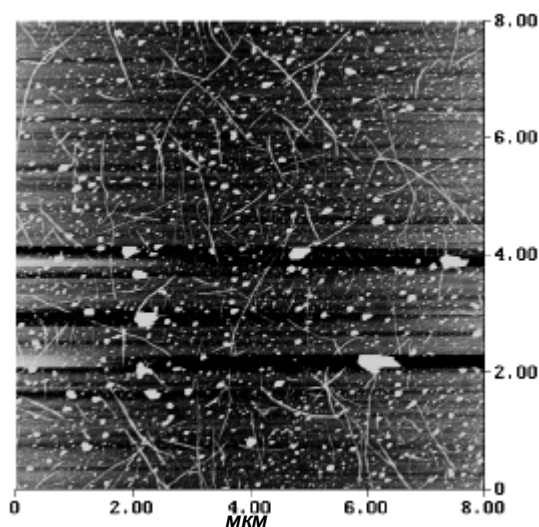
кислоті. Типове співвідношення реагентів – 150 мл кислоти на 100 мг вихідного матеріалу. Результатом такого оброблення кислотою є втрата матеріалом-сирцем близько 20 % своєї маси і формування ним чорного колоїдного розчину в кислоті. Колоїдний розчин за допомогою центрифуги розділяють на два компоненти – прозору жовто-коричневу кислотну рідину, яка спливає і яку зливають, і на чорний осад, який залишається на дні центрифуги. Корисний матеріал – вуглецеві нанотрубки – залишається у чорному осаді. На цій стадії очищення осад містить ще значну кількість захопленої кислоти. Тому наступним кроком очищення є вимивання з нього кислотних залишків. Для цього з осаду готують повторну суспензію, тепер уже в дистильованій воді, і здійснюють її центрифугування. Після кількох послідовних циклів промивання і центрифугування вміст кислоти у продуктах очищення значно зменшується.

Щоб видобути вуглецеві нанотрубки з осаду, що залишився, і збагатити ними рідку фазу, останній піддають диспергуванню у дистильованій воді за допомогою коротких ультразвукових імпульсів. Це приводить до формування слабко окисненої суспензії, що містить близько одного міліграма виключно одностінних нанотрубок і наночастинок на один мілілітр дистильованої води, яку відділяють від залишків осаду простим зливанням. На цьому етапі очищення вихідного матеріалу з його складу виводиться більшість частинок металевих каталізаторів, які розчиняються у кислоті.

Наступним етапом очищення є оброблення водної суспензії, що містить одностінні вуглецеві нанотрубки, ультразвуком. Тривалість такого оброблення становить близько однієї хвилини. Основне призначення цього етапу – відділити нанотрубки і наночастинок одні від інших. Водночас оброблення ультразвуком, звичайно, подрібнює наночастинок, а також розбиває нанотрубки і їхні пучки. Але, зрештою, відмінності у розмірах між одностінними нанотрубками і розбитими частинками зростають, що є дуже важливим для їхнього подальшого взаємного розділення. Стан очищеного матеріалу після другого етапу очищення ілюструє рис. 9.18.

Завершальним і найважливішим етапом очищення вуглецевих нанотрубок є їхнє розділення за допомогою хроматографії. Її відмінною рисою у застосуванні до нанотрубок є використання як стаціонарної фази, через яку пропускається суспензія, що містить вуглецеві нанотрубки, поруватого полімерного матеріалу – поліакрилату калію.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур



*Рис. 9.18. Зображення матеріалу одностінних вуглецевих нанотрубок після оброблення азотною кислотою, дистильованою водою, центрифугуванням та ультразвуком, одержане за допомогою атомної силової мікроскопії, яке фіксує наявність великої кількості домішок та окремих пучків нанотрубок. (Згідно з Holzinger M. et al. Appl. Phys. A **70** (2000) 599)*

Специфікою поліакрилату калію є залежність його стану від ступеня вологості. У сухому стані близько 99 % частинок полімеру мають розміри, що не перевищують одного мікрметра. Якщо ж поліакрилат калію змочити, ситуація різко змінюється. У намокломому стані він сильно набухає, перетворюючись на гель. Воду з гелю, який утворився, за кімнатної температури неможливо витіснити навіть за допомогою тиску. У процесі набухання, залежно від ступеня змоченості, розміри частинок полімеру можуть зростати у 300 разів. Це приводить до створення між ними дрібних порожнин, достатньо великих, щоб забезпечити можливість для нанотрубок і їхніх пучків проходити крізь гель, водночас не пропускаючи або інкапсулюючи у собі наночастинки.

Принцип методики рідинної хроматографії з використанням як стаціонарної фази поруватого поліакрилату калію схематично показує рис. 9.19. Він має одну характерну відмінність від традиційної процедури рідинної хроматографії. Застосовуючи останню для забезпечення елюації розчину крізь хроматографічні колонки, часто використовують високий тиск. У такому разі проходження компонентів суспензії крізь гель забезпечується відпомповуванням і створенням вакууму, що стимулює набухлий полімер діяти як губка.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих нанотрубок

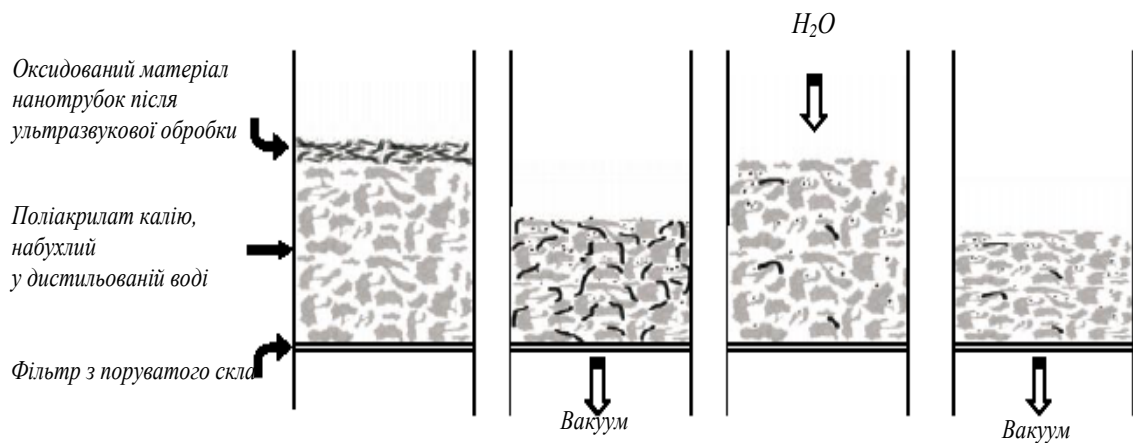


Рис. 9.19. Схематичне зображення хроматографічного очищення вуглецевих нанотрубок з використанням поліакрилату калію

Одностінні вуглецеві нанотрубки розмірів, за яких вони не захоплюються порожнинами, вільно рухаються каналами пор, проникаючи крізь гель і фільтр з поруватого скла як перша фракція. Такі нанотрубки становлять близько 40 % від загальної їхньої маси у суспензії. Якість одностінних вуглецевих нанотрубок першої фракції ілюструє мікрофотографія, отримана за допомогою атомної силової мікроскопії, наведена на рис. 7.20, а.

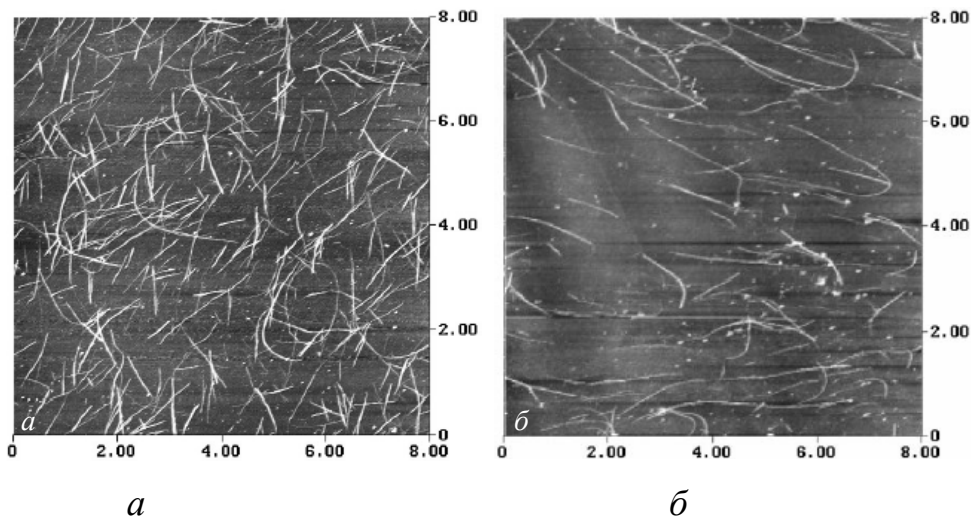


Рис. 9.20. Зображення першої (а) і другої (б) фракцій одностінних вуглецевих нанотрубок після хроматографічного розділення з використанням поліакрилату калію як нерухомої фази, одержані за допомогою атомної силової мікроскопії.

(Згідно з Holzinger M. et al. Appl. Phys. A **70** (2000) 599)

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Матеріал, що залишився в порах гелю після першого проходження суспензії, містить значну кількість інших фракцій одностінних вуглецевих нанотрубок нижчої якості. Вони можуть бути вимиті за допомогою стимулювання додаткового набухання гелю у дистильованій воді і відпомповування вмісту пор. Якість другої фракції хроматографічної обробки матеріалів, що містять одностінні вуглецеві нанотрубки, можна оцінити на рис. 9.20, б.

Як бачимо, перша фракція матеріалу, виділеного за допомогою такої розмірної хроматографії, містить велику кількість одностінних вуглецевих нанотрубок і зовсім малу кількість домішок, які на мікроснімку проявляються у вигляді світлих точок більшого чи меншого діаметра. Як правило, це аморфний вуглець, але серед цих домішок є й мікрочастинки металевих каталізаторів. Наступна фракція очищеного матеріалу, як видно з рис. 9.20, б, містить значно більше наночастинок і продуктів руйнування, ніж перша. А більшість роздробленого ультразвуковим обробленням вуглевмісного матеріалу, у зв'язку зі специфікою стаціонарної фази хроматографічної установки, залишається у порах поліакрилату калію.

Як бачимо, очищення вуглецевих нанотрубок за допомогою технічних прийомів фільтрування, центрифугування і хроматографії диспергованих ультразвуком суспензій вихідних матеріалів дає змогу до певної міри відділити великі частки від індивідуальних нанотрубок, розділити їх за розмірами, але вона не відділяє повною мірою нанотрубки від наночастинок. Тому необхідними є додаткові засоби очищення, які б давали змогу позбуватися вмісту вуглецевих наночастинок різної природи, структури і форми. Непотрібні вуглецеві конструкції за сприятливих обставин можна було б знищити звичайним окисненням, яке приводить до утворення вуглекислого газу, котрий летить. Оксиди, які не летять, можна розчинити, додатково обробивши у придатній для цього кислоті. Сприятливі обставини повинні означати те, що окиснюються непотрібні частинки, а окиснення потрібних або зовсім не відбувається (що, звичайно, малоімовірно), або відбувається набагато повільнішими темпами. Саме останній варіант і реалізується у разі вуглецевих нанотрубок, коли конденсат, що містить нанотрубки, обробляють за високих температур за допомогою кисню чи звичайного повітря.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

Яку роль і в який спосіб відіграє кожен із елементів процедури термічного і хімічного очищення нанотрубок, можна простежити на підставі даних конкретного експерименту, в якому цей вплив досліджувався методами дифракції рентгенівських променів та електронної мікроскопії на просвіт. Очищення одностінних вуглецевих нанотрубок, що містилися у вихідній сажі, передбачало її оброблення у воді, оксидування у повітрі та остаточне промивання в соляній кислоті за високої температури. 100 мг вихідного матеріалу спочатку поміщали у стакан з дистильованою водою і нагрівали до 100 °С, одночасно розмішуючи суміш магнітною мішалкою. Після цього зразки фільтрували і просушували при 80 °С. Залишкову сажу прогрівали в повітрі при 700 °С протягом 45 хв. Нарешті вихідний чорний продукт промивали у соляній кислоті при 100 °С. Які зміни відбувалися у сажі в результаті кожного етапу її оброблення, демонструють рентгенівські дифрактограми, наведені на рис. 9.21.

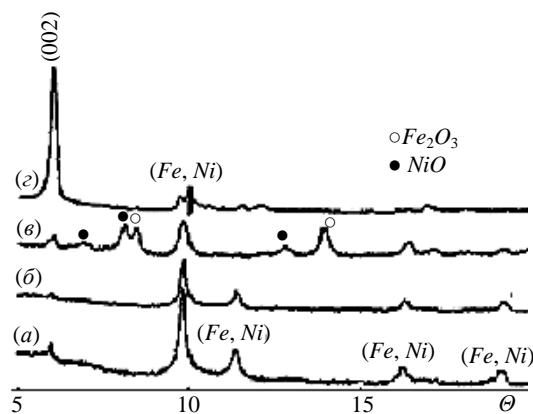


Рис. 9.21. Рентгенівські дифрактограми зразка: *a* – вихідного матеріалу; *б* – після нагрівання у воді; *в* – після оксидування у повітрі; *г* – очищеного обробленням у соляній кислоті. (Згідно з Bougrine A. et al. *Synthetic Metals* 103 (1999) 2720)

Для запису дифрактограм зразки вуглевмісного матеріалу, дисперговані ультразвуком, осаджували на мідну сітку, покриту дірявою плівкою аморфного вуглецю. Дифрактограма вихідного продукту (рис. 9.21, *a*) зафіксувала рефлекс 0,344 нм, подібний до рефлексу  $d_{002}$ , що відповідає структурі графіту, а також рефлекси, які відповідають каталізаторам *Fe* і *Ni*. Дифрактограма зразка після прогрівання у киплячій воді (рис. 9.21, *б*) не фіксує ніяких якісних змін, окрім очікуваного зменшення інтенсивності піка (002). Це вказує



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

на те, що при такому обробленні розбиваються зв'язки між нанотрубками в пучках і з сажі видаляється значна кількість аморфного вуглецю.

Найістотнішим результатом оброблення матеріалу нагріванням у повітрі було природне й очікуване оксидування зразка. Воно проявлялося двояко – формуванням оксидів матеріалів каталізаторів  $NiO$  і  $Fe_2O_3$ , піки яких з'являлися на дифрактограмі (рис. 9.21, в), та втратою ваги зразка, яка за час оброблення становила більше ніж 40 %, і яку, очевидно, спричиняло окиснення вуглецевих структур з утворенням вуглекислого газу  $CO_2$ .

Після фінальної процедури очищення – промивання у нагрітій соляній кислоті – майже всі оксиди були розчинені (рис. 9.21, г). Пік (002), який може бути спричинений або аморфним вуглецем, або графітовими наноструктурами, що асоціюються з вуглецевими одностінними нанотрубками, тепер повністю домінує над інтенсивністю піків, що відповідають залишковим металевим частинкам.

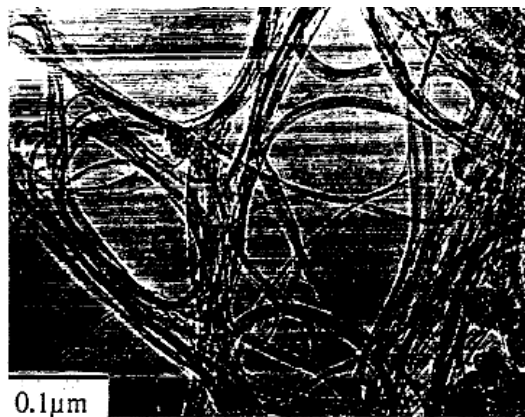


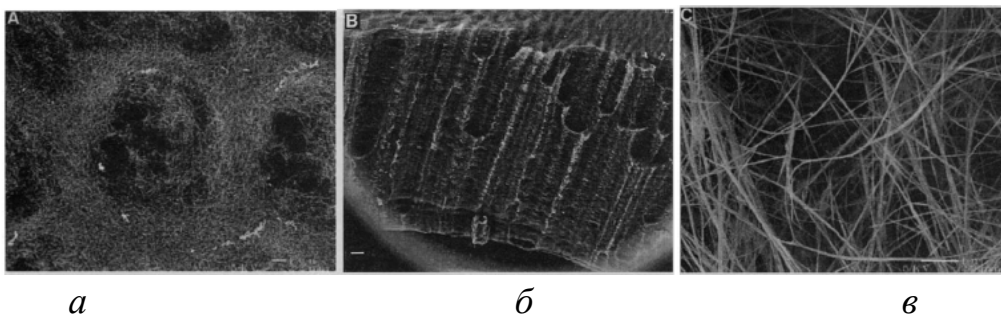
Рис. 9.22. Електронна мікрофотографія на просвіт зразка після кінцевого очищення. (Згідно з Bougrine A. et al. *Synthetic Metals* **103** (1999) 2720)

Високий ступінь результуючого очищення вуглецевих нанотрубок підтвердили і результати досліджень кінцевого продукту за допомогою електронної мікроскопії на просвіт, показані на рис. 9.22. Видно, що в зразку залишилися тільки сплетені пучки одностінних нанотрубок і в невеликій кількості – аморфний вуглець, більшість якого в процесі оброблення була видалена.

Чи є відмінність у взаємодії за високих температур між киснем і одностінними вуглецевими нанотрубками залежно від того, формують

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

трубки щільні жмути чи є порівняно незалежними одні від одних? Відповідь на це важливе як у технологічному аспекті, так і в аспекті з'ясування механізму взаємодії питання була наочно отримана в експерименті. Травленню оксидуванням було піддано зразки композита, вирощеного електродуговим методом з використанням катода великого діаметра. Як зазначалося вище у п. 9.2.1, за оптимальних умов росту у такому разі на катоді формується двофазний осад, фаза 1 якого має вигляд упорядкованої системи циліндроподібних утворень, в яких одностінні нанотрубки зібрані в щільні жмути, а фаза 2 має вигляд перехідних областей, в яких нанотрубки хоч і тісно переплутані між собою, але не формують щільних структур і є порівняно незалежними. Травлення здійснювалося у потоці повітря за температури 650 °С і тиску 1 атм протягом 30 хвилин. Його результати показано на рис. 9.23.



*Рис. 9.23. а – збільшене зображення тієї самої, що на рис. 7.6, області катодного композита після травлення оксидуванням на повітрі при 650 °С протягом 30 хв. Шкала масштабу – 10 мкм. Колони, які видно на рис. 7.6, повністю витравлені і залишаються клубки переплутаних нанотрубок з перехідних областей зони 2 композита; б – вигляд збоку протравленого оксидуванням того самого зразка, шкала масштабу – 100 мкм. Залишилися тільки нанотрубки зони 2. Нанотрубки, початково наявні в колонах зони 1, зазнали переважачого оксидування, тому що вони були взаємно спеченими, що призводить до виникнення дефектів і розломів, які спричиняють швидке травлення оксидуванням; в – деталізація нанотрубок із зони 2 після травлення оксидуванням. Помітно майже повну відсутність інших, ніж нанотрубки, частинок, шкала масштабу – 1 мкм. (Згідно з Colbert D.T. et al. Science **266** (1994) 1218)*

Як видно з рис. 9.23, високотемпературне оксидування практично повністю випалило одностінні нанотрубки фази 1, що формували щільні циліндричні жмути, залишивши в зразку приблизно 50-

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

мікронні у діаметрі діри (нагадаємо, що саме в 50 мкм оцінювався середній діаметр циліндричних жмутів нанотрубок). Водночас одностінні нанотрубки фази 2 залишилися у доволі чистому вигляді і великій кількості, оточуючи своїми сплутаними клубками випалені циліндричні діри (рис. 9.23, *a*). Відмінності травлення матеріалів зон 1 і 2 ще наочніше ілюструє рис. 9.23, *б*, де показано вигляд бокової стінки і вершини досліджуваного зразка після відпалу при 650 °С. Добре видно циліндроподібні порожнини, які виникали на місці утворень, що формували зону 1, оточені стінками, сформованими залишками матеріалів із зони 2. Структуру цього залишкового матеріалу показує картинка, отримана з високим розділенням методом сканувальної електронної мікроскопії, наведена на рис. 9.23, *в*. Як видно, він повністю складається з нанотрубок, переплутаних без певного порядку. Видно також, що індивідуальні нанотрубки часто можуть зчіплятися між собою на певному відтинку, а потім знову розходитися.

Як взаємодіють з киснем під час нагрівання багат шарові вуглецеві нанотрубки? Відповідь була отримана за допомогою експерименту, виконаного на зразках, синтезованих спалюванням графіту в електричній дузі. Структура синтезованих матеріалів, які містили багат шарові вуглецеві нанотрубки, показана на рис. 9.24, *a*.

Для очищення зразки поміщали у піч, нагрівали їх до температури 750 °С у повітрі або кисні і витримували за таких умов. Маса зразка швидко зменшувалася і приблизно через 30 хвилин він перетворювався на залишок високої якості, показаний на рис. 9.24, *б*, маса якого становила близько 1 % від вихідної. Це були довгі багат шарові нанотрубки. Відношення їхньої довжини до діаметра коливалося у межах від ста до двадцяти.

Якщо порівняти вихідний (рис. 9.24, *a*) і результуючий (рис. 9.24, *б*) зразки, то наочним стає основний результат оброблення – дуже істотне поліпшення відношення між нанотрубками і наночастинками в результаті процедури оксидування на користь нанотрубок. Необхідно зазначити, що для видалення усіх наночастинок зі зразка необхідно було оксидувати більше ніж 99 % матеріалу. Під час оксидування 95 % маси зразка тільки близько 10 – 20 % його залишку містило чисті нанотрубки, але все ще проявлялося стійке зменшення пропорції наночастинок у загальній масі зразка. У зразку, оксидованому менше ніж на 85 %, практично ніяких змін у

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

відношенні між наночастинками щодо вихідного зразка не спостерігалось.

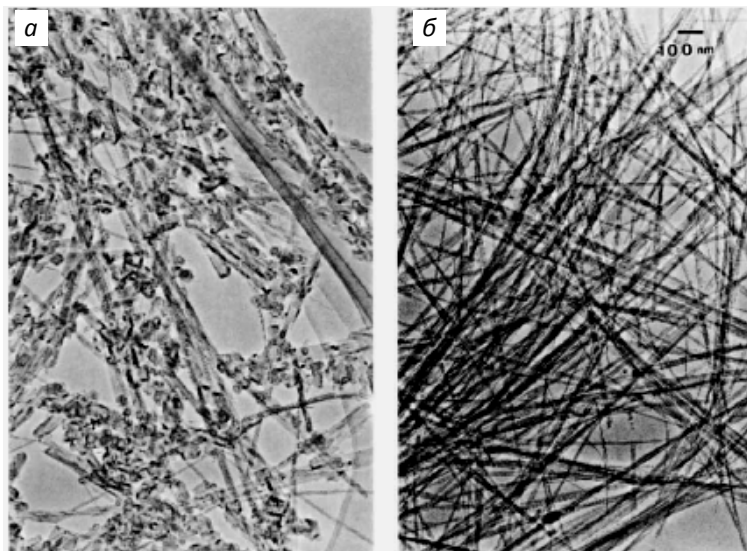


Рис. 9.24. Мікроснімки типового зразка з нанотрубками, синтезованого електродуговим методом (а) і зразка, очищеного окисненням відкритих вуглецевих нанотрубок, отримані методом електронної мікроскопії на просвіт з низьким підсиленням. (Згідно з Ebbesen T.W. et al. *Nature*, **367** (1994) 519)

У процесі окисдування відбувалося не тільки очищення багат шарових вуглецевих нанотрубок, але й істотні зміни у структурі останніх. Експеримент показав, що, по-перше, в остаточно очищеному зразку всі нанотрубки переходили із закритих у відкриті, а, по-друге, з них частково були видалені зовнішні шари.

Чому більше ніж 99 % ваги повинно бути втрачено для виготовлення чистих вуглецевих нанотрубок у процесі їхнього окисдування, не до кінця зрозуміло. Одне з можливих пояснень може полягати в тому, що окиснювальні групи нездатні однаковою мірою досягати усіх частинок зразка, тому що вихідні нанотрубки і наночастинки тісно переплетені. Іншою з можливих причин того, що таку велику частку зразка необхідно зруйнувати для повного очищення нанотрубок, є те, що різниця в реакційній здатності щодо взаємодії з киснем між нанотрубками і наночастинками, яка власне відповідає за домінуюче руйнування останніх під час окиснення, є малою.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Яка природа очищення нанотрубок від інших вуглевмісних матеріалів за допомогою окиснення? Щоб дати відповідь на це запитання, згадаємо, що вуглецева нанотрубка містить дві принципово різні за реакційною здатністю частини. Циліндрична стінка складається з шестикутників, тому є хімічно достатньо інертною. Натомість вершина нанотрубки має доволі високу реакційну здатність як унаслідок сильних локальних викривлень і недосконалостей геометричної структури, так і внаслідок наявності п'ятичленних вуглецевих кілець. Значна різниця у швидкостях реакції окиснення куполоподібних вершин вуглецевих нанотрубок порівняно з циліндричною поверхнею повинна приводити до руйнування куполів і відкривання нанотрубок у процесі їхнього оксидування. Структура і геометрія наночастинок є багато в чому подібною до структури і геометрії вершин нанотрубок, хоча ці наночастинки є дещо більшими за розмірами. А отже, і наночастинки, так само, як вершини нанотрубок, знищуватимуться в процесі оксидування, хоча і з меншою, ніж останні, швидкістю, оскільки вершини нанотрубок є сильніше викривленими, а отже, більш напруженими.

Є ще одна відмінність взаємодії з киснем нанотрубок і наночастинок. Реакція окиснення нанотрубки йде зі змінною швидкістю. Доки існують вершини нанотрубок, ця швидкість висока. Після того, як вершини нанотрубок руйнуються, останні фактично перетворюються на досконалу гексагональну вуглецеву сітку форми циліндра і реакція окиснення сповільнюється. Реакція ж окиснення наночастинок повинна йти з приблизно сталою швидкістю, оскільки усі їхні шари мають подібну структуру і стравлюються однаково.

Відповідно до сказаного в процесі оксидування усі вершини і наночастинки повинні бути зруйнованими, залишаючи у зразку тільки відкриті вуглецеві циліндри нанометрових розмірів.

У якій послідовності відбувається взаємодія складових сажі, яка містить одностінні вуглецеві нанотрубки, з повітрям чи киснем у процесі нагрівання матеріалу, дали можливість встановити термогравіметричні експерименти. Дослідження здійснювали на матеріалі-сирці, отриманому електродуговим методом з використанням як каталізаторів порошоків сплаву  $YNi_2$  або порошоків суміші  $CaC_2$  з  $Ni$ . Досліджувалися втрати маси зразків під час їхнього нагрівання від кімнатної температури до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$  при

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

продуванні повітрям з інтенсивністю  $70 \text{ см}^3/\text{хв}$ . Результати можна оцінити з даних, показаних на рис. 9.25.

Як впливає з рис. 9.25, під час нагрівання до температури близько  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  починається інтенсивне вигорання вуглевмісного матеріалу-сирцю – продукту електродугового синтезу. Швидкість вигорання істотно залежить від температури – на кривих температурної залежності втрати маси спостерігаються сходинки. Для матеріалу, вирощеного під впливом каталізатора  $\text{YNi}_2$ , таких сходинок виявилось дві, з максимальними значеннями швидкості втрати маси за температур близько  $364$  і  $434 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для матеріалу, вирощеного під впливом каталізатора  $\text{CaC}_2$  з  $\text{Ni}$ , таких сходинок було чотири. Положення максимумів на кривих залежності –  $dW/dt = f(T)$  відповідають температурам  $351$ ,  $471$ ,  $568$  і  $635 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наявність таких максимумів пов'язують з інтенсивним вигоранням аморфного вуглецю, одностінних вуглецевих нанотрубок, фулеренів і вуглецевих наночастинок.

З наведених результатів впливають два практично важливі висновки.

По-перше, температура інтенсивного випалювання нанотрубок хоча і є близькою до температури початку інтенсивної втрати маси матеріалу-сирцю загалом, але є все-таки вищою за температуру вигорання аморфного вуглецю. Це дає змогу ефективно очищати вихідний матеріал від одного з основних компонентів-забруднювачів сажі її відпаленням за температури близько  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , що дає змогу практично повністю позбутися аморфного вуглецю.

По-друге, температура інтенсивного вигорання одностінних вуглецевих нанотрубок на повітрі чи в кисні не є якоюсь характеристичною константою. У цьому конкретному випадку вона виявилася вищою для нанотрубок, сформованих у присутності каталізатора  $\text{CaC}_2$  з  $\text{Ni}$  стосовно нанотрубок, сформованих під впливом каталізатора  $\text{YNi}_2$ . Ще вищою вона виявилася для попередньо очищених нанотрубок. Процедура очищення передбачала: прогрівання матеріалу-сирцю у потоці повітря інтенсивністю  $70 \text{ см}^3/\text{хв}$  за температури  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом двох годин, розмочування залишку в соляній кислоті упродовж доби, центрифугування, триразове промивання осаду деіонізованою водою, ультразвукове диспергування і послідовне фільтрування під вакуумом за допомогою поруватих мембран з діаметром пор  $1$  і  $0,2 \text{ мкм}$

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

відповідно. Ступінь очищення матеріалу демонструє знімок, зроблений за допомогою сканувального електронного мікроскопа, наведений на рис. 9.26, а, а його термогравіметричну діаграму – дані рис. 9.26, б.

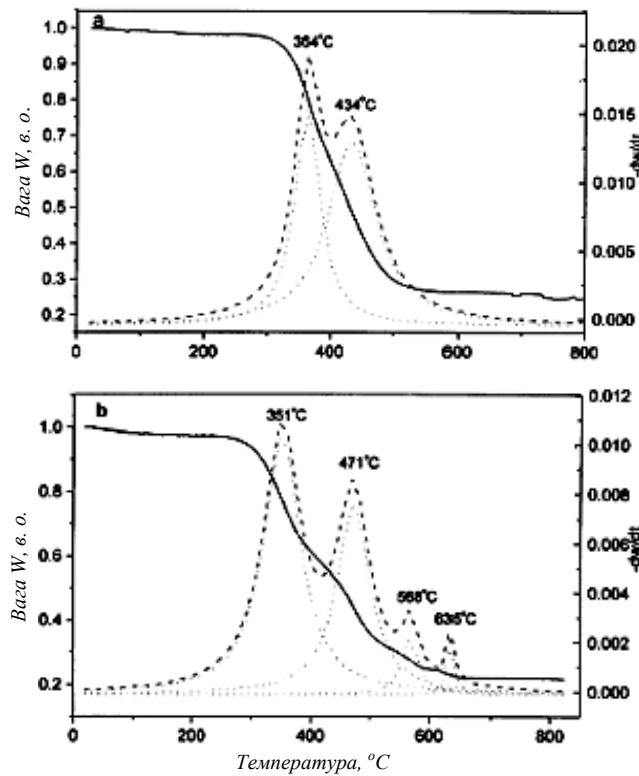


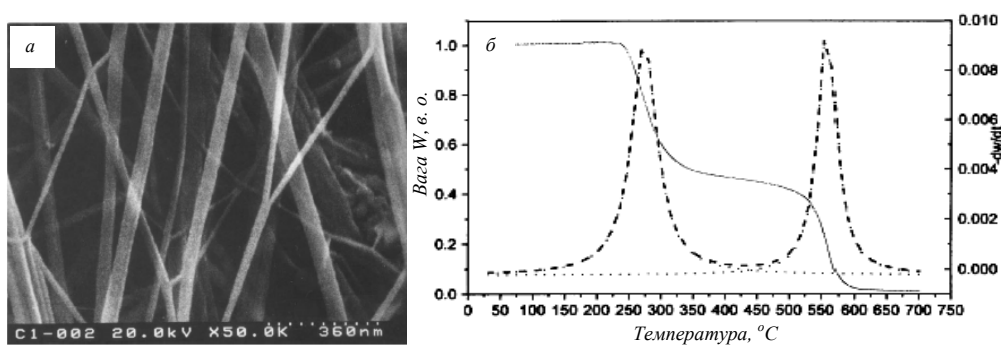
Рис. 9.25. Криві термогравіметричного аналізу матеріалу-сирцю, вирощеного електродуговим методом з використанням як каталізатора росту  $YNi_2$  (а) і суміші  $CaC_2$  з  $Ni$  (б). Суцільні лінії – інтегральні, штрихові – диференціальні залежності, точкові лінії – підгонка кривими Лоренца диференціальних залежностей. (Згідно з Shi Z., Lian Y., Zhou X. et al. *Solid State Communs*, **112** (1999) 35)

Як бачимо з рис. 9.26, б, термогравіметричний аналіз очищених одностінних вуглецевих нанотрубок на мікропоруватій мембрані з політетрафторетилену чітко фіксує дві сходинки на кривій залежності втрати маси від температури. Перший, низькотемпературний, пік швидкості втрати маси відповідає вигоранню матеріалу самої мембрани, другий, високотемпературний – вигоранню одностінних вуглецевих нанотрубок. Його положення на температурній шкалі відповідає температурі, значно вищій за аналогічну для вихідного матеріалу-сирцю. Оскільки в очищеному матеріалі зберігаються

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

насамперед найдосконаліші структури, то звідси можна зробити висновок, що чим досконалішою є нанотрубка, тим стійкішою вона є до окиснення під час нагрівання.

Зазначимо, що придатними для розв'язання задачі окиснення вуглевмісних композитів можуть бути і рідкі окиснювачі, які в деяких аспектах виявляються зручнішими, ніж газоподібні, наприклад, концентровані кислоти. Оброблення в кислоті вже попередньо окиснених матеріалів, що містять нанотрубки, може мати й іншу мету – розчинення наявних у таких матеріалах твердих оксидів.



*Рис. 9.26. а – зображення на сканувальному електронному мікроскопі очищених одностінних вуглецевих нанотрубок на мікропоруватій мембрані з політетрафторетилену; б – криві термогравіметричного аналізу очищених одностінних вуглецевих нанотрубок на мікропоруватій мембрані з політетрафторетилену (позначення на рис. 7.25)*

На різних стадіях оброблення відбувається не тільки очищення нанотрубок, але й певні пошкодження їхньої структури. Більшість дефектів, які виникають на цих стадіях, можуть бути заліковані або видалені за допомогою високотемпературного відпалу у вакуумі за температур, вищих, ніж 1000 °C.

Узагальнюючи, можна зазначити, що основними технологічними прийомами, які нині використовуються для очищення і розділення вуглецевих нанотрубок, є розмочування вихідних матеріалів у придатних поверхнево-активних рідких розчинниках, ультразвукове диспергування колоїдних розчинів, фільтрування і центрифугування приготованих суспензій, їхня хроматографія, окисдування на повітрі чи в кисневій атмосфері, оброблення у кислотах і високо-температурний відпал у вакуумі.



### 9.4. ОДЕРЖАННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПЛІВОК

Алмазоподібні вуглецеві плівки (АВП) володіють унікальними властивостями, такими як :

- підвищені радіаційна і температурна стійкість;
- висока твердість (до 100 ГПа);
- низькі знос і коефіцієнт тертя;
- високий питомий опір;
- хімічна інертність і корозійна стійкість;
- великий коефіцієнт теплопровідності;
- біосумісність;
- можливість керувати в широких межах шириною забороненої зони і оптичними властивостями.

Це дозволяє створювати новий клас напівпровідникових приладів, у тому числі, і фотоприймачів.

Алмазоподібні вуглецеві плівки можуть бути отримані всіма відомими методами вакуумного осадження, при цьому властивості залежать від методу і умов осадження.

Для всіх методів існують загальні умови, що дозволяють конденсувати переважно алмазну фазу вуглецю. До цих умов відносяться:

- створення високого ступеня нерівноважності середовища;
- присутність в газовій фазі вуглецю та значної кількості атомарного водню.

У робочу суміш включають гази, які містять вуглець:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  та інші, в межах 0,1-15% об і водень в межах - від 10 до 99 об.%. Для прискорення процесу зростання АВП іноді додають кисень до 0,5 об.%.

Важливу роль при утворенні алмазних зв'язків відіграє аргон, частка якого може знаходитися в межах 0,180 об.%. Для здійснення легування бором або азотом в робочий газ включають  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$  та ін. в кількості  $10^{-3}$ -0,25 об.%. Матеріалами підкладки можуть служити кварц, скло,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , GaAs, Ge, Si, Mo, Ti, Mb, Ni NaCl, KCl, LiF, нержавіюча сталь та ін. При осадженні використовується температура підкладки в межах від 300 до 1573 К.

## **Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур**

---

Джерело вуглецю повинен забезпечувати потік атомів або іонів вуглецю з щільністю струму на підкладці до  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ . У потоці атомів або іонів вуглецю повинні бути відсутніми незруйновані вуглецеві частинки, а енергія частинок не повинна перевищувати 100 eV.

Найбільш добре розробленими і поширеними методами отримання АВП є метод плазмохімічного осадження.

Зробимо дослідження властивості плівок і технології їх отриманих даним методом, і покажемо доцільність їх застосування при створенні радіаційно стійких фотоелектричних перетворювачів.

### **9.4.1. ВИСОКОЧАСТОТНЕ І НАДВИСОКОЧАСТОТНЕ ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК**

Найбільш поширеним і добре зарекомендували себе методом отримання АВП є плазмохімічне осадження плівок (ПХО). Достоїнствами високочастотних та надвисокочастотних (НВЧ) – джерел розряду є безелектродний тип розряду, широкий діапазон тисків (від  $10^{-2}$  до  $6,65 \cdot 10^3 \text{ Па}$ ), при яких можливе його стійке горіння, широкий діапазон потужностей (від десятків Вт до декількох кВт), використовуваних в стаціонарному режимі.

Відсутність електродів в активній зоні, з одного боку, дозволяє отримувати чисті алмазні шари, а з іншого - дає можливість вводити в реагуючу суміш будь легуючі добавки. Для отримання плазми використовують електричні розряди на постійному струмі, на високій частоті (ВЧ) 13,56-40 МГц, НВЧ і електрон - циклотронний розряд.

Висока електронна температура, що генерується у плазмі, і можливість її регулювання дозволяють управляти ступенем збудження нейтральною і іонної компонентами плазми і, в кінцевому підсумку, управляти проходженням плазмохімічною реакцією на поверхні підкладки.

Плівка формується на підкладці в результаті ланцюжка реакцій, що протікають за участю радикалів, збуджених атомів, а в деяких випадках і іонів, які утворюються в плазмі НВЧ - розряду.

Якість плівки і швидкість її утворення визначаються складом газової суміші, тиску, температури підкладки, напругою зміщення,

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

однорідністю і інтенсивністю потоку зазначених хімічно активних частинок на поверхні підкладки. Швидкість росту може змінюватися від 1 до 5 мкм/г. При цьому структура одержуваних плівок - аморфна.

Загальною характеристикою НВЧ плазмохімічного методу отримання плівок є параметри іонного потоку, направленного на плівку в момент її осадження. У результаті впливу іонів на плівку в місці удару досягається висока локальна температура і тиск (при енергії іонів 10 еВ температура досягає  $\sim 1,2 \cdot 10^5 \text{K}$ , тиск 12 ГПа), що стимулює формування тетраедричних вуглецевих зв'язків.

Величина енергії частинок в момент осадження важлива також і у зв'язку з тим, що вони розпорошують атоми можливих домішок, а також атоми вуглецю, яки не мають сильних зв'язків.

У результаті чистота та якість плівок поліпшуються. Більше того, висока енергія частинок в момент осадження збільшує адгезію плівки до підкладки. Однак енергія частинок не повинна бути і занадто високою. Інакше вони розрушують структуру вже існуючих шарів, що веде до погіршення їх алмазних властивостей.

Оптимальна енергія іонів вуглецю для отримання високого співвідношення міжвуглецевих зв'язків, координуваних у вигляді тетраедра, до тригонального координуваних зв'язків у структурі плівки, знаходиться в області від 50 до 100 еВ.

Фізичні властивості АВП плівок залежать від концентрації вуглецевих атомів в  $sp^2$  і  $sp^3$  електронних конфігураціях, ступеня гідрогенізації плівки, розміру та кількості  $sp^2$ -орієнтованих атомів вуглецю в плівці.

При осадженні плівки з ВЧ плазми, напруга зсуву і склад газової суміші мають найбільший вплив на властивості плівки.

Аналіз спектрів плівок показав, що при збільшенні потужності розряду збільшується число і розміри графітних кристалітів в плівковій структурі. Зі збільшенням концентрації метану в робочій суміші відбуваються ті ж ефекти.

При низьких напругах зміщення (нижче -100 В) були отримані м'які полімерні плівки з високим ступенем гідрогенізації. При збільшенні напруги зсуву до -300 В відбуваються процеси де гідрогенізації, жорсткість плівок досягає 6 ГПа при концентрації

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

метану 20% і збільшується до  $\approx 16$  ГПа при подальшому збільшенні концентрації метану.

Газова суміш слабше діє на профіль плівки. Склад газової суміші, в основному, впливає на кількість атомів вуглецю в  $sp^3$ -електронних конфігураціях в плівці.

На процес формування плівки великий вплив робить швидкість осадження. Осадження вуглецевої плівки з багатих вуглецем сумішей з високою швидкістю призводить до інтенсивного утворення графітної фази в АВП. Алмазна фаза в плівці утворюється в більш жорстких умовах (високі температура і вакуум) при набагато більш низьких швидкостях росту.

Деякі результати досліджень електрофізичних характеристик, виконаних для плівок, отриманих методом плазмохімічного осадження, є наступними.

При зміні умов осадження отримані плівки досить сильно розрізняються електрофізичними властивостями. Атомна структура низькотемпературних плівок сильно залежить від умов вуглецевого осадження та негативної напруги автозміщення на підкладці. Ця напруга контролює кінетичну енергію атомів вуглецю, яка є найбільш критичним параметром. При низькій потужності розпилення АВП містять структурні одиниці з пакетом оновлень 1 і 2 гібридизації і переважає ланцюгова модифікація. При середній потужності розпилення (250-450 Вт) АВП містять структуру карбиду, графіту і структури типу алмаза. При потужності 650 Вт плівки містять структурні одиниці з  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридизації.

Стаціонарна фотопровідність спостерігається для плівок, отриманих при низьких напругах автозміщення, в спектральному діапазоні 1300-480 нм.

При цьому спостерігаються такі тенденції:

- фотоелектрична чутливість зменшується зі збільшенням вмісту метану в суміші (найбільшою чутливістю володіють зразки, отримані при 30 об%  $CH_4$ .);
- при додаванні азоту відбувається збільшення фотоелектричної чутливості плівок.

Крива фотоструму спектральної залежності має два інтенсивні піка: при  $\lambda = 1\ 250$  нм ( $E = 0,99$  еВ) і при  $\lambda = 540$  нм ( $E = 2,3$  еВ).

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

При стимулюванні процесу осадження в плазмі проявляється ряд параметрів, які впливають на швидкість осадження плівки, її склад, щільність, показник заломлення, коефіцієнт поглинання, рівномірність плівки, внутрішнє напруження і твердість.

Крім складу газової суміші, її витрати, тиску, геометрії реактора, на зміну властивостей плівок впливає також: ВЧ-потужність генератора, напруга, частота, геометрія електродів і відстань між ними.

Одним з істотних параметрів процесу плазмохімічного осадження АВП плівок є швидкість потоку газової суміші. При попаданні молекул газу в зону горіння розряду їх дисоціація відбувається не миттєво. Тому швидкість утворення активних частинок відбувається поступово.

Незважаючи на переваги плазмохімічних методів отримання алмазоподібних вуглецевих плівок, таких як простота обладнання, відпрацьованість технології отримання, відсутність високих температур, їм притаманне ряд істотних недоліків, обумовлених особливостями фізико-хімічних процесів. До них відносяться:

- малі швидкості росту;
- наявність джерел, що забруднюють зростаючу плівку;
- наявність домішок, які істотно погіршують властивості синтезованих плівок і, як наслідок, звуження областей застосування даних плівок.

У зв'язку з цим в останні роки інтенсивно ведуться науково-дослідні роботи по створенню альтернативних технологій синтезу алмазних і алмазоподібних плівок, що дозволяють уникнути цих недоліків. Серед таких технологій найбільш перспективними є методи синтезу з імпульсних потоків плазми і, зокрема, метод лазерного осадження, в якому потік речовини, що осаджується, формується у вакуумі при випаровуванні мішені потужними ( $10^9$ - $10^{10}$  Вт / см<sup>2</sup>) наносекундними імпульсами.

Різноманіття технологій отримання АВП плівок поряд з можливістю керування властивостями плівок під час технологічного циклу дозволяють прогнозувати застосування АВП в промислових масштабах.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Основні напрямки застосування алмазоподібних вуглецевих плівок і аналіз відомих фізико-технологічних напрямів у цій області розглянуті в вітчизняних та закордонних роботах.

До проблем, що гальмує розвиток алмазних технологій в галузі електроніки, відносяться:

- складність отримання гарної адгезії плівок рівномірної товщини;

- шорсткість поверхні плівок;

- необхідність зменшення кількості дефектів і домішок, а також створення високопродуктивних процесів синтезу плівок, що дозволяють отримувати плівки з задовільною вартістю і хорошою відтворюваністю властивостей ,

У порядку застосування АВП плівок для мікроелектроніки, окремо, в технології перетворювачів для енергетичних і сенсорних систем, необхідно вирішити наступні завдання:

1. Визначити технологічні чинники, за допомогою яких найбільш легко управляти функціональними властивостями плівок в процесі осадження.

2. Встановити технологічні режими і методи легування, зокрема, азотом, що дозволяють отримувати плівки з напівпровідниковими властивостями, а також іншими конкретно заданими характеристиками, виходячи з області застосування.

Для ефективного використання алмазоподібних вуглецевих плівок у створенні перетворювачів для фотоелектричних і сенсорних систем необхідно вирішити конкретні технологічні проблеми отримання АВП:

- поліпшення адгезії між плівкою і підкладкою;

- отримання плівок, що володіють хорошими механічними і зносостійкими якостями, стійкими до хімічних впливів, радіації;

- синтез структур на основі АВП з відтворюваними і конкретно заданими характеристиками.

Для завдання технологічних параметрів і керування властивостями АВП потрібне комплексне дослідження залежності структури, фазового складу та електрофізичних властивостей АВП від параметрів синтезу.

### 9.4.2. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК

Дослідження оптичного поглинання і віддзеркалення, катодної люмінесценції дозволяють отримати інформацію про таких основних оптичних параметрах цих матеріалів, як коефіцієнти поглинання, відображення, заломлення, ширині забороненої зони, випромінювальних і не випромінювальних оптичних переходах.

Оптичні властивості АВП досліджувалися методами оптичного поглинання і віддзеркалення. Вимірювалися спектри пропускання і віддзеркалення плівок в діапазоні довжин хвиль 200-800 нм. Для цього використовувався спектрофотометр "SPECORD UF VIS".

Спектри відображення знімалися з використанням стандартної дзеркальної приставки, кут падіння світла на зразок становив  $20^\circ$ . Вимірювання коефіцієнта заломлення плівок виконувалося на еліпсометрі ЛЕФ-3М шляхом визначення поляризаційних кутів, похибка вимірювання яких не перевищувала трьох хвилин.

Показник заломлення  $n$  цих плівок майже лінійно залежить від напруги розряду. Варіюючи напругу ВЧ- розряду, можна отримувати аморфні плівки з показником заломлення, що змінюються в межах від 1,5 до 2.

При збільшенні концентрації метану в суміші і зменшенні ВЧ-напруги відбувається зростання плівок, що мають мале значення  $n$ . У той же час при напрузі ВЧ-розряду - 300В і надлишку водню в газовому середовищі відбувається зростання плівок з показником заломлення  $n \approx 2$ . Оптична ширина забороненої зони плівки з  $n \approx 1,6$  становить приблизно 3,3 еВ.

Таким чином, при малих напругах зміщення до -300В формуються м'які АВП з відносно великою шириною забороненої зони ( $E_g > 3$  еВ). При збільшенні напруги ВЧ-розряду формуються плівки з великим вмістом вуглецевих зв'язків, і даний тип плівок відносять до алмазоподібних плівок з вмістом водню до 20 об. %. Оптична ширина забороненої зони при цьому не перевищує 2,0 еВ.

Вплив азоту на оптичні характеристики досліджуваних плівок показав, що при введенні азоту в газову суміш залежності мають точку екстремуму. При невеликому вмісті азоту в газовій суміші (5-15

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

об.%). Зростання АВП супроводжується збільшенням вмісту  $sp_2$ -фази. Показник заломлення  $n$  збільшується від 1,95 до 2,2 для даного діапазону концентрації азоту, а величина оптичної щільності, отримана методом Тауц графіків із залежності  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  від енергії  $h\nu$ , зменшується від 3,2 до 1,9 еВ. Діапазон вмісту азоту 15-20об.% є критичним, оскільки при подальшому збільшенні азоту в газовій суміші до 45об.%, показник заломлення зменшується до значення  $n \approx 1,8$ , а ширина забороненої зони зростає до 4,0 еВ.

При концентрації азоту в газовій суміші 15-20 об. % відбувається фазоструктурна перебудова плівки з формуванням  $sp_3$ -вуглецевих координаційних зв'язків, які сприяють утворенню алмазоподібних включень.

### 9.4.3. ЕЛЕКТРИЧНІ ПАРАМЕТРИ АЛМАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК

Дослідження показали, що високогідрогенізовані плівки з 30-10 об.% вмістом водню, мають невелику кількість не компенсованих зв'язків і є найбільш структурно орієнтованими. Такі плівки можуть бути отримані при низькій напрузі зміщення ( $U < -300$  В) з газової суміші з 20-40об.% вмістом метану. Це впорядкування проявляється у низькій електричній провідності, при низькій (2,5-3,5) діелектричній проникності та стаціонарної фотопровідності в спектральному діапазоні 1300-480 нм.

При збільшенні концентрації метану в газової суміші до 70-80об.%, також, як і при збільшенні потужності ВЧ- розряду, відбувається розпушення плівковою структури. Перенесення носіїв заряду в плівці здійснюється «стрибковим механізмом» і стає інтенсивніше при збільшенні температури.

Плівки, створені при напрузі зсуву -300В, мали низку провідність  $\sigma = 10^{-10}$ - $10^{-11}$  (Ом·м)<sup>-1</sup>. Крім того, було встановлено, що при 30об.% вмісту метану в газовій суміші спостерігається зменшення енергії активації провідності зі збільшенням величини напруги зсуву.



## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Для плівок, синтезованих при 50об.% змісті  $\text{CH}_4$ , отримується протилежний результат: зі збільшенням напруги зміщення енергія активації зростає.

Вивчення електрофізичних властивостей АВП плівок показало велику різноманітність властивостей в залежності від умов осадження. Присутність азоту в газовому середовищі веде до зміни провідності АВП.

Різнманіття технологій отримання АВП поряд з можливістю керування властивостями плівок під час технологічного циклу дозволяють прогнозувати застосування АВП в промислових масштабах.

### 9.5. Особливості одержання графену

Приблизно з 2004 р. почалося докладне вивчення плоских двомірних мереж з вуглецевих атомів, які відразу привернули увагу дослідників з причини своїх атрактивностей, насамперед електронних властивостей; можливості балістичного транспорту та квантовий ефект Хола. Графен проявляє нові або доповнюють УНТ-властивості. Привертає увагу і те, що провідність графена здійснюється Амбіполярна носіями, його висока рухливість носіїв дорівнює  $2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  при щільності дефектів  $\sim 1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ . Ця рухливість в більш ніж тонкому квантовому колодязі InSb і практично незалежна від температури.

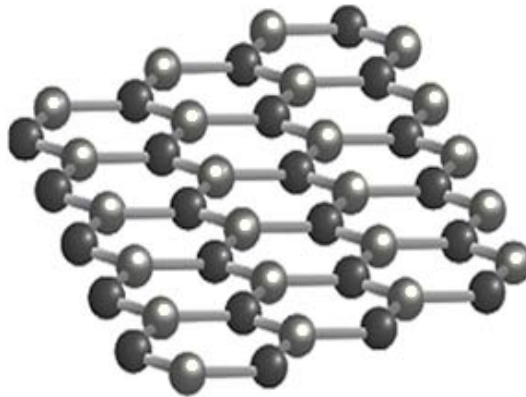
До 2004 року двомірні кристали, включно і вуглецеві, вважалися нестійкими, але тоді група фізиків Манчестерського

університету (на чолі з А. Геїмом і К. Новоселовим) зробили революцію, показуючи стабільність графена та інших сильно пов'язаних двомірних кристалів. Графен - це планарний двомірний лист з вуглецевих атомів, пов'язаних в алотропной формі графіту (тобто «монокристалічного» моношару з  $sp^2$ -вуглецевих атомів, з'єднаних в гексагональної плоскою мережі (рис. 9.30). При  $sp^2$ -гібридизації атомні орбіти валентно-з'єднуються двох атомів в ковалентного зв'язку електронних пар мають осі в одній площині, але зміщені на  $120^\circ$  одна від одної. Ця структура нагадує дротяну

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

мережу клітини (для птахів, наприклад) з шестикутними осередками, проте їх осередки мають нанорозміри. Ковалентні зв'язки між двома суміжними атомами в вузлах мережі мають довжину близько 0,142 нм.



*Рис. 9.30. Графен у вигляді гексагональної плоскої мережі*

Графен для фізиків - це один з основних структурних елементів вуглецевих матеріалів майбутнього (в тому числі і його модифікації: нанотрубки і фулерени). Для хіміків графен - це дуже велика вуглецева ароматична полімолекула.

П'ятикутна і семикутна осередку з вуглецевих атомів розглядаються як дефекти графенового листа. З ними реалізується конусна, сідловина або сферична форми графена, переходячи в просторово-зігнуті структурні форми - нанотрубки або фулерени. Висока рухливість струмових носіїв при кімнатній температурі є необхідною умовою для швидкого перемикання або для високої робочої частоти графенових електронних приладів.

Експериментально вимірювані рухливості носіїв вище в десятки разів, ніж рухливість струмових носіїв у конвенціональному кремнії. Унаслідок незалежності рухливості носіїв в діапазоні температур між 10 і 100 К зроблений висновок, що переважаючий механізм електричного опору графена (і в вуглецевих трубках) - це розсіювання струмових носіїв на дефектах двомірної кристалічної решітки. Симетрія виміряних величин показує, що електрони і дірки

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

мають приблизно одну і ту ж рухливість. Легування практично не впливає на рухливість носіїв в графені. Деякі газові спеції (включення, адатома) є акцепторами, інші - є донорами, а початкова нелегована структура відновлюється при плавному нагріванні "Третірували" цими газами графена у вакуумі.

На рис. 9.31 - хіральний вектор (chirality vector) графена  $C = na_1 + ma_2$ , де  $a_1$  і  $a_2$  є поодинокими векторами двох суміжних шестоугольників з гексагональної решітки. На прикладі (рис. 9.31)  $C = 5a_1 + 2a_2$  і якщо виріжемо графенову стрічку в цьому напрямку, вона буде такою ж, як у графенової стрічки. Буде не складно помітити, що якщо  $n-m \neq 3i$ , де  $i$  є цілим числом, то хіральний вектор не перетинає жодної точки Фермі на зонній діаграмі на рис. 9.32 і тому властивості графена або трубки з цим хіральною вектором схожі на напівпровідник, у той час як у випадках  $m = n$  або  $n-m = 3i$  властивості графенової стрічки не є металевими.

Зонна діаграма і шестикутна форма перших Бріллюєнової зони показані на зонній діаграмі рис. 9.32. Валентна зона і зона провідності  $\pi^*$  з'єднуються в шести точках, що лежать на рівні Фермі («Фермі-точок»). У більшості напрямків  $k$ -простору, наприклад,  $\Gamma$ -K і п'яти інших напрямків, електрони вільно можуть переходити від валентної зони в зону провідності і графен має поведінку металу, в той час як в напрямку  $\Gamma$ -M валентні електрони є дистанційовані від своїх проводять станів забороненої зони, аналогічно напівпровідника.

Існують стрічки з металопоподібними властивостями («крісельна») або стрічки з напівпровідниковими властивостями («зигзаг»), залежно від їх хіральності. На рис. 9.33 показані ці дві основні можливості для мікроструктурування графенової стрічки.

Щоб пояснити поведінку графена в магнітному полі і насамперед спостережуваний аномальний квантовий ефект Холла, доводиться допустити, що носії є ферміонами Дірака.

Пізніше експериментальним чином (наприклад, через чутливу фотоемісійну спектроскопію) було показано, що між струмовими носіями в графені маються Діракові ферміони - тобто релятивістські квазічастинки без маси, існуючі разом з квазічастинками з кінцевою масою і індукованими дефектами

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

локалізованих частинок. Перелітають через графен, подібно фотонам зі швидкістю світла, розглянута група електронів володіє лінійної дисперсійної залежністю від енергії і підпорядковується рівнянню Дірака (для зв'язку електронів і позитронів).

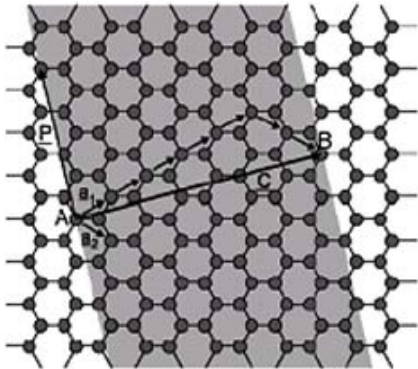


Рис. 3.31. Хіральный вектор і перша зона вектора  $C = 5a_1 + 2a_2$  графена

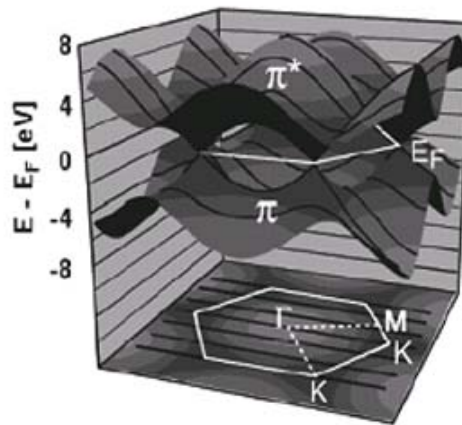
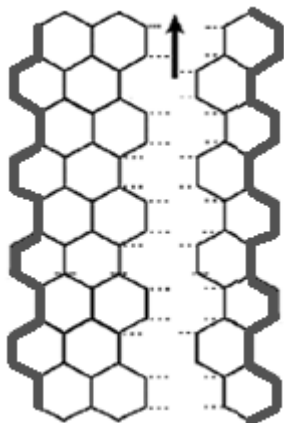
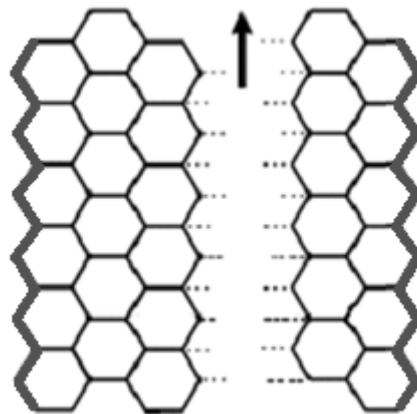


Рис. 3.32. Зонна діаграма Бриллюена для графена; позначені валентна зона  $\pi$  і зона провідності  $\pi^*$



а



б

Рис. 9.33. Графенова стрічка з краю (по довжині) з "кресельної" структурою – а і з «зигзаг»-структурою – б

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Маємо унікальну ситуацію - заряджені частинки з нульовою масою і своїм спектром, замість одержуваного з рівняння Шредінгера спектра. Тут він схожий на описуване рівняння Дірака. Це є наслідком графеновою кристалічної структури, яка складається з двох однакових подрешеток, розміщених одна в іншій. Квантово-механічні стрибки між підгратці призводять до формування двох енергетичних зон і їх перетинання недалеко від меж зони Бріллюена утворює конічний енергетичний спектр замість параболічності зон в металах. З зонної структури графена, показаної на рис. 9.32, видно, що близько до точок перетинання  $K$  і  $K'$  електронна енергія лінійно залежить від хвильового вектора і це обумовлює поведінку електронів в металлоподібних стрічках і стійкі процеси транспорту струмових носіїв.

Особливість транспорту цих токоносителей в тому, що близько до нульової енергії токопереносних вільних станів в зоні провідності є електрони. Якщо валентна зона незаповнена, то при негативній енергії незаповнені електронні стани мають поведінку квазічастинок – тобто дірок, які в твердому тілі є проявами, еквівалентними позитронно у фізиці стрибків елементарних частинок. І якщо зазвичай електрони і дірки у фізиці твердого тіла описуються різними рівняннями Шредінгера, які не є пов'язаними (внаслідок правила підсумовування Зайтца (Seitz) і мають різні ефективні маси, то в графені електрони і дірки є пов'язаними, подібно зарядно-сполученої симетрії в квантової електродинаміки .

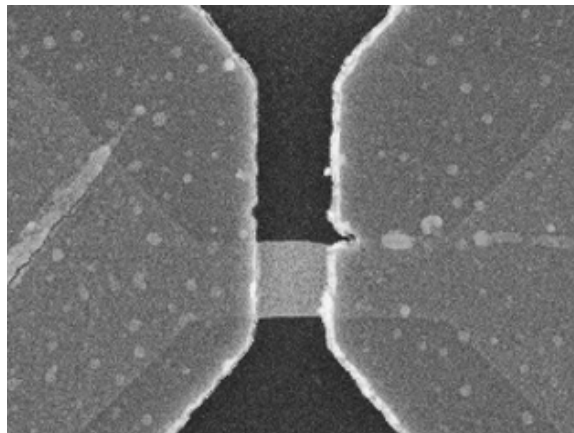
При квантово-динамічному розгляді вводиться релятивістський псевдоспін, який є індексом підгратки, а не реальним електронним спіном. Тоді вектор хіральності (або chirality) може розглядатися і як проекція псевдоспіна на напрям руху, яке є позитивним чи негативним для електронів чи дірок, відповідно.

На двох вуглецевих шарах в точках  $K$  і  $K'$  (рис. 9.34) замість двох конічних зон на одношаровому графені теорія стверджує наявність двох параболічних зон без забороненої зони між ними (тобто торкаються або трохи прикриваючих один одного). Тому двошаровий графен (або двошаровою УНТ) може розглядатися як напівпровідник без забороненої зони. Хіральність (у сенсі - значна залежність

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

властивостей токоносіїв від напрямку їх розповсюдження в графенових шарі) ще існує, але є більш слабо вираженою.



*Рис. 9.34. Графенова стрічка, використовувана як канал в польовому транзисторі з нижнім затвором (роль затвора виконує підкладка)*

Тунелювання є основним властивістю квантових систем, пов'язаним з принципом Гейзенберга для нерозрізненості частинок. Для напівпровідників ймовірність тунельного проходження через потенційний бар'єр зменшується експоненціально зі збільшенням його висоти і ширини. Крім того, енергія електрона повинна збігтися з одним рівнем дірки з іншого боку бар'єру.

Це використовується в резонансно-тунельних приладах.

Відмінністю графена в цьому випадку є те, що ймовірність тунельного проходження (тієї частини електронів, які володіють поведінкою ферміонів без ефективної маси при перетинанні точок Фермі хірального вектора) існує для одиниць, незалежно від ширини і висоти бар'єру. Це називають парадоксом Клейна.

Однаковість хвильових функцій електрона і позитрона з двох сторін бар'єру веде до більшої ймовірності тунелювання, що і було передбачено Клейном. Але принцип невизначеності має місце і тут - у квантовій механіці можна виміряти точно або позицію електрона, або його швидкість, але не можна виміряти обидві величини одночасно.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

У релятивістської квантової електродинаміки не можна виміряти навіть позицію електрона досить точно, тому що якщо спробуємо зробити це, то створюється електронно-позитронна пара з вакууму і неможливо буде відрізнити оригінальний електрон від цих новостворених електронів.

Таким чином, графен створив можливість для експериментів з цим явищем, в той час як раніше парадокс Клейна вимагав екзотичних умов, таких як удари надважких ядер або випаровування чорних дір.

Парадокс Клейна означає, що в польовому транзисторі з металопоподібними графеновою стрічкою в якості каналу, проходження через цей канал ферміонів не може зупинити за допомогою якогось дуже великого напруження затвора. Але такі металопоподібні стрічки (або металопоподібні нанотрубки) є дуже підходящими для з'єднання.

У двошаровому графені, навіть у стрічці з квазіметалічних хиральністю проникнення нормально надходять електронів (тобто балістичне проходження) буде управлятися потенціалом затвора, але магічні кути будуть проявлятися з імовірністю проходження рівною одиниці, що слід мати на увазі при конструюванні приладів. Тунельні аномалії в системах з одно- і двошаровим графеном є суттєвими в транспорті при низькій концентрації носіїв.

Важливо: дослідити також і роль Андерсенових локалізацій (дефекти решт стрічки), які ймовірно ігноруються у розглянутій групі носіїв (ферміонів); пояснити мінімальну провідність графена (і для двох типів шарів вона вимірюється як  $\approx e^2 / h$ ).

Незалежно від потреби додаткових теоретичних знань про графені і наноелектроніці, яка буде будуватися на його основі, вони мають величезний потенціал. Це нині вони відносяться до гібридної наноелектроніці, в якій використовують графенові наноленточки з різною конфігурацією або графен з квантовими точками, розташованими на його поверхні. Велика рухливість дозволяє балістичне проходження струмових носіїв через прилад. Вже відомо, що такі структури можуть досить легко виконуватися за допомогою літографічних методів останнього покоління (що базуються на електронній, іонній і зондовій літографії).

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

Ключове завдання для технологів - це створення CMOS сумісного процесу (температури отримання графена 1200-1400 ° C не є сумісними со CMOS-процесами), надійного контролю бічних кінців і геометричних розмірів нанострічках із графена, а також виконання пасивації інтерфейсів. Заборонена зона наноленточек залежить і від ширини стрічки, тому важливий контроль геометричних розмірів.

Стан бічних кінців впливає на його електронні властивості . На відміну від УНТ графенові планарні структури будуть схильні до великого взаємодії з підкладкою, на яку графен завдано, показуючи чутливість до зарядам, вбудованим в ізоляторі . Розробка технології нанесення діелектрика з високою діелектричної проникністю на графен тільки починається .

Звичайно, багато в чому графенову технологія пристроїв і технологія приладів з УНТ взаємно доповнюються і одночасно розвиваються.

Важливим є розробка низькотемпературної технології отримання графена. Зараз поки графенові плівки вирощують з сублімує кремнію, отриманого з кремнієвого карбїду, або за допомогою хімічного вакуумного відкладення на нікелевої підкладці , таким чином утворюються близько 20 шарів товщини одночасно. Шляхом фізичного трансферу маленьких шматочків моноплівкі графена наносилися на ізоляційні підкладки. Зазвичай це поверхню SiO<sub>2</sub>, але цей процес досить складний і не технологічний.

Положення графенових стрічок дуже різноманітні і є-ються тільки початком. В області каналу польового транзистора можна вбудувати графен (рис. 9.34), що пояснює високу рухливість носіїв і гладкі і бездефектні верхню і нижню поверхні каналу (транзистор - балістичних).

Міжнародний колектив вчених Університету в Алберт, Канада (University of Alberta) і Національної Лабораторії Хефей, Китай (Hefei National Laboratory) встиг створити програмований графеновий логічний масив на основі квантових точок. Пам'ять підходить як для створення комп'ютерної пам'яті з довільним доступом, так і для логічних ланцюгів майбутніх комп'ютерів.



## **Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур**

---

При подачі зовнішнього напруги масив з пересічних нанострічках може працювати як матриця пам'яті, так як наявність або відсутність квантової точки в місцях перетинання стрічок відповідає логічно «0» або «1».

Дослідники відзначають, що час доступу до окремої графінової комірки пам'яті буде менше, ніж у стандартних CMOS-чіпах. Графеновий аналог споживає менше енергії.

Інша багатообіцяюча область застосування графена - це спін-транспортуючі пристрої. Через малу зв'язку між спіном і траєкторією носіїв спінова поляризація зберігається на субмікронних і навіть мікронних відстанях, що дозволяє спостерігати спінову інжекцію і контроль спінових станів. Є повідомлення про індукуванні надпровідності в графені і створенні надпровідного польового транзистора (FET) від здвоєних свепхпроводящего і графенового шарів.

Газові сенсори із графена вже виробляються. Принцип дії таких сенсорів ґрунтується на тому, що різні гази генерують електрони або дірки в графені і міняють опір датчика.

### **ПІДСУМКИ**

#### **Необхідно зрозуміти:**

1. Причини і послідовність багатостадійного процесу технології отримання фулеренів і вуглецевих нанотрубок.
2. Роль і місце у технології отримання фулеренів процесів взаємодії між молекулами вуглецю у продуктах конденсації його пари та процесів розчинення фулеренів в органічних розчинниках і їх екстракції з розчину.
3. Суть рідинної хроматографії та засади її використання в технології виділення різних фракцій фулеренів з фулеренових екстрактів.
4. Основні технологічні чинники та їх роль у формуванні вуглецевих нанотрубок шляхом розпорошення графіту електричною дугою і лазерним випромінюванням, а також каталітичним розкладом вуглеводнів.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

5. Суть явища каталізу і його роль у розвитку технології отримання вуглецевих нанотрубок із заданими характеристиками.
6. Фізичні засади технологічних підходів для очищення і розділення вуглецевих нанотрубок.

7. Алмазні плівки

8. Графен

### Треба вміти:

1. Аналізувати сильні і слабкі сторони електродугових і лазерних методів вирощування фулеренів і вуглецевих нанотрубок шляхом розпорошення графіту.
2. Аналізувати сильні і слабкі сторони технології вирощування фулеренів і вуглецевих нанотрубок шляхом каталітичного розкладу вуглеводнів.
3. Аргументувати застосування каталізаторів для формування фулеренів і вуглецевих нанотрубок і пропонувати конкретні матеріали для їх використання як каталізаторів.
4. Пропонувати і обґрунтовувати різні технологічні підходи для екстрагування фулеренів і вуглецевих нанотрубок з вуглецевих композитів.
5. Аналізувати процес рідинної хроматографії і особливості його застосування для розділення на фракції фулеренів і вуглецевих нанотрубок.
6. Пропонувати і обґрунтовувати різні експериментальні методи контролю результатів технології вирощування фулеренів і вуглецевих нанотрубок.

7. Алмазні плівки

8. Графен

### Слід запам'ятати, що:

1. Для одержання фулеренів необхідно забезпечити: умови конденсації пари вуглецю, які ведуть до утворення каркасних структур вуглецевих молекул; можливість ефективної взаємодії між молекулами для збагачення продуктів конденсації пари стабільними фулеренами; ефективне виділення фулеренів з

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

продуктів конденсації; сепарування виділених фулеренів  $C_n$  на фракції з різними значеннями масового числа  $n$ .

2. Технологічний ланцюжок виготовлення фулеренів формують такі послідовні стадії: приготування за допомогою електродугового чи лазерного випаровування графіту в атмосфері інертного газу або спалюванням вуглеводнів вугільного конденсату, що містить фулерени; розчинення конденсату в неполярному розчиннику і витримання розчину протягом кількох годин при високій температурі; екстракцію фулеренів з вуглецевого конденсату; сепарування фулеренів на фракції за масовими числами.
3. Визначальну роль для створення технології одержання фулеренів відіграють ефекти розчинення фулеренів в органічних розчинниках та можливості екстракції фулеренів з розчину.
4. Методами вирощування вуглецевих нанотрубок, які здатні забезпечити можливість їхнього синтезу у макроскопічних кількостях, є розпорошення графіту в полум'ї електричної дуги, розпорошення графіту під впливом лазерного випромінювання та каталітичний розклад вуглеводнів.
5. Нанотрубки, які є продуктами термічного розкладу графіту, на відміну від фулеренів, не розчиняються в органічних розчинниках.
6. Основними технологічними прийомами, які використовуються для очищення і розділення вуглецевих нанотрубок, є розчинення вихідних матеріалів у поверхнево-активних розчинниках, ультразвукове диспергування колоїдних розчинів, фільтрування і центрифугування суспензій, їхня хроматографія, оксидування, оброблення у кислотах і високотемпературний відпал у вакуумі.

### 9. Алмазні плівки

### 10. Графен

#### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Охарактеризуйте основні технологічні проблеми отримання фулеренів.

2. Охарактеризуйте основні підходи, які застосовуються для вирішення технологічних проблем виготовлення фулеренів.

## Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур

---

3. Опишіть, які фізико-хімічні процеси лежать в основі технології масового виготовлення фулеренів.

4. Охарактеризуйте визначальні риси технології синтезу фулеренів електродуговим методом.

5. Охарактеризуйте визначальні риси технології синтезу фулеренів методом лазерного розпорошення графіту.

6. Охарактеризуйте визначальні риси технології синтезу фулеренів методом спалювання вуглеводнів.

7. Поясніть, яку роль у технології синтезу фулеренів відіграє можливість їх розчинення в органічних розчинниках

8. На чому ґрунтується можливість і як здійснюється екстракція фулеренів з вуглецевого конденсату?

9. Поясніть, яку роль у технології синтезу фулеренів відіграє можливість їх сепарування на фракції за масою.

10. На чому ґрунтується можливість і як здійснюється сепарування фулеренів на фракції за їх масовими числами?

11. Дайте коротку характеристику основних технологічних методів вирощування вуглецевих нанотрубок, сформулюйте чинники, які у різних методах сприяють збільшенню процентного виходу одностінних нанотрубок.

12. Охарактеризуйте основні технологічні проблеми отримання вуглецевих нанотрубок потрібних параметрів і технологічні засоби, які використовуються для їхнього вирішення.

13. Охарактеризуйте основні технологічні підходи, які застосовують для розділення та очищення вуглецевих нанотрубок та поясніть фізико-хімічні засади, на яких вони ґрунтуються.

14. Поясніть суть методики рідинної хроматографії та особливості її застосування для розділення вуглецевих нанотрубок на фракції.

15. Поясніть роль і можливий механізм високотемпературного оброблення вуглецевих нанотрубок в атмосфері кисню чи звичайного повітря під час їхнього очищення.

16. Алмазні плівки

17. Графен

## **Розділ 9 Технологічні методи одержання вуглецевих наноструктур**

---

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. – М.: Мир, 1985.
2. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника: Справочник. – К: Наукова думка, 1975.
3. Вакарчук І.О. Квантова механіка. – Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2004.
4. Гапоненко С.В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) // ФТП. – 1996. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 577–619.
5. Довгий Я. Фуллерени // Світ фізики. – 2000. – № 3. – С. 10–17.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т. 163. – № 9. – С. 33–60.
7. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401–438.
8. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191–1231.
9. Заячук Д.М. Низькорозмірні структури і надґратки. – Львів: В-во Національного університету “Львівська політехніка”, 2006.
10. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. – Львів: В-во Національного університету “Львівська політехніка”, 2009.
11. Квантовый эффект Холла // Под ред. Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир, 1986.
12. Квантовый эффект Холла // Под ред. Р. Пренджа. – М.: Мир, 1989.
13. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 331–342.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
15. Клитцинг К. фон. Квантовый эффект Холла // УФН. – 1986. – Т. 150. – Вып. 1. – С. 107–126.
16. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и  $C_{60}$  // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 343–358.
17. Кульбачинский В.А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. – М.: МГУ, 1998.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Квантовая механика. – М.: Наука, 1972.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976.

20. Лафлин Р.Б. Дробное квантование // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 3. – С. 292–303.
21. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. – 1998. – Т. 32. - № 4. – С. 385–410.
22. Силин А.П. Полупроводниковые сверхрешетки // УФН. – 1985. – Т. 147. – Вып. 3. – С. 485–521.
23. Смит Р. Полупроводники. – М.: Мир, 1982.
24. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 323–330.
25. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. – М.: Мир, 1989.
26. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. – М.: Наука, 1978.
27. Цуи Д. Соотношение беспорядка и взаимодействия в двумерном электронном газе, помещенном в сильное магнитное поле // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 3. – С. 292–303.
28. Шик А.Я. Сверхрешетки – периодические полупроводниковые структуры // ФТП. – 1974. – Т. 8, Вып. 10. – С. 1841–1864.
29. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем. – Санкт-Петербург: Наука, 2001.
30. Штермер Х. Дробный квантовый эффект Холла // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 3. – С. 304–319.
31. Campbell E. E. B., Rohmund F. Fullerene reactions // Rep. Prog. Phys. – 2000. – V. 63. – P.1061–1109.
32. Charlier J.-C. Defects in Carbon Nanotubes // Accounts of Chemical Research. – 2002. – V. 35. – P. 1063–1069.
33. Charlier J.-C., Blase X., Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes // Rev. Modern Phys. – 2007. – V. 79. – P. 677–732.
34. Geim A.K. Random walk to graphene // Rev. Modern Phys. – 2011. – V. 83. – P. 851–862.
35. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future // Physica B. – 2002. – V. 323. – P. 1-5.
36. Moriarty P. Nanostructured Materials // Rep. Prog. Phys. – 2001. – V. 64. – P. 297–381.
37. Novoselov K.S. Graphene: Materials in the Flatland // Rev. Modern Phys. – 2011. – V. 83. – P. 837–849.
38. Price P.J. Electron transport in polar heterolayers // Surf. Sci. – 1982. – V. 113. – P. 199–210.

39. Stangl J., Holy V., Bauer G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures // *Rev. Modern Phys.* – 2004. – V. 76. – P. 725–783.
40. Нанoeлектроника: монография в двух книгах. Кн. 1. Введение в нанoeлектронные технологии / Г.М. Младенов, В.М. Спивак, Е.Г. Колева, А.В. Богдан.–Киев-София: «Аверс», 2010.–332 с.;
41. Нанoeлектроника: монография в двух книгах. Кн. 2. Наноструктурированные материалы и функциональные устройства / Ю.И. Якименко, А.Н. Шмырева, Г.М. Младенов, В.М. Спивак, Е.Г. Колева, А.В. Богдан. Под общей редакцией Ю.И. Якименко.–Киев-София: «Аверс», 2011.–388 с.



А

Автоелектронна емісія 428

– , густина струму 429

Алмаз 169

Алотропія 169

Б

Бакмінстерфулерен 182

Бозе-конденсація 349

В

Вольт-амперна характеристика

– надґратки 392

– тунельного переходу 45, 450, 454

Г

Гетерофулерен 208, 222

Гібридизація 164

– sp3 165, 169

– sp2 165, 170

– sp1 166, 172

Графен 293

Графіт 170

Густина

– ймовірності 37

– потоку ймовірності 37

– станів вільних електронів 49, 53, 59

– – у 3D системах 55, 60

– – – у сильному магнітному полі 75

– – у 2D системах 56, 57, 61

– – – у сильному магнітному полі 77

– – у 1D системах 58, 59, 63

– – у вуглецевих нанотрубках 257,  
266

– – у графіті 257

– – у надґратках 365

– станів електронів у 0D системах  
64

## Г

Ґратка Браве 88  
– гексагональна 92  
– квадратна 92  
– косокутна 91  
– прямокутна 92  
– прямокутна центрована 93

## Д

Діаграма Шлегеля 182, 186

## Е

Екзофулерен 208  
Екситон 440  
– , борівський радіус 441  
– , енергія зв'язку 440  
Електровід'ємність 208  
Електрони  
– двовимірні 96  
– – в гетеропереході 96  
– – , рухливість 101  
– – в інверсійному шарі польового транзистора 109  
– – в квантовій ямі 106  
– одновимірні 411  
Електронні орбіталі 162  
Еліотта правило 442  
Ендофулерен 208, 209  
Енергія  
– молекули 194  
– – коливна 194  
– – оберտальна 195  
Ефект  
– Рамана 199

- Холла 316
- – квантовий 316
- – –, крайові ефекти 323
- – дробовий 328, 341
- – –, дробовий заряд 341, 343, 350
- – –, композитна частинка 348
- – –, трансмутація статистики 349
- – цілочисловий 319, 328
- – –, застосування 339
- Штарка 394

### З

Закон Бугера – Ламберта 402

Зв'язок хімічний

- кратний 167
- насичений 168
- ненасичений 168
- простий 167
- $\pi$  167
- $\sigma$  167

Зона Бріллюена 150, 169, 171, 246, 252, 254

### І

Ізомери фулерена 187, 467

### К

Карбін 173

Квантова

- нитка 11, 149
- точка 12, 439, 447
- – великого радіуса 442
- – малого радіуса 444
- яма 11, 19, 106

Квантовий шар 11, 87, 116

Кластери магічні 178, 186

Коефіцієнт

- поглинання 378, 382, 385, 387, 389, 441, 443, 446
- прозорості потенціального

бар'єра 37, 40

Коливання молекули

- антисиметричні 200
- нормальні 200
- симетричні 200

Комбінаційне розсіювання світла 194, 198

- , лінії антистоксові 199
- , лінії стоксові 199
- , параметри ліній 203
- , профіль збудження 203

Кондактанс 330, 354

- вуглецевих нанотрубок 416

Контакт балістичний 352

- квантування опору 288

Кристали

- двовимірні 88
- одновимірні 149

Кулонівська

- блокада 447
- драбина 454

Л

Лінійні структури вуглецю 172

М

Магнітне поле

- квантово сильне 73
- сильне 72
- слабе 72

Мінізони енергетичні 118, 133

- Бріллюена 136
- надбар'єрні 134
- підбар'єрні 134

Н

## Надґратка 12, 116

- , густина станів 365
  - , електропровідність 390
    - , – , високочастотна 402
  - енергетична структура 131
  - , – , наближення сильного зв'язку 131
  - , – , наближення слабого зв'язку 134
  - , закон дисперсії для надбар'єрних мінізон 140
  - , закон дисперсії для підбар'єрних мінізон 138
  - композиційна 119
  - – коваріантна 121
  - – контраваріантна 120
  - композиційна легована 119, 128
  - , концентрація вільних носіїв заряду 370
  - , – , критерій невиродженості 373
  - , – , критерій сильного виродження 374
  - легована 119, 123
  - , підсилення електромагнітних хвиль 402
  - , оптичні переходи внутрізонні 380
  - , – міжзонні 385
  - політипна 118, 123
  - , ширина забороненої зони 140
- ## Нанотрубки вуглецеві 226
- , адсорбційні властивості 419
  - багатостінні (багатошарові) 226
  - , довжина кола основи 232, 233
  - , електропровідність 413
  - , емісійні властивості 428
  - , енергетична структура 245
  - , киральності індекси 230, 233
  - , киральності кут 231, 235
  - , критичний діаметр 239
  - , дефекти 265
  - , легування 272
  - , методи дослідження структури 274
  - , – , активні коливальні моди 276

- , –, профілі збудження 282
- , –, спектри поглинання 285
- напівпровідні 251, 255, 257, 259
- , ширина забороненої зони 253, 259
- одностінні (одношарові) 226
- провідні 255

468

Навчальне видання

# ОСНОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

---

У двох книгах

Книга 2

## Матеріали, технології і функціональні пристрої

*Частина I*

*Матеріали та Нанoeлектронні технології*

*Якименко Юрій Іванович,  
Заячук Дмитро Михайлович,  
Співак Віктор Михайлович,  
Орлов Анатолій Тимофійович,  
Богдан Олександр Володимирович,  
Коваль Вікторія Михайлівна.*

Художник оформлення – Александр Баранов  
Редактор – Наталья Перинская

Підп. до друку 31.03.2012. Формат 84x84/16.  
Папір офс. № 1. Спосіб друку офсетний.  
Ум. друк. арк. 20,50. Тираж 500 екз. Зам. № 64

Видавництво “Аверс”, 03056, Київ - 56, вул. Політехнічна, 16.  
Зареєстровано Печерською держ. адміністрацією м. Києва 21.09.1993 г. № 5393.  
Свідоцтво про перереєстрацію від 3.2005 р.  
серія А00 № 031039

Надруковано в типографії ТОО “DIRECT LINE”  
Тел.: (044) 455 98 24; (044) 258 99 65  
м. Київ, вул. Васильківська, 28

