1. Міністерство освіти і науки України
2. СХІДНОУКРАЇНСЬКий НАЦІОНАЛЬНий УНІВЕРСИТЕТ
3. імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ
4. Факультет \_\_\_\_\_\_\_\_інформаційних технологій та електроніки\_\_\_\_\_\_\_
5. (повне найменування факультету)
6. Кафедра \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_електронних апаратів \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_
7. (повна назва кафедри)
8. ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
9. до дипломного проекту (роботи)
10. освітньо-кваліфікаційного рівня \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_магістр \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_
11. (бакалавр, спеціаліст, магістр)
12. спеціальності \_\_\_\_153 «Мікро-та наносистемна техніка»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_
13. (шифр і назва спеціальності)
14. на тему
15. **«Дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів використовуваних у наноелектронних приладах»**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Виконав: студент групи МНТ-20дм | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Я. І. Адамчук |
| Керівник | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | к.т.н., доц..  О.М. Іванов |
| Завідувач кафедри | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | к.т.н., проф.  Ю.Э. Паеранд  д.т.н., проф. |
| Рецензент | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | В. М. Смолій |

1. Сєвєродонецьк – 2021

**СХІДНОУКРАІНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

Інститут, факультет, відділення **інформаційних технологій та електроніки**

Кафедра **електронних апаратів\_\_\_**

Освітньо-кваліфікаційний рівень \_ **магістр** \_

Напрям підготовки **153 «Мікро-та наносистемна техніка»**

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри ЕА

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

«\_\_\_»\_\_\_\_\_\_2021 року

**З А В Д А Н Н Я**

**НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЕКТ СТУДЕНТУ**

**Адамчук Ярослава Ігорівна**

1. **Тема проекту: Дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів використовуваних у наноелектронних приладах**
2. **Керівник проекту:** к.т.н., доцент О.М. Іванов

(прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від 22.10.2021 р. № 159/15.14

1. **Строк подання студентом проекту \_\_**15. 12. 2021 р.**\_**
2. **Зміст розрахунково-пояснювальної записки** (перелік питань, які потрібно розробити):
   1. Вступ
   2. Літературний огляд
   3. Низькорозмірні наноструктури
   4. Матеріалы для наноелектроніки
   5. Наноструктурні метали
   6. Полімерні матеріали. Органічні провідники та напівпровідники
   7. Охорона праці
3. **Консультанти розділів проекту**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
| Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона праці | доц. О.М. Іванов |  |  |

6. Дата видачі завдання\_\_\_\_\_\_\_\_15. 09. 2021 року\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Календарний план**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №  з/п | Назва етапів дипломного  Проекту (роботи) | Строк виконання  етапів проекту  (роботи) | Примітка |
| 1 | Вступ | 20.09.21 |  |
| 2 | Літературний огляд | 24.09.21 |  |
| 3 | Низькорозмірні наноструктури | 10.10.21 |  |
| 4 | Матеріалы для наноелектроніки | 15.10.21 |  |
| 5 | Наноструктурні метали | 01.11.21 |  |
| 6 | Полімерні матеріали. Органічні провідники та напівпровідники | 15.11.21 |  |
| 7 | Охорона праці | 01.12.21 |  |
| 8 | Оформлення пояснювальної записки | 10.12.21 |  |

Студент\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Адамчук Я. І.

Керівник проекту\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Іванов\_О.М.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| формат | зона | Поз. | | Позначення | | | | Найменування | Кіл. | | Примітка | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | | Текстові документи |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
| А 4 |  | 1 | | ДПМ 153.3 ПЗ | | | | Пояснювальна записка | 1 | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | | Графічні документи |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
| А4 |  | 2 | | ДПМ 153.3 ГЧ | | | | Графічна частина | 24 | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | | . |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  |  |  | |  | | | |  |  | |  | | | |
|  | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | |  | |  |  | ДПМ 153.3. ВП | | | | | | | |
|  |  | |  | |  |  |
| ЗМН | лист | | № докум. | | підпис | Дата |
| Розроб. | | | Адамчук | |  |  | Дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів використовуваних у наноелектронних приладах | | | Літ. | | | лист | листів |
| Перевір. | | | Іванов | |  |  |  |  |  | 3 | 109 |
| Рецензент | | | Смолій | |  |  | СНУ ім. В.Даля гр.МНТ-20ДМ | | | | |
| Н. контр | | |  | |  |  |
| Затв. | | | Паеранд | |  |  |

**РЕФЕРАТ**

Изм.

Лист

№ докум.

Подпись

Дата

Лист

4

ДПМ 153.3. ВП

Разраб.

Адамчук Адамчук

Пров

ер.

Іванов

Реценз.

Смолій

Иванов Иванов

Н. Контр.

Утверд.

Паеранд

Дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів використовуваних у наноелектронних приладах

Лит.

Листов

109

ВНУ гр.МНТ-20ДМ

Пояснювальна записка до дипломного проекту містить:

Сторінок - 109, рисунків - 33, таблиць - 4, джерел літератури - 18

**Об'єкт дослідження -** Дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів використовуваних у наноелектронних приладах

**Мета роботи -** Дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів використовуваних у наноелектронних приладах. Розглянуто фізичні ефекти в наноструктурах. Проведено дослідження будови, електрофізичних властивостей, характеристик та технології отримання наноструктурованого та пористого кремнію. Проведено дослідження будови властивостей вуглецевих наноструктурованих матеріалів. Розглянуто технологічні методи створення та подальше застосування вуглецевих наноматеріалів. Розглянуто полімерні матеріали, що застосовуються в наноелектроніці - органічні провідники та напівпровідники, та наноелектронні прилади на їх основі.

**НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ. НАНОСТРУКТУРНІ МЕТАЛИ.** **ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ.**

**ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ. ОРГАНІЧНІ ПРОВІДНИКИ ТА НАПІВПРОВІДНИКИ.**

**Список умовних скорочень**

CVD - метод хімічного газофазного осадження;

RECVD - тліючий розряд;

MASD - метод розкладання силану в магнетронній камері;

ПК - пористий кремній;

ВНТ - вуглецеві нанотрубки;

**Зміст**

Список умовних скорочень 6

Вступ 9

1. Літературний огляд……………………………………………………………11

1.1. Класифікація наноструктур та наноматеріалів. 11

1.2. Низькорозмірні наноструктури 14

1.3. Наноструктурні матеріали 16

2. Матеріалы для наноелектроніки……………………………………………..18

2.1. Класифікація та особливості напівпровідників…………………………...18

2.2. Методи створення неорганічних напівпровідників ……………………...28

2.3. Легування неорганічних напівпровідників …………………………….....33

2.4. Нанокристалічний кремній. ……………….................................................37

2.5. Технологія отримання та властивості наноструктурованого кремнію….39

2.6. Пористий кремній …………………………………………………………..48

2.7. Наноструктурні метали …………………………………………………….59

2.8. Вуглецеві наноструктури …………………………………………………. 69

2.9. Графен ……………………………………………………………………….75

2.10. Вуглецеві нанотрубки ……………………………………………………..81

2.11. Методи виготовлення нанотрубок ………………………………………..82

2.12. Основні фізичні властивості нанотрубок ………………………………...86

3. Полімерні матеріали. Органічні провідники та напівпровідники. …89

4. Охорона праці………………………………………………………………….95

4.1 Аналіз небезпечних і шкідливих факторів при виробництві виробу 95

4.2 Заходи з охорони праці………………………………………………………98

Висновки …107

Список літератури 108

**Вступ**

Одне з основних завдань нанотехнології в галузі електроніки полягає у створенні великих систем елементів, здатних перетворювати та запам'ятовувати інформацію. Такими елементами зазвичай є ділянки твердого тіла з різним типом провідності та лініями зв'язку. Однак прогрес наноелектроніки не виключає можливості використання для її цілей органічних матеріалів, складних біологічних молекул, таких як протеїни та нуклеїнові кислоти, і навіть елементів біологічних об'єктів.

Найбільший інтерес у нанометровому діапазоні викликає його нижня межа від 100 нм і нижче до атомного рівня (0,2 нм), оскільки в цьому діапазоні властивості речовин можуть значно відрізнятися від їх властивостей в макрозразках. Це пояснюється двома обставинами. По-перше, зростає роль поверхні та поверхневих ефектів, по-друге, починають проявлятися різні квантові ефекти. Квантові ефекти призводять до значних змін оптичних, електричних та магнітних властивостей речовин.

Наноелектроніка є новою галуззю науки та техніки, що формується на основі останніх досягнень фізики твердого тіла, квантової електроніки, фізичної хімії та технології напівпровідникової електроніки. Особливість наноелектронних приладів та пристроїв – прояв, поряд із класичними явищами, квантових ефектів, які багато в чому паразитні в роботі звичайного транзистора. Однак саме на основі цих ефектів в наноелектроніці створюються нові прилади та пристрої. У приладах та пристроях наноелектроніки використовуються граничні можливості електричних, магнітних, механічних та біологічних систем. В даний час наноелектронні прилади та пристрої в основному асоціюються з інформаційними технологіями. Однак згодом наноустрої відіграватимуть важливу роль у процесах перетворення енергії, організації захисту навколишнього середовища, у медичному обслуговуванні людей.

В основі роботи наноелектронних приладів та наноустроїв лежить використання спеціальних наноматеріалів, властивості та характеристики яких суттєво відрізняються від властивостей масивних матеріалів.

Темою даної роботи є дослідження властивостей і технології отримання наноматеріалів, що використовуються в наноелектронних пристроях.

1. **ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД**
   1. **Класифікація наноструктур та наноматеріалів.**

Матеріали для електроніки характеризуються масштабом та функціональними властивостями, які певним чином пов'язані між собою. У приладах мікроелектроніки, наприклад, в інтегральних схемах, використовуються монокристалічні пластини кремнію. Шляхом локального легування формуються ділянки кремнію із заданим типом провідності, утворюючи цим транзисторні структури. На їх основі створено широку номенклатуру пристроїв обробки та зберігання інформації. Відомо, що основною тенденцією розвитку мікроелектроніки є збільшення ступеня інтеграції транзисторних структур на такій пластині чипу. Основний шлях підтримки цієї тенденції – зменшення топологічних норм виробництва інтегральних схем. Вже сьогодні ці норми дослідних зразків інтегральних схем лежать у межах десятка нанометрів [1].

У міру наближення розмірів до атомного масштабу змінюються і можливі функції матеріалів: втрачаються властивості, властиві макророзмірам, і набуваються властивості нанорозмірних структур. Одночасно змінюються і закони поведінки заряджених частинок – носіїв інформаційних сигналів. Класичні моделі процесів замінюються квантовими на основі законів квантової механіки у вигляді рівняння Шредінгера, що сприяє кількісному розумінню властивостей низькорозмірних структур. У цих уявленнях електрон, дірка, екситон та інші частинки, а також фізична система атомів можуть бути описані хвильовою функцією. Ця хвильова функція залежить від змінних, визначальних ступенем свободи системи, і які інтерпретується як амплітуда ймовірності виявлення частки в заданих координат і заданий часу. Відповідно в наносвіті і квантовій механіщі немає траєкторії руху частинки, а її рух описується з точки зору квантових станів і хвильових функцій. Так масштаб структури повністю змінив функціональні властивості матеріалу. Матеріали з характерним розміром мікроструктури від 1 до 100 нм називають наноструктурними (або інакше нанофазними, нанокристалічними, супрамолекулярними). Вибір такого діапазону розмірів невипадковий, а визначається існуванням ряду розмірних ефектів і збігом розмірів кристалітів з характерними розмірами для різних фізичних явищ. Нижня межа вважається пов'язаною з нижньою межею симетрії нанокристалічного матеріалу. Справа в тому, що в міру зниження розміру кристала, що характеризується строгим набором елементів симетрії, настає такий момент, коли буде втрата деяких елементів симетрії [1].

Для найпоширеніших кристалів з ОЦК і ГЦК гратами такий критичний розмір дорівнює трьом координаційним сферам, що у випадку заліза становить близько 0,5 нм, а нікелю - близько 0,6 нм. Величина верхньої межі обумовлена ​​тим, що помітні та цікаві з технічної точки зору зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцності, твердості, коерцитивної сили та ін.) починаються при зниженні розмірів зерен нижче 100 нм [2].

Наноматеріали умовно можна поділити на кілька категорій.

Перша категорія включає матеріали у вигляді твердих тіл, розміри яких в одному, двох або трьох просторових координатах не перевищують 100 нм. До таких матеріалів можна віднести нанорозмірні частинки (нанопорошки), нанодроти та нановолокна, дуже тонкі плівки (товщиною менше 100 нм), нанотрубки і т.п. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елемента або кристаліту (для частинок порошку) до декількох шарів (для плівки). У зв'язку з цим першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малим числом структурних елементів чи наноматеріали як нано виробів.

Друга категорія включає матеріали у вигляді малорозмірних виробів з характеризуючим розміром в приблизному діапазоні 1 мкм ... 1 мм. Зазвичай це дроти, стрічки, фольги. Такі матеріали містять вже значну кількість структурних елементів і їх можна класифікувати як наноматеріали з великою кількістю структурних елементів (кристалітів) або наноматеріали у вигляді мікровиробів.

Третя категорія є масивними (або інакше об'ємними) наноматеріалами з розмірами виробів з них у макродіапазоні (більше кількох мм). Такі матеріали складаються з дуже великої кількості нанорозмірних елементів (кристалітів) і є полікристалічними матеріалами з розміром зерна 1...100 нм. У свою чергу, третю категорію наноматеріалів можна розділити на два класи. До першого класу входять однофазні матеріали (відповідно до термінології мікроструктурно однорідні матеріали), структура та/або хімічний склад яких змінюється за обсягом матеріалу тільки на атомному рівні. Їх структура, зазвичай, перебуває у стані далекому від рівноваги. До таких матеріалів відносяться, наприклад, стекла, гелі, пересичені тверді розчини. До другого класу можна віднести мікроструктурно-неоднорідні матеріали, які складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) з різної структури.

До четвертої категорії відносяться композиційні матеріали, що містять у своєму складі компоненти наноматеріалів. При цьому як компоненти можуть виступати наноматеріали, віднесені до першої категорії (композити з наночастинками та/або нановолокнами, вироби зі зміненою іонною імплантацією поверхневим шаром або тонкою плівкою) та другої категорії (наприклад, композити зміцнені волокнами та/або частинками з наноструктурою, матеріали з модифікованим наноструктурним поверхневим шаром або покриттям. Можна також виділити композиційні матеріали зі складним використанням нанокомпонентів [2].

**1.2. Низькорозмірні наноструктури**

У наноелектронних приладах рух електронів провідності зазвичай відбувається у просторово обмеженій області, причому розміри цієї області можна порівняти з довжиною хвилі де Бройля. І тут чітко проявляється хвильова природа електрона.

Область, в якій відбувається обмеження руху електрона, може бути реалізована у вигляді тонкої плівки нанометрової товщини або нитки або точкового включення з поперечним розміром порядку нанометрів. Зазвичай на межах включень існує потенційний бар'єр, що обмежує рух електрона впоперек структури. Структурам, у яких рух електрона обмежений за одним, двома або трьома напрямками, приписують відповідно розмірність 2, 1 або 0 і називають квантовою ямою, квантовою ниткою та квантовою точкою

Обмежити рух електрона можна електричним потенційним бар'єром, наприклад, бар'єром p-n – переходу в напівпровіднику. На малюнку 1.3 показано енергетичну діаграму двох переходів, що утворюють апівпровідник. У гетеропереході також утворюються стрибки потенціалу, причому область переходу в гетероструктурах може становити лише кілька постійних кристалічних ґрат напівпровідника, тобто частки нанометрів.

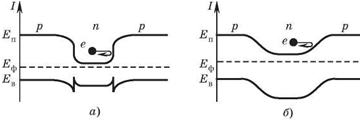


Рис. 1.1. Енергетичні діаграми різних структур: а) гетероперехід; б) p-n-p структура, що складається з двох переходів

У квантовій ямі рух електрона обмежений лише у напрямку, перпендикулярному площині стрибка потенціалу. При русі у цьому напрямі його енергія може набувати лише дискретні значення. При русі вздовж зазначених площин хвильові властивості електрона виявляються лише тією мірою, якою вони проявляються у звичайному напівпровідниковому кристалі.

У разі квантової нитки, утвореної напівпровідником з вузькою забороненою зоною, оточеним по двох напрямках напівпровідником з ширшою забороненою зоною, рух електрона має звичайний характер, якщо він відбувається вздовж нитки; у поперечному перерізі нитки рух квантується у двох напрямках. При обмеженні руху електрона за трьома координатами виходить квантова точка [1].

У наноелектроніці широко поширені структури, які утворюються з двох чи кількох потенційних ям, розділених проникними з допомогою тунельного переходу потенційними бар'єрами. На основі їх створюються тунельно-резонансні прилади.

При збільшенні числа послідовно розташованих квантових ям утворюються надграти. Слід зазначити, що довжини пробігу в електронів і дірок у напівпровідниках різняться, тому й сама структура може бути надрешіткою для електронів і просто набором ям і бар'єрів для дірок. У такій структурі дірки також можуть переміщатися з однієї ями до іншої, але в цьому випадку їхній рух не є когерентним, а представляє послідовність тунельних перескоків з однієї ями до іншої.

Якщо товщина ям, що чергуються, і бар'єрів надрешітки настільки мала, що включає в себе всього кілька кристалічних шарів, то такі надгратки називаються ультратонкими. Опис електронних станів в ультратонких структурах утруднено тим, що для них немає суворого сенсу введення ефективної маси електрона [4].

Надграти, виготовлені з різних напівпровідників, називаються композиційними. Створення таких ґрат пов'язане з труднощами у разі великої відмінності періодів (постійних) кристалічних ґрат. Якщо постійні грати розрізняються лише на 1%, вони називаються узгодженими. У протилежному випадку виходять напружені надграти. При цьому зазвичай виникають численні дислокації, які значно погіршують параметри переходу. Проте розвиток технології дозволяє нині створювати бездислокаційні переходи й у напружених надрешітках. У цьому випадку виникає внутрішні напруження, які розтягують шари одного напівпровідника і стискають шари іншого.

Надграти можна виготовити з одного напівпровідника, легуючи його шари послідовно донорами та акцепторами. Такі надграти називаються легованими. Прикладом може бути n-i-p-i – структура, що з різнолегованих шарів арсеніду галію. Крім перелічених вище структур існують надгратки з плавною зміною складу в межах шару, що дозволяє реалізувати грати з різними потенційними профілями ями або бар'єру.

Великий інтерес представляють спінові грати, частина шарів яких містять магнітні іони або домішки, наприклад CdTe/CdMnTe.

**1.3. Наноструктурні матеріали**

Крім окремих нанорозмірних структур, виготовлених із металу або напівпровідникового матеріалу, в наноелектроніці знаходять широке застосування наноматеріали. Наноматеріал можна визначити як матеріал, що складається з нанорозмірних елементів або містить нанометрові включення, від яких сильно залежать його властивості. До наноматеріалів відносяться різні за технологією виготовлення та за функціональними ознаками матеріали, які поєднує тільки розмір їх структурних елементів, що певною мірою ускладнює їх класифікацію [2].

Залежно від того, за скільки осей включення має нанометрові розміри, вони, як і розглянуті вище структури, можуть бути двовимірними, одномірними і нульмерними. До двомірних наноматеріалів відносяться плівки завтовшки від 1 нм до 100 нм, поверхні напівпровідників, двовимірні масиви наночастинок з металів, напівпровідників та магнетиків.

Одновимірні наноматеріали – це об'єкти у вигляді ниток. Такими об'єктами можуть бути: нанодроти діаметром від 1 нм до 100 нм з металу, напівпровідників, оксидів, сульфідів та нітридів металів, нанотрубки тощо.

Нульмерні матеріали складаються з об'єктів з усіма розмірами нанометрів. До них відносяться наночастки у вигляді груп атомів або кластерів діаметром 1 – 100 нм.

Відповідно до 7-ї Міжнародної конференції з нанотехнологій (Вісбаден, 2004) виділяють такі типи наноматеріалів:

• нанопористі структури

• наночастки

• нанотрубки та нановолокна

• нанодисперсії (колоїди)

• наноструктуровані поверхні та плівки

• нанокристали та нанокластери.

**2. Матеріалы для наноелектроніки**

### Класифікація та особливості напівпровідників

Напівпровідники – широкий клас речовин, що за значенням питомої провідності займають проміжне місце між [провідниками](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%BA) і [діелекриками:](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%BA) провідність металів σ > 105 См*/*м, а провідність [діелекриків](http://www.cultinfo.ru/fulltext/1/001/008/029/876.htm) σ < 10–10 См*/*мза кімнатної температури. Характерною ознакою напівпровідників, що відрізняє їх від металів, є підвищення провідності σ зі зростанням температури. Як правило, підвищенняння σ(*Т*) у напівпровідниках має експоненціальний характер і спостерігається у широкому інтервалі температур: σ = σ0 ехр(–E*g*/*k*Б*Т*), де E*g* –енергія активації електронів. Із формули видно, що поблизу [абсолютного нуля](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B1%D1%81%D0%BE%D0%BB%D1%8E%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D1%8C) температури (*Т* ≈ 0) напівпровідники мають властивості [ізоляторів:](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80) σ ≈ 0.

Однією з причин температурної залежності провідності є те, що з підвищенням температури тепловий рух розриває зв’язок електронів у кристалічній ґратці напівпровідника, і деяка кількість електронів, пропорційна ехр(–E*g*/*k*Б*Т*)*,* стає вільними носіями заряду. Зв’язок електронів у кристалі напівпровідника може бути розірваним не тільки тепловим рухом, але й різними зовнішніми впливами: світлом, потоком швидких частинок, сильним електричним полем і т.ін. Крім сильної температурної залежності σ напівпровідники відрізняються від [провідників](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%BA) також сильною залежністю провідності від концентрації домішок та від різних видів випромінювання. Саме тому напівпровідникам властива висока чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, а також до концентрації домішок і [дефектів у кристалах,](http://www.cultinfo.ru/fulltext/1/001/008/024/770.htm) оскільки в багатьох випадках енергія активації електронів, локалізованих поблизу домішок або дефектів, істотно менша, ніж в [ідеальному кристалі](http://www.cultinfo.ru/fulltext/1/001/008/050/573.htm) напівпровідника. Можливість у широких межах керувати електропровідністю напівпровідників електричним і магнітним полями, зміною температури, уведенням домішок є основою їх численних і різноманітних застосувань.

Класифікація напівпровідникових матеріалів. Напівпровідникові матеріали поділяють за хімічним складом на неорганічні й органічні, а за структурою – на кристалічні, аморфні й рідинні напівпровідники. Найбільшого практичного застосування набули неорганічні кристалічні напівпровідники, які поділяють на кілька основних груп.

Моноелементні напівпровідники. У таблиці Менделєєва до напівпровідників належать кілька простих речовин. Найважливі моноелементні напівпровідники належать до IV групи елементів: вуглець C (графіт і алмаз), кремній Si, германій Ge, сіре олово α-Sn. Графіт за електричними властивостями близький до провідників (Eg < 0,1 еВ), а чисті природні алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок домішок, що у них вводяться, набувають властивостей напівпровідників.

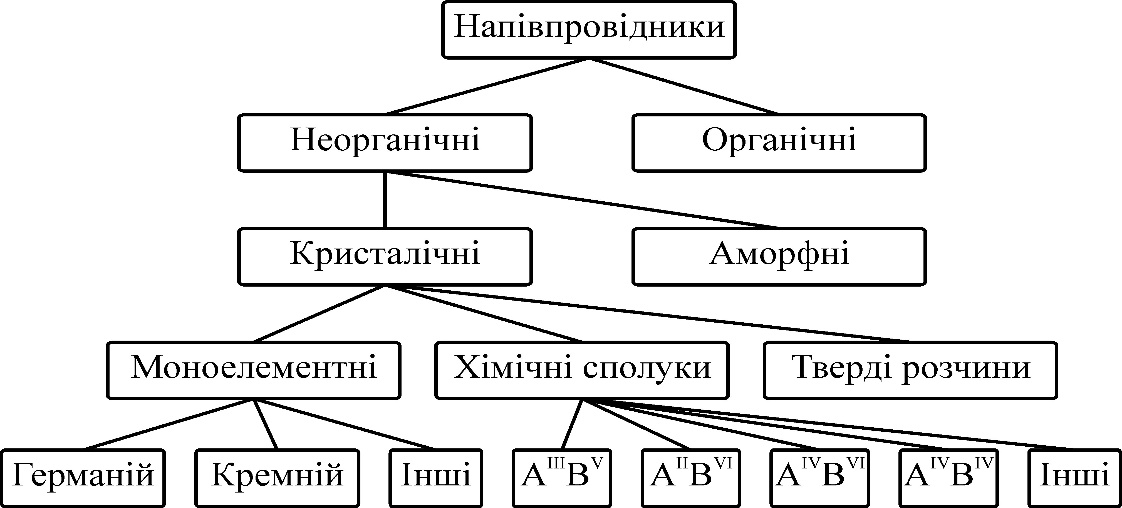


Рис. 2.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

Найважливіші представники цієї групи – Ge і Si – мають кристалічну ґратку типу [алмазу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/159.html). Вони утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинівGe–Si, які також мають напівпровідникові властивості.

До моноелементних напівпровідників III групи таблиці Менделєєва можна віднести бор В; з V групи – фосфор P, арсен As і сурма Sb; з VI групи – сірка S, селен Se і телур Te; з VII групи – йод J.

Напівпровідникові хімічні сполуки. Кристалічна структура багатьох таких сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це характерно для ґратки типу алмазу. Тому такі напівпровідникові сполуки називають алмазоподібними напівпровідниками. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес становлять бінарні сполуки (АIIIВV, АIIВVI), що натепер є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки. Сучасні технології напівпровідників використовують також потрійні й більш складні хімічні сполуки

Більшість алмазоподібних напівпровідників, що мають близькі властивості, утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.   
У твердих розчинах, змінюючи склад сполуки, можна плавно й у досить широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Бінарні сполуки. Це близько 30 кристалів сполук три- та п’ятивалентних елементів: АІІІВV = А+3В+5, з яких найважливішими є GaAs, InSb, AlAs та ін. Саме ці напівпровідники становлять найбільший інтерес для наноелектроніки. Відомі також (і застосовуються у наноелектроніці) кристали групи АIIBVI – ZnS, ZnSe, CdSе, CdS, HgS, HgTe та ін. (їх також близько 30).

До напівпровідників належать й інші бінарні сполуки: АIBVII (СuCl,

AgBr, …), АIBVI (Cu2O, CuS, …), АIBV (KSb, K3Sb, …), АIIBIV (Mg2Sn, Ca2Si, …), АIIIBVI (GaS, In2Fe3, …), АIVBVI (PbS, PbSe, …), АIVBIV (SiС), АVBVI (Sb2Te3, Bi2S3, …).

Потрійні сполуки також можуть мати напівпровідникові властивості. З них найбільш значущими для електроніки є: куприти (СuАlS2, CuInS2, CuSbS2, CuFeSe2), сполуки цинку (ZnSiAs2, ZnGeAs2), свинцю (PbBiSe2), кадмію (CdHgTe) і т.ін. Потрійні сполуки типу AIIBIVСV зазвичай кристалізуються у ґратку халькопіриту. Вони виявляють як магнітне, так і електричне упорядкування, утворюють між собою тверді розчини. Сполуки AIIBIVСV багато в чому є електронними аналогами сполук типу АIIIВV. Типові представники: CdSnAs2, CdGeAs2, ZnSnAs2.

Сполуки типу АIII ВV – найбільш значущі сполуки серед бінарних

напівпровідників. Вони є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Кристали АIIIВV утворюються в результаті взаємодії елементів III підгрупи таблиці Менделєєва (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V підгрупи (азотом, фосфором, арсеном і сурмою).

Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду.

Напівпровідники групи АIIIВV класифікують за металоїдним елементом. Відповідно розрізняють нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди. За винятком нітридів усі сполуки АIIIВV кристалізуються у ґратці цинкової обманки кубічного типу (сфалерит). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (вюрцит). У ґратках того й того типів кожен атом елемента III групи перебуває в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи і навпаки.

Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість зумовлює різні фізичні властивості поверхонь (111) і (–1, –1, –1), що теоретично «цілком складені» з різнойменних атомів. Різне поводження граней виявляється у процесах травлення, окиснення й вирощування кристалів. Напівпровідники зі структурою сфалериту мають п’єзоелектричні властивості.

Сполуки АIIIВV характеризуються ковалентно-іонним характером хімічного зв’язку (частка іонної складової досягає 15–20 %). Іноді хімічний зв’язок у цих сполуках трактується як особливий тип хімічного зв’язку, названого донорно-акцепторним зв’язком. Така назва зумовлена тим, що з чотирьох ковалентних зв’язків, якими кожен атом убудовується в ґратки, три утворюються об’єднанням валентних електронів атомів АIII і ВV, але четвертий зв’язок утворюється неподіленою парою валентних електронів атомів ВV. Утворення зв’язку такого типу відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома ВV в енергетичний стан, спільний для донора (атома ВV) і акцептора (атома АIII).

Багато напівпровідників типу АIIIВV утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів – потрійних і більш складних (GaxAl1-xAs, GaAsxР1-x, GaxIn1-x, GaxIn1-xAsyР1-y і т.ін.), що також є важливими для сучасної електроніки.

Сполуки типу АIIВVI і AIVBVI також характеризуються кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту (рідше – структурою типу NaCl). Зв’язок між [атомами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) у ґратках – ковалентно-іонний (частка іонної складової досягає 45–60 %). Для сполук типу AIIBVI характерні [поліморфізм](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3537.html) і наявність політипів кубічної та гексагональної модифікацій. Напівпровідники зі структурою вюрциту мають не тільки п’єзоелектричні, але й піроелектричні властивості.

Найважливіші представники цієї групи напівпровідників – кристали CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO та ZnS. Багато сполук типу AIIBVI утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними представниками яких є CdxHg1-xTe, CdxHg1-xSe, CdTexSe1-x. Фізичні властивості сполук типу AIIBVІ значною мірою визначаються характером власних точкових [дефектів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) структури, що мають низьку енергію іонізації і виявляють високу електричну [активність.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/101.html)

Сполуки типу AIVBVI також мають важливе практичне значення. Вони кристалізуються в структуру типу NaCl або в орторомбічну структуру й теж характеризуються ковалентно-іонним типом хімічного зв’язку. Найважливіші представники – напівпровідники PbS, PbSe, PbTe і SnTe; серед твердих розчинів найбільш відомі PbxSn1-xTe, PbxSn1-xSe. Технічний інтерес становлять сполуки типу АIIIBVI, багато з яких мають кристалічну структуру типу сфалериту з 1/3 незаповненими катіонними вузлами (типові представники: Ga2Se3, Ga2Te3, In2Te3). Серед сполук елементів VI групи з перехідними [металами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) й рідкісноземельними елементами є багато тугоплавких напівпровідників, що характеризуються іонним характером зв’язку й мають феромагнітні або антиферомагнітні властивості.

[Карбід кремнію](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2180.html) SiC – єдина хімічна сполука, утворена тільки елементами IV групи. Карбід кремнію має напівпровідникові властивості у всіх структурних модифікаціях – як для β-SiС (структура сфалериту), так і для α-SiС (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Це один з найбільш тугоплавких і широкозонних кристалів серед широковживаних напівпровідникових матеріалів.

Аморфні напівпровідникові матеріали. Типовими представниками цієї групи є склоподібні напівпровідники – халькогенідні й оксидні. До халькогенідних напівпровідників належать [сплави](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4178.html) Tl, P, As, Sb, Bi зі S, Se і Те. Вони характеризуються широким діапазоном значень електричної провідності, низькими температурами розм’якшення, стійкістю до кислот і лугів. Типові представники – тверді розчини As2Se3–As2Te3 і Tl2Se–As2Se3.

Оксидні склоподібні напівпровідники, наприклад, сполука типу V2O5–P2O5–ROx (R – метал I–IV групи), характеризуються електричною провідністю 10–4 – 10–5 Ом–1см–1. Усі склоподібні напівпровідники мають електронну провідність, виявляють фотопровідність і термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Під час повільного охолодження вони зазвичай перетворюються у кристалічні напівпровідники.

Іншим важливим класом некристалічних напівпровідникових матеріалів є тверді розчини ряду аморфних напівпровідників із воднем – гідровані некристалічні напівпровідники: α-Si: H, α-Si1–xCx: H, α-Si1–xGex: H, α-Si1–xNx: H, α-Si1–xSnx: H. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних напівпровідників виявлено ряд особливостей. У цих напівпровідниках [водень](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/633.html) має високу розчинність і замикає на собі значну кількість вільних зв’язків, характерних для аморфних напівпровідників. У результаті різко знижується густина енергетичних станів у забороненій зоні та з’являється можливість створення р–п-переходів.

Органічні напівпровідники являють собою тверді речовини, що мають (або набувають під впливом зовнішніх впливів) електронну або діркову провідність. Органічні напівпровідники характеризуються наявністю у молекулах системи сполучених зв’язків. Носії заряду в органічних напівпровідниках утворюються в результаті збудження електронів, делокалізованих по системі сполучених зв’язків. Енергія активації, необхідна для утворення носіїв заряду в органічних напівпровідниках, знижується в міру збільшення кількості зв’язків у молекулі і в [полімері](http://bse.sci-lib.com/article090836.html) може набути значення теплової енергії.

Більшість органічних матеріалів є електроізоляторами зі значенням електричної провідності за кімнатної температури 10–9–10–14 См/см. Це зумовлено двома основними причинами. Перша причина полягає в тому, що найвища зайнята молекулярна орбіталь у більшості молекул цілком заповнена електронами, а нижча незайнята молекулярна орбіталь відділена від вищої орбіталі великою енергетичною щілиною. Друга причина – тверді стани зазвичай являють собою молекулярні структури, що не характеризуються системою ковалентних зв’язків, які охоплюють макроскопічні стани. Тому квантовомеханічні взаємодії між найвищими зайнятими молекулярними орбіталями суміжних молекул є слабкими, і зони валентності, утворені цими взаємодіями, дуже вузькі. Подібно до цього зона провідності, що виникає у разі взаємодії між орбіталями, теж дуже мала, тому енергетична щілина виявляється такою самою, як і у вільних молекул.

Щоб підвищити провідність і, отже, набути властивостей напівпровідника, необхідно зменшити заборонену зону між орбіталями. Цього можна досягти в органічних сполуках, наприклад, включенням гетероатомів з парою валентних електронів із протилежними спінами (наприклад, поліацетилену, поліаніліну або поліароматиків). Така зменшена зона полегшує електронам переходи між зонами провідності й валентною зоною, що наближає речовину до властивостей напівпровідника.

На основі органічних напівпровідників створено транзистори й фотолюменесцентні прилади, що вже застосовуються. Вони досить перспективні для відображення інформації на гнучких плоских екранах. Потенційно такі напівпровідники мають широке комерційне застосування. Є багато технічних застосувань органічних напівпровідників, таких, як гнучкі дисплеї, де їх переваги переважують недоліки. Порівняно з традиційними кремнієвими пристроями вони дешевші, багато процесів їх виготовлення виконуються за кімнатних температур, а використовувана технологія стає дедалі простішою.

Органічні напівпровідники застосовують також у наноелектроніці як світлочутливі матеріали (наприклад, для процесів записування інформації) та для виготовлення різних мікроелектронних датчиків. Дослідження органічних напівпровідників важливе для розуміння процесів перетворення і перенесення енергії в складних фізико-хімічних і особливо в біологічних тканинах. З органічними напівпровідниками, зокрема з іон-радикальними солями, пов’язана перспектива створення надпровідників з високою температурою переходу (сполука TTF–TCNQ).

До органічних напівпровідників належать органічні [барвники](http://bse.sci-lib.com/article065699.html) (наприклад, метиленовий голубий, фталоціанини), ароматичні сполуки (нафталін, антрацен, віолантрен та ін.), полімери зі сполученими зв’язками, деякі природні пігменти [(хлорофіл,](http://bse.sci-lib.com/article119312.html) β-каротін та ін.), молекулярні комплекси з перенесенням заряду, а також іон-радикальні солі.

Органічні напівпровідники існують у вигляді монокристалів, полікристалічних або аморфних порошків і плівок. Діапазон значень питомого опору ρ за кімнатної температури в органічних напівпровідників становить від 1018 Ом·см (нафталін, антрацен) до 10–2 Ом·см (іонрадикальні солі). Найбільш елетропровідними органічними напівпровідниками є іон-радикальні солі, переважно на основі аніон-радикала тетраціанхінодіметану. Вони виявляють електропровідність металічного характеру. В органічних напівпровідниках з низькою електропровідністю спостерігається явище [фотопровідності.](http://bse.sci-lib.com/article117252.html)

Органічні напівпровідники мають особливості, що визначаються молекулярним характером їхньої структури й слабкою міжмолекулярною взаємодією:

* поглинання світла викликає електронне збудження молекул (збуджені спаровані електрони й дірки можуть мігрувати по [кристалу](http://proteincrystallography.org/) у вигляді [екситонів)](http://bse.sci-lib.com/article125695.html);
* утворення носіїв заряду під дією світла зумовлено розпадом екситонів (на поверхні [кристала,](http://proteincrystallography.org/) біля поверхневих дефектів структури, на домішках, внаслідок міжекситонної взаємодії), а також автоіонізацією сильно збуджених молекул;
* зони провідності органічних напівпровідників вузькі   
  (близько 0,1 еВ) і тому рухливість носіїв заряду в них зазвичай мала (близько 1 см2/(В⋅с));
* поряд із дрейфовим механізмом електропровідності спостерігається стрибковий механізм;
* у [кристалах](http://proteincrystallography.org/) іон-радикальних солей міжмолекулярна взаємодія анізотропна, що приводить до високої анізотропії оптичних і електричних властивостей і дозволяє розглядати цей клас органічних напівпровідників як квазіодновимірні системи.

Механізми провідності в органічних напівпровідниках зумовлюють фундаментальні межі рухливості носіїв заряду. Верхня межа мікроскопічної рухливості носіїв в органічних молекулярних кристалах (визначена за температури 300 К) лежить в інтервалі 1–10 см2/(В·с). За цю межу можуть відповідати слабкі сили міжмолекулярної взаємодії (це здебільшого сили Ван-дер-Ваальса, енергія розриву яких менша за 10 ккал/моль), оскільки коливальна енергія молекул досягає значення, близького до енергій міжмолекулярних зв’язків за кімнатної температури або вище.

На противагу цьому в неорганічних напівпровідниках, таких як кремній і германій, атоми утримуються разом дуже сильними ковалентними зв’язками, що у випадку кремнію мають енергію розриву до 76 ккал/моль. У цих напівпровідниках носії заряду рухаються як делокалізовані плоскі хвилі в широкій зоні й мають дуже високу рухливість: μ >> 1 см2/(В·с). Рухливість обмежується розсіюванням носіїв на коливаннях кристалічної ґратки і, таким чином, знижується з підвищенням температури.

У невпорядкованих органічних напівпровідниках зонний транспорт не реалізується, а транспорт носіїв (поляронів) здійснюється за допомогою стрибків між локалізованими станами, і носії розсіюються на кожному стрибку (стрибкова провідність). Стрибки полегшуються взаємодією поляронів з фононами, тому рухливість зростає з підвищенням температури, залишаючись однак дуже низькою:   
μ << 1 см2/(В·с).

Межа між зонним транспортом і стрибками визначається матеріалами, рухливість носіїв заряду в яких становить 0,1–1 см2/(В·с). Високовпорядковані органічні напівпровідники, такі як антрацен і пентацен, мають рухливість носіїв заряду в цьому проміжному діапазоні, а в деяких випадках виявляється незалежність рухливості від температури, у тому числі й у полікристалічних тонких плівках пентацену. Це стало аргументом на користь того, що активований температурою механізм стрибкового транспорту зарядів може бути виключений для високоякісних тонких плівок пентацену.

За низьких температур (менших за 250 К) у монокристалах пентацену зонний транспорт стає основним механізмом перенесення носіїв. У цьому разі зафіксована досить висока рухливість – від 400 см2/(В·с) до більш ніж 1000 см2/(В·с). У разі низьких температур енергія коливань набагато менша від енергії міжмолекулярних зв’язків, і фононне розсіювання дуже слабке. З наближенням до кімнатних температур фононне розсіювання зростає, внесок зонного механізму транспорту зменшується, а внесок механізму стрибків – збільшується. Комбінація цих двох механізмів пояснює той факт, що рухливість знижується з підвищенням температури від декількох градусів Кельвіна до приблизно 250 К, а після цього починає повільно зростати.

### Методи створення неорганічних напівпровідників

Для наноелектроніки найбільш цікаві неорганічні матеріали. Хоча існують спеціальні технології створення наноструктур, усі вони ґрунтуються на мікроелектронних технологіях базових напівпровідників.

Необхідною умовою досягнення високих електрофізичних характеристик напівпровідників є їх глибоке очищення від сторонніх домішок. У випадку Ge і Si ця проблема вирішується шляхом синтезу їх летких сполук (хлоридів, гідридів) і наступного глибокого очищення цих сполук із застосуванням методів [ректифікації,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3870.html) [сорбції,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4153.html) часткового [гідролізу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1047.html) й спеціальних термічних оброблень. [Хлориди](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5040.html) особливої чистоти піддаються потім високотемпературному [відновленню](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/827.html) [воднем](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/633.html) з попереднім глибоким очищенням та [осадженням](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3146.html) відновлених продуктів на кремнієвих або германієвих прутках. З очищених [гідридів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1024.html) виділяють Ge і Si методом термічного розкладання. У результаті одержують Ge і Si із сумарним вмістом залишкових електричноактивних домішок на рівні 10–7–10–9 %. Особливо чисті напівпровідникові сполуки виготовляють їх синтезом з елементів, що пройшли глибоке очищення. Сумарний вміст залишкових домішок у вихідних матеріалах зазвичай не перевищує 10–4–10–5 %.

Напівпровідникові сполуки, які легко розкладаються, синтезують або в запаяних кварцових ампулах за умов контрольованого тиску [парів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) леткого компонента в робочому об’ємі, або під шаром рідкого флюсу (наприклад, особливо чистого зневодненого В2О3). Сполуки, що мають великий тиск [парів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) леткого компонента над [розплавом,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) синтезують у камерах високого тиску. Часто процес синтезу сполучають з наступним додатковим очищенням сполук спрямованою або зонною [кристалізаціє](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2192.html)ю [розплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html).

Найпоширеніший спосіб створення [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) напівпровідників (Ge, Si, сполук типу AIIIBV, AIIBVI, AIVBVI та ін) – це вирощування з [розплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) за методом Чохральского. [Монокристали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) напівпровідників, що *не розкладаються*, витягують в [атмосфері](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/397.html) Н2, інертних [газів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) або в умовах глибокого [вакууму.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/685.html) Під час [вирощування монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) сполук, що *розкладаються* (InAs, GaAs, InGa, CdTe, PbTe і ін.), [розплав](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) герметизують шаром рідкого флюсу (В2О3) і витягують [монокристали,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) занурюючи зародковий кристал у [розплав](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) через флюс і підтримуючи в робочому об’ємі над [розплавом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) визначений тиск інертного [газу.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) Часто процес витягування провадять у камерах високого тиску, сполучаючи процес [вирощування монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) з попереднім синтезом сполук під шаром флюсу (GaAs, InP, GaP та ін.).

Для [вирощування монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) напівпровідників широко використовують також методи спрямованої і зонної [кристалізації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2192.html) [розплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) в контейнері. У випадку сполук, що розкладаються, для [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) необхідного стехіометричного складу процес провадять у запаяних кварцових ампулах, підтримуючи рівноважний тиск [пари](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) леткого компонента над [розплавом;](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) часто для цього потрібні камери високого тиску, у яких підтримується протитиск інертного [газу.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) Для вирощування [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) необхідної кристалографічної орієнтації використовують орієнтовані відповідним чином монокристалічні зародкові кристали.

Для [вирощування монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) напівпровідників з певними густиною й [поверхневим натяго](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3421.html)м [розплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) використовують метод *безтигельного* [*зонного плавл*](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1581.html)*ення*. Найбільшого поширення цей метод набув у технології виготовлення [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) Si, який має порівняно невисоку густину і досить великий [поверхневий натяг](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3421.html) [розплаву.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) Оскільки [розплав](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) не контактує зі стінками контейнера, це дозволяє створювати цим методом найбільш чисті [монокристали.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) Зазвичай процесу [вирощування монокристала](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) передує додаткове очищення напівпровідників методом [зонного плавл](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1581.html)ення.

Для створення [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) ряду тугоплавких напівпровідникових сполук, що розкладаються (наприклад, Cd, Zn, Si, AlN та ін.), використовують [кристалізацію](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2192.html) з газової фази (методи [сублімації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4247.html) і хімічних транспортних реакцій). Якщо під час [вирощування монокристала](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) не вдається одержати напівпровідник необхідного стехіометричного сполучення, то [кристали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) розрізають на пластини, які піддають додатковому відпалу у [парах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) потрібного компонента. Найбільш часто цей прийом використовують у технології вирощування [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) вузькозонних сполук типу AIIBVI і AIVBVI, де власні точкові [дефекти](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) сильно впливають на [концентрацію](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) і рухливість [носіїв](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряду, тобто виявляють високу електричну [активність](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/101.html)   
(PbTe, Pb*x*Sn1–*x*Te, Cd*x*Hg1–*x*Te і ін.). За цих умов удається знизити [концентрацію](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) [носіїв](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряду в [кристалах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) на кілька порядків. Для вирощування профільованих монокристалів напівпровідників (стрічки, прутки, трубки і т. ін.) використовують спеціальні методи.

Широко використовують технологію виготовлення напівпровідників у вигляді монокристалічних плівок на різнородних монокристалічних підкладках. Такі плівки називають епітаксіальними, а процеси їх виготовлення – епітаксіальним нарощуванням. Якщо епітаксіальна плівка нарощується на підкладку тієї ж речовини, то одержувані структури називають *гомоепітаксіальними*; у разі нарощування на підкладку з іншого матеріалу – *гетероепітаксіальними*. Можливості виготовлення тонких і надтонких одношарових і багатошарових структур різноманітної геометрії з великою варіацією сполук і електрофізичних властивостей по товщині й поверхні нарощуваного шару з різкими межами *р-n* переходів і гетеропереходів зумовлюють поширене використання методів епітаксіального нарощування в мікроелектроніці й інтегральній оптиці, у практиці створення великих і швидкодійних інтегральних схем, а також оптоелектронних приладів.

Для виготовлення епітаксіальних структур напівпровідників використовують методи рідинної, газофазної і молекулярно-пучкової [епітаксії.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) Методом рідинної [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) створюють гомо- і гетер[оепітаксіальні](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) структури на основі сполук типу AIIIBV, AIIBVI, AIVBVІ і їх твердих розчинів. Як розчинник зазвичай використовують [розплав](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) нелеткого компонента відповідної сполуки. [Епітаксіа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html)льний шар нарощують або в режимі програмувального зниження температури, або з наперед переохолодженого [розплаву.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) Цим методом можна формувати багатошарові структури з товщиною окремих шарів до 0,1 мкм за товщини перехідних шарів на гетеромежах десятки нанометрів.

Найпоширенішими методами газофазної [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) є: хлоридна, хлоридно-гідридна та із застосуванням металоорганічних сполук. У процесі хлоридної [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) як вихідні матеріали використовують леткі [хлориди](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5040.html) елементів, що входять до складу напівпровідників. Вихідними матеріалами для хлоридно-гідридної [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) є леткі [хлориди](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5040.html) й [гідриди](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1024.html) відповідних елементів, а для [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) із застосуванням летких металоорганічних сполук використовують також леткі [гідриди.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1024.html) Процеси провадять у реакторах проточного типу, де транспортним [газом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) є Н2. Усі вихідні матеріали і Н2 піддають попередньому глибокому очищенню.

Переваги [епітаксіа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html)льного нарощування плівок із застосуванням металоорганічних сполук такі:

* відсутність у газовій фазі хлороутримувальних компонентів, хімічно взаємодійних з підкладкою;
* низькі робочі температури;
* відносна простота технологічного обладнання;
* легкість регулювання товщини і складу [епітаксіальних](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) шарів.

Перспективним є метод молекулярно-пучкової [епітаксії***.***](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html)Процес провадять в умовах глибокого [вакууму](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/685.html) (10–10–10–12 мм рт. ст.) з використанням молекулярних пучків відповідних елементів. Застосування особливо чистих вихідних речовин, створення багатокамерних установок з охолоджуваними до низьких температур і спеціальних підкладок дозволяють різко підвищити чистоту вирощуваних шарів і їх однорідність. Розроблено метод вирощування [епітаксіальних](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) композицій, що містять кілька летких компонентів. Якщо у процесі нарощування шарів і їх [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) застосовують іонні пучки, а також леткі сполуки як джерела відповідних елементів, то «гнучкість» процесу істотно підвищується. Метод дозволяє створювати багатошарові [епітаксіальні](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) структури з надтонкими шарами й найменшою товщиною перехідних шарів за умови, якщо підкладка має атомнодзеркальну й атомночисту поверхню.

Молекулярно-пучковою [епітаксіє](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html)ю вирощують [епітаксіальні](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) композиції Si, сполуки типу AIIIBV, AIIBVI, AIVBVI і тверді розчини на їх основі.

Застосування низькотемпературних методів [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) дає змогу не тільки створювати гетеропереходи з різкими межами поділу і *p–n-*переходів, але й сприяє удосконаленню створюваних [епітаксіальних](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) композицій. Розвиток низькотемпературної молекулярно-пучкової [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) і [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) із застосуванням металоорганічних сполук уможливив створення високоякісних гетероструктур ряду сполук типу AIIIBV на кремнієвих підкладках (GaAs/Si, GaAs-GaAlAs/Si, InР/Si, GaР/Si). Це відкриває нові можливості на шляху інтеграції електронних пристроїв і підвищення їх швидкодії.

Метод молекулярно-пучкової епітаксії дозволяє створювати багатошарові композиції з надтонкими шарами, між якими формуються різкі гомо- або гетеропереходи. Такі композиції є, по суті, новим типом напівпровідників, оскільки їх властивості визначаються характером розподілу, товщиною і набором сполук у шарах. Товщини окремих шарів можуть бути доведені до значень, менших за довжину вільного пробігу [електронів,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) що дозволяє «конструювати» зонну структуру напівпровідника. Ідеться про новий напрям у техніці [вирощування монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2686.html) – кристалоінженерію, створення періодичних структур з ультратонкими прошарками – надґраток, фізичні властивості яких визначаються квантово-розмірними ефектами.

### 2.3. [Легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) неорганічних напівпровідників

Для створення напівпровідникових наноструктур майже завжди використовують розроблені для об’ємних напівпровідників методи легування різноманітними домішками.

Для виготовлення напівпровідників електронного типу провідності (*n-*типу) з певною [концентрацією](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) [носіїв](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряду (електронів) зазвичай використовують донорні домішки, що утворюють неглибокі енергетичні рівні в забороненій зоні поблизу дна зони провідності (енергія іонізації становить близько 0,05 еВ). Напівпровідники діркового типу провідності (р-типу) виготовляють аналогічним чином – веденням акцепторних домішок, що утворюють мілкі енергетичні рівні в забороненій зоні поблизу верху валентної зони. Такі домішки за кімнатних температур майже цілком іонізовані, тому [концентрація](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) [носіїв](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряду приблизно дорівнює [концентрації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) домішок. Для Ge і Si основними донорними легувальними домішками є елементи V групи таблиці Менделєєва: Р, As, Sb, a акцепторними – елементи III групи: В, Al, Ga, In.

Для сполук типу AIIIBV використовують легувальні домішки елементів VI групи (S, Se, Ті, Sn), а також елементи II групи (Be, Mg, Zn, Cd). Елементи IV групи (Si, Ge) залежно від умов виготовлення [кристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) і епітаксіальних шарів сполук типу AIIIBV можуть виявляти як донорні, так і акцепторні властивості.

У сполуках типу AIIBVI і AIVBVI вплив домішок сильно ускладнюється наявністю власних точкових структурних [дефектів.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) Необхідний тип і значення провідності в них досягаються прецизійним регулюванням відхилення сполуки від стехіометричного складу, що забезпечує задану [концентрацію](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) певного типу власних точкових [дефектів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) структури в кристалах.

Легувальні домішки утворюють тверді розчини заміщення і мають досить високу розчинність (1018–1020 атомів/см3) у широкому інтервалі температур. Максимум розчинності припадає на температурний інтервал 700–900 °С у Ge, 1200–1350 °C у Si і 1100–1200 °С у GaAs. Ці домішки є малоефективними центрами [рекомбінації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3868.html) [носіїв](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряду й порівняно слабко впливають на час їх життя.

Домішки важких [металів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/589.html) (Fe, Ni, Cr, W, Cu, Ag, Аu й ін.) у більшості напівпровідників утворюють енергетично глибокі, часто багатозарядні донорні або акцепторні рівні в забороненій зоні, мають велику ймовірність захоплення [носіїв](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряду, є ефективними центрами [рекомбінації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3868.html) [носіїв заряду](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) і приводять до суттєвого зниження їх часу життя. Ці домішки мають малу розчинність у напівпровідниках і дуже малі значення коефіцієнтів розподілу між [кристалом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) і [розплавом.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) [Легую](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html)ть ними у тих випадках, коли треба виготовити напівпровідники з малим часом життя [носіїв заряду](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) або високим питомим опором, що досягається компенсацією неглибоких енергетичних рівнів протилежної природи. Цей метод часто використовують для вирощування напівізолювальних [кристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) широкозонних напівпровідників типу AIIIBV (GaAs, GaIn). Легувальними домішками є Сr, Fe, Ni.

Напівпровідники зазвичай легують безпосередньо в процесах виготовлення [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) і епітаксіальних структур. Домішку вводять до [розплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) у вигляді елемента або [сплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4178.html) з напівпровідником (лігатури). Часто [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) здійснюють із газової фази цього елемента або його легколетких сполук. Це – основний спосіб [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) у процесах [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) для [кристалізації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2192.html) із газової фази. Під час молекулярно-пучкової [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) джерелом легувальної [домішки](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3374.html) зазвичай є сама елементарна домішка. Для розрахунку необхідного вмісту легувальної домішки потрібно знати необхідну концентрацію та залежність між [концентрацією](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) домішки і заданими властивостями напівпровідників, а також основні фізико-хімічні характеристики домішки: коефіцієнт розподілу між газовою фазою і [кристалом,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) пружність [парів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) і швидкість випарування у широкому інтервалі температур, розчинність у твердій фазі і т. ін.

Одна з головних проблем [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) – забезпечення рівномірного розподілу домішки по епітаксіальному шару. Під час напрямленої [кристалізації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2192.html) з [розплаву](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) розподіл домішки по довжині злитка досягається або підтриманням її постійної [концентрації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) у [розплаві](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) за рахунок його підживлення з твердої, рідкої або газової фаз, або програмованою зміною ефективного коефіцієнта розподілу домішки з відповідною зміною параметрів процесу вирощування.

Під час зонної перекристалізації зазвичай використовують цільове завантаження домішки в початкову розплавлену зону з наступним її проходженням через увесь кристал. Ефективний спосіб підвищення об’ємної однорідності [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) – вплив на масоперенесення у [розплаві](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) накладенням магнітного поля. Однорідного розподілу домішки по товщині шару в процесі рідиннофазної [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) досягають [кристалізацією](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2192.html) в умовах постійної температури з підживленням [розплаву,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3816.html) а під час газофазної [епітаксії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5393.html) – підтриманням постійної [концентрації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) легувальної домішки в газовій фазі над підкладкою протягом усього процесу нарощування.

Напівпровідники можна легувати також методом радіаційного впливу на [кристал:](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) у результаті ядерних реакцій за участю власних [атомів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) речовини утворюються електрично-активні домішки. Найбільший інтерес для радіаційного [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) становить опромінення тепловими [нейтронами,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2822.html) які мають велику проникність, що забезпечує підвищену однорідність [легування. Легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) методом опромінення тепловими [нейтронами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2822.html) забезпечує строго контрольоване введення заданих [концентрацій](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) домішки і рівномірний її розподіл в об’ємі [кристала](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html). Однак у процесі опромінювання в [кристалі](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) утворюються радіаційні [дефекти,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) які видаляються наступним високотемпературним відпалом. Крім того, може наводитися [радіоактивність,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3791.html) що потребує витримування зразків після опромінення. [Легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) методом опромінення тепловими [нейтронами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2822.html) зазвичай використовують для виготовлення однорідно легованих [фосфором](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4854.html) [монокристалів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2687.html) Si з високим питомим електричним опором. Цей метод застосовний також для GaAs і ряду інших напівпровідників.

Для створення структур з p-n переходами для напівпровідникових приладів широко використовують [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) методом дифузії домішок. Профіль [концентрації](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) домішки під час [дифузії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) описується зазвичай функцією похибок і має вигляд плавної кривої, характер якої визначається такими факторами: температурою і часом проведення процесу; товщиною шару, з якого здійснюється [дифузія;](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) [концентрацією](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) і формою перебування домішки в джерелі, а також її електричним зарядом і можливістю взаємодії із супутніми домішками та [дефектами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) у напівпровіднику.

Через малі значення коефіцієнта [дифузії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) основних легувальних домішок дифузійне [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) проводять за високих температур (для Si, наприклад, за температури 1100–1350 °С) і протягом тривалого часу; легування супроводжується генеруванням у [кристалі](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) великої кількості структурних [дефектів,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) зокрема [дислокацій.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1387.html) У разі дифузійного [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) виникають труднощі щодо формування тонких легованих шарів і досить різких p–n-переходів.

Для виготовлення тонких легованих шарів ефективнішими є процеси іонного [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) (іонної імплантації) – уведення домішкових [атомів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) у приповерхневий шар матеріалу через бомбардування відповідними [іонами,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) енергія яких становить від декількох кілоелектрон-вольтів до декількох мегаелектрон-вольтів. Перевагами методу іонної імплантації є можливість уведення майже будь-якої домішки в напівпровідник, низькі робочі температури процесу, гнучке керування [концентрацією](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) і профілем розподілу домішки. [Легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) через діелектричні покриття з формуванням тонких сильнолегованих шарів забезпечили поширення цього методу в технології напівпровідникових приладів. Однак у процесі іонного [легування](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2289.html) генеруються власні точкові [дефекти](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) структури, виникають ділянки розупорядкування ґратки, а в разі великих доз – навіть аморфізовані прошарки. Тому для виготовлення якісних легованих шарів провадять відпал уведених [дефектів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1240.html) за температур, істотно нижчих, ніж у випадку [дифузії](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) (не вище 700–800 °С). Після відпалу властивості імплантованих шарів наближаються до властивостей матеріалу, легованого до таких самих [концентрацій](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) традиційними методами.

**2.4.** **Нанокристалічний кремній**.

Нанокристалічний кремній (nc-Si) відноситься до нанофазних матеріалам, в яких атомний порядок, що виникає, створює суттєвоний вплив на їх фізико-хімічні параметри, зумовлює нові властивості, пов'язані з процесами, що протікають як усередині нанорозмірних областей, і на межфазних кордонах. Плівки nc-Si представляють собою аморфний матеріал з кристалічними включеннями, наявність кояких передбачає поліпшені електричні, оптичні та деградаційні властивості нанокристалічних кремнієвих плівок. Однак інтерес дослідників у синтезі цього виду кремнію обумовлений ще й можливістю управління властивостями цього матеріалу за допомогою різних технологічних параметрів, які визначають розмір та кількість кристалів в аморфній матриці. Таким чином, є можливість отримувати матеріал із заданими властивостями, керуючи його кристалічною структурою на нанорівні.

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

Розроблені технологічні процеси дозволяють керувати структурними властивостями тонких плівок кремнію з нанокристалічними включеннями. Встановлено залежності різних властивостей (електрофізичних, оптичних, механічних термоелектричних, фотоелектричних та радіаційних) від розмірів нанокристалів та співвідношення аморфної та нанокристалічної фази [4].

Таблиця 2.1. Порівняння параметрів плівок аморфного та нанокристалічного кремнію.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр матеріалу | аморфний кремній, | нанокристалічний кремній, |
| ширина забороненої зони,еВ | 1,75 | 1,98-2,24 |
| рухливість електронів,см2/В с | 0,1 | 40 |
| Рухливість дірок,  см2/В с | 0,001 | 0,2 |
| Фото чутливість ϭpb/ϭd | 7103 | 5105 |
| Стабільність( деградація фото характеристик) | На 35% | На 10% |

На основі даного матеріалу можна отримувати високочутливі фотоприймачі видимого та ультрафіолетового випромінювання, світловипромінюючі прилади, тонкоплівкові сонячні елементи наземного і космічного застосування з розширеною смугою детектування та радіаційною стійкістю, тонкоплівкові транзистори з підвищеною стабільністю для широкоформатних дисплеїв та індикаторних панелей.

**2.5. Технологія отримання та властивості наноструктурованого**

**кремнію**

Нанокристалічний кремній (nc-Sі) є аморфною матрицею, в якій розташовані нанокристаліти. Іншими словами, це проміжна фаза між аморфним і мікрокристалічним кремнієм.

Методи одержання нанокристалічних кремнієвих плівок базуються на методах, які використовуються для отримання аморфного кремнію. Нанокристалічні кремнієві плівки можна отримати безпосередньо тими ж методами, що і аморфні, шляхом забезпечення відповідних

технологічних параметрів даного методу або шляхом перекристалізації аморфних плівок Для нанесення плівок nc-Sі використовуються фізичні (лазерне випаровування, іонно-плазмове або магнетронне розпилення), хімічні (хімічне газофазне осадження) та фізико-хімічні методи (розкладання силану в магнетронній камері). Для формування кремнієвих нанокристалітів в аморфних плівках використовують лазерну та термічну перекристалізацію, імплантацію іонів кремнію та анодування.

Метод лазерного випаровування або імпульсного лазерного осадження (ІЛО) полягає у випаровуванні атомів мішені під дією лазерного променя і подальшому осадженні їх на підкладці. 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, які містять багато дефектних центрів.

Ці кремнієві кластери осідають на підкладку і є зародками майбутніх нанокристалітів, які ростуть за рахунок приєднання сусідніх кластерів або нових із газової фази. Дефектні центри нанокристалітів пов'язані з наявністю на поверхні обірваних зв'язків, які пасивуються після відпалу в атмосфері азоту.

Для зменшення розмірів кремнієвих нанокристалітів проводять окислення плівок, що викликає утворення навколо наноструктур SiOх, тобто. ізоляцію наночастинок. Очевидно параметрами, які визначатимуть осадження нанокристалічної кремнієвої плівки, є щільність енергії та довжина хвилі лазера, температура підкладки, тиск газу у газовій камері. Однак на сьогодні недостатньо досліджень щодо визначальних параметрів в осадженні нанокристалітів даним методом є лише відомості щодо впливу зазначених параметрів на розмір нанокристалітів. Серед різних варіантів іонного розпилення найчастіше для нанесення нанокристалічних кремнієвих плівок використовують ВЧ реактивне магнетронне розпилення. Особливістю даної системи іонного розпилення є наявність в прикатодній області електричного і магнітного полів, спрямованих перпендикулярно один одному

Завдяки магнетронному розпорошенню збільшується швидкість нанесення плівок і робочий тиск зменшується на порядок, а, отже, зменшується і можливість забруднення плівок газовими включеннями. Як правило, як реактивний газ використовують водень. Було показано, що таким методом можна отримати нанокристалічні кремнієві плівки у певному діапазоні водневого розчинення аргону та вище певного порогового значення тиску.

Так, нанокристаліти формувалися в плівці в діапазоні водневого розчинення 30 ... 80% [5]. 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 через низький тиск (5 Па) кристалізація не виникає, і плівка залишається аморфною. При тисках понад 5 Па кристалізація має місце, що зростає в міру зростання тиску. Це, очевидно, пов'язано з тим, що кристалізація виникає в результаті хімічної реакції поверхні плівки з воднем,стан якого може сильно залежати від тиску [2].

Отже, ключовим фактором у формуванні нанокристалітів методом реактивного магнетронного розпилення є наявність водню.

Метод магнетронного розпилення є простою технологією, яка забезпечує осадження нанокристалічних кремнієвих плівок при порівняно високій швидкості та низькій температури.

Метод хімічного газофазного осадження (CVD) ґрунтується на хімічних реакціях, що відбуваються в газовій фазі у приповерхневій ділянці. Для нанесення нанокристалічних плівок кремнію використовують реакцію розкладання моносилану або хлорвмісних реагентів (Si2Cl2, SiCl4), що стимулюється нагріванням (TECVD, HWCVD) або тліючим розрядом (RECVD). Плівки нанокристалічного кремнію можна отримати методом PECVD, якщо умови плазми є близькими до перехідного режиму - γ або, як його ще називають, режиму порошкового утворення.

Інформація про перехід α – γ дає вимір імпедансу плазми, оскільки відомо, що це перехід супроводжується переходом плазми нанорозмірних кремнієвих кристаллітів і кластерів дуже мала, щоб вони об'єдналися. При досягненні умов перехідного режиму щільність кластерів стає достатньою для появи їх агломерації і, таким чином, агломерати або наночастки розміром до 10 нм можуть робити внесок у вирощування. У режимі має місце коалесценція агломератів, тобто. утворення великих порошків, які негативно заряджені через приєднання електрона і не можуть робити внесок у вирощування плівки [5]. Отже, лише за умови збереження параметрів плазми, близькими до параметрів перехідного режиму - γ, мається можливість отримувати нанокристалічні плівки методом PECVD.

До головних параметрів, що визначають появу перехідного режиму α – γ, відносяться: загальний газовий тиск, швидкість потоку силану та водневе розчинення. Існує певний діапазон тисків та швидкостей потоку силану, в межах яких у газовій фазі формувалися нанокристаліти. Ці діапазони підбираються безпосередньо кожної технологічної установки й у залежність від інших технологічних властивостей вирощування плівки. Так, [5] було встановлено, що оптимальний діапазон тисків становить 2•105-3•105 Па на частоті 13,56 МГц, у той час, як цей діапазон зсувається до нижчих значень

1,4 • 105-2 • 105 Па для плівок, обложених при 40,68 МГц. Оптимальний діапазон для швидкостей потоку силану для частоти 13,56 МГц і тиску 240 Па відповідає 2,5-7 см3 • с-1 [3]. Водневе розчинення моносилану значно збільшує швидкість зародка утворення. При відсутності подачі водню радикали, сформовані плазмовим розкладанням моносилана, більше роблять свій внесок у вирощування вже зароджених частинок, ніж у створення нових зародків [6].

Крім процесів, що відбуваються в плазмі, важливе значення для зародка утворення та зростання плівки мають процеси, що відбуваються на межі підкладки - плазма і, власне, на самій підкладці.

У цих процесах факторами, що впливають, є водневе розчинення моносилану і температура підкладки відповідно. Висока концентрація водню зрушує хімічну рівновагу процесу зростання - травлення,який протікає на межі плазма - плівка, у напрямі інтенсивного травлення енергетично невигідних (аморфних) змін структурної сітки зростаючої плівки. В результаті відбувається переважне зростання кристалічних зародків [8]. Крім того, введення водню забезпечує пасивацію обірваних зв'язків нанокристалітів під час плівкового вирощування. Температура підкладки також керує структурою плівки. Так, для високих температур підкладки поверхневий коефіцієнт більший за дифузію радикалів, що сприятливо для заняття ними зручних місць для утворення нанокристалічних кремнієвих зародків [8]. Зростання нанокристалічної плівки методом PECVD можна 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 - γ. Інший можливий механізм зародкаутворення пов'язаний з дисоціацією кремнієвих кластерів, які осіли на підкладці, та наступною коалесценцією утворених кремнієвих атомів. Цей процес менш ймовірний, але розчинення силану воднем значно збільшує ймовірність цього процесу. Зростання нанокристалітів у плівці відбувається шляхом об'єднання двох сусідніх зародків та/або приєднання кремнієвих атомів, які утворилися в результаті дисоціації кремнієвих кластерів. При цьому вирішальним фактором є температура підкладки, під дією якої має місце дисоціація водневих зв'язків.

Найбільш поширеною частотою в PECVD системах є 13,56 МГц. Проте останнім часом було досліджено процес вирощування nc-Sі плівок на 27,12 та 40,68 МГц, а також в умовах мікрохвильової плазми на 2,45 ГГц. Використання вищих частот визначає більш ефективне розкладання силану, що дає можливість зменшити густину прикладеної потужності, збільшити швидкість осадження, знизити тиск [8]. Нестаціонарні методики PECVD передбачають імпульсне перемикання режимів осадження та використовуються з метою отримання у плівках нанокристалітів контрольованого та однакового розміру [10]. Іншим способом стимулювання розкладання моносилану є нагрівання. Для отримання нанокристалічних кремнієвих плівок було використується спеціально розроблена модифікація даного методу.

Суть даного методу полягає у розпиленні реагуючого газу (суміш моносилану та газоносія) спеціальним соплом, яке сканує підкладку великої площі, на гарячу підкладку. У ході одного сканування утворюється надтонкий аморфний шар, у якому в перерві розпилення під дією високої температури утворюються нанокристаліти [8]. Отже, у цьому методі вирішальним фактором у формуванні нанокристалітів є температура підкладки. Різновидом термічно стимульованого CVD є осадження з розжареної нитки (HWCVD). Суть методу полягає у розпиленні моносилану на розжареній нитці, яка розташована поруч із нагрітою підкладкою [8]. Метод термічно стимульованого CVD має ряд переваг у порівнянні з PECVD: відсутність водню в процесі вирощування та зіткнень високоенергетичних частинок плазми з поверхнею плівки, що погіршує якість плівки. Високі температури підкладки призводять до конденсованої плівки і її гладкої поверхні, яка необхідна для використання в плівкових пристроях. Однак, з іншого боку, відсутність водню буде спричиняти наявність обірваних зв'язків, що погіршує електричні властивості плівок, а високі температури підкладки вносять проблему їх домішкового.забруднення.

Для утворення нанокристалічних кремнієвих плівок використовується розкладання хлорвмісних реагентів під дією плазми. В даному методі ключовим фактором фазового переходу аморфно-нанокристалічний кремній є температура підкладки. Причому існуєе певна порогова температура, нижче якої аморфна кремнієва сітка виявляє найбільший безлад, викликаний атомами хлору (оскільки його розмір майже такий же, що і у кремнію, а поверхня, яка росте, закінчується більшою кількістю атомів хлору, ніж

водню), а вище - має місце ослаблення напруг стискання, спричинених безладом. Крім ослаблення напруг стискання можливою причиною орієнтованого фазового переходу аморфно-нанокристалічний кремній є збільшена хімічна реактивність.

SiCl - d (d - обірваний зв'язок) та SiHCl комплексів, утворених в результаті розриву Si - Si зв'язків атомним воднем, який обумовлений сильною електронегативністю атомів хлору. Перевагою даного методу є можливість низькотемпературного вирощування кремнієвих нанокристалічних плівок [5]. Метод розкладання силану в магнетронній камері (MASD) є комбінацією двох процесів: розкладання силану в плазмі тліючого розряду і магнетронне розпилення кристалічної кремнієвої мішені іонами, генерованими в тому ж розряді, що тліє. Особливістю даного методу з точки зору отримання nc-Sі плівок є те, що структура плівки формується як з радикалів та нанокристалітів, утворених у силан-аргоновій плазмі, так і з частинок кремнієвої мішені, що розпорошується. Тобто. у методі MASD порівняно з методом PECVD з'являються додаткові центри кристалізації. Крім того, існує відмінність між цими двома методами та 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 лежить на поверхні плівки різко збільшується, тобто. Створюються сприятливі умови для утворення нанокристалітів.

Більш того, високі температури осадження призводять до низького вмісту водню плівках [8)

Отже, вирішальним фактором уформуванні нанокристалітів у даному методі є температура підкладки. Основна перевага даного методу полягає у

можливості отримання нанокристалічних кремнієвих плівок з низьким

вмістом водню. До іншого напряму одержання нанокристалічних кремнієвих плівок слід віднести формування нанокристалітів в аморфній плівці під впливом певних зовнішніх факторів: відпал, лазерне опромінення, імплантація іонів кремнію.

Ідея переходу від аморфної до нанокристалічної фази при темпіратурній кристалізації полягає в тому, що при дії високих температур має місце дисоціація водневмісних зв'язків і утворення зв'язків Sі - Sі, тобто. зростання кристалічності. Тим не менш, істотним недоліком даного методу є використання високих температур, які небажані і недопустими для певних видів підкладки. Тому набув широкого поширення інший метод кристалізації аморфних плівок – лазерний.

Суть методу у тому, що аморфна плівка підлягає дії наносекундних імпульсних впливів випромінювання ексімерного лазера При цьому все випромінювання поглинається в плівці і не нагріває підкладку вище

точки плавлення під час імпульсу.

Під дією лазера в плівці формуються макроскопічні області розплаву, з яких формуються нанокристаліти. Умовою появи нанокристалітів в даному методі є використання плотності енергії в імпульсі вище граничної величини.

Згідно з літературними даними, цей поріг становить 120 – 150 мДж/см2 залежно від експериментального обладнання

Однак кристалізація мала місце не тільки при дії одиночного імпульсу з граничною щільністю енергії, а і при дії певної кількості імпульсів з величинами густини енергії значно нижче за поріг.

Отже, до вирішальних факторів появи нанокристалітів в аморфній плівці відносяться щільність енергії імпульсу та кількість імпульсів. Ще одним методом одержання нанокристалічного кремнію є імплантація іонів кремнію в аморфну ​​плівку. Імплантація проводилася іонами кремнію з енергіями 30 – 120 кеВ та дозами 1012…1014 см-2. Як було встановлено [10], імплантація іонів кремнію створює як дефекти в плівці аморфного кремнію, так і нанокристаліти. Однак при цьому важливо, щоб вихідна плівка кремнію аморфного не містила центрів кристалізації. В іншому випадку матиме місце не утворення нанокристалітів, а інтенсивна кристалізація плівки [10].

Плівки nc-Si використовуються для створення різних електронних та оптоелектронних приладів, зокрема, фотоприймачів, сонячних елементів. У більшості робіт, присвячених вивченню електричних та фотоелектричних властивостей даного матеріалу, вимірювання проводилися на плівках, товщина яких близька до 1 мкм. У той же час в електронних та оптоелектронних структурах використовуються плівки істотно меншої товщини (сотні і навіть десятки нанометрів).

Проведені дослідження показали, що величина провідності та фотопровідності плівок nc-Si залежить від їх товщини, причому характер зміни даних параметрів при зміні товщини різний для нелегованих та легованих плівок. Проблема інтерпретації даних по фотопровідності плівок товщиною, що становить десятки і сотні нанометрів, пов'язана в тому, що товщина порівняна з дифузійною довжиною нерівноважних носіїв заряду (50-150 нм) і характерними розмірами області приповерхневого викривлення зон, що виникає в результаті наявності. Крім цього, поблизу поверхні плівки знаходиться шар товщиною 10-20 нм, концентрація дефектів у якому перевищує концентрацію дефектів обсягом на 2-3 порядку. Вказані особливості ускладнюють з'ясування факторів, що визначають фотопровідність тонких плівок nc-Si. Зокрема, зменшення фотопровідності нелегованих плівок при зменшення товщини пов'язують або зі збільшенням концентрації дефектів у тонких плівках, або з наявністю позитивного заряду в приповерхневому шарі. Що стосується механізму провідності постійного струму nc-Sі плівок,то тут використовують два основні підходи. Один із підходів базується на квантових ефектах, а інший на основі теорії протікання. Згідно з квантово-механічними уявленнями, nc-Sі плівка є системою кристалічних квантових точок, введених в аморфну ​​матрицю.

Оскільки нанокристаліти та аморфна фаза відрізняються шириною забороненої зони, то на їх межі утворюється гетероперехід. Дана провідність є термічно активованою та здійснюється наступним чином. Через зменшення фононного розсіювання в малорозмірних системах енергія активації носіїв заряду в кремнієвих зернах порівняно низька. В результаті електрони спочатку будуть термічно активовані до квантових стінок у гетеропереходах, а потім тунелюватимуть крізь бар'єр межі розділу. Зі зростанням температури осадження кількість кремнієвих нанокристалітів зростає, що призводить до зростання провідності гетеропереходів подібної структури [9].

З іншого боку, провідність у nc-Sі плівках можна пояснити з точки зору теорії протікання, не враховуючи квантових ефектів. Так, при досягненні об'ємної частки кристалічності Xc критичного значення близько 16% у плівці утворюється перколяційний кластер з нанокристалітів, що супроводжується зростанням провідності. У цьому випадку протікання струму здійснюється системою нанокристалітів, і провідність на багато порядків перевищує провідність аморфної матриці. Якщо ж об'ємна частка кристалічності менша за поріг протікання, то перколяційний кластер не утворюється, і провідність обумовлюється властивостями аморфної фази. Проте тонкі плівки, товщина яких можна порівняти з розміром кристаллітів, некоректно розглядати теоретично провідності як тривимірну систему. У разі двовимірної системи утворення перколяційного кластера відбувається при об'ємній частці кристалічності > 50% [9]. Обидві теорії сходяться на тому, що при зростанні ХС провідність зростає. Так, при Хс <30% провідність становила 10-10-10-12 Ом-1 см, а при Хс > 50% провідність коливалася в діапазоні 10-8-10-3 Ом-1 см, енергія активації у своїй становила 0,22…0,6 еВ [8]. Звідси випливає, що керувати провідністю плівок можна, змінюючи величину Х за допомогою технологічних параметрів.

**2.6. Пористий кремній.**

Пористий кремній (ПК або por-Si) є унікальним матеріалом у плані своїх геттеруючих, пасивуючих, просвітлюючих та оптичних властивостей. Цим пояснюється дедалі більша кількість досліджень щодо мікро – і оптоелектронних застосувань ПК [10]. У плані застосувань, слід зазначити, що донедавна ПК привертав увагу дослідників, головним чином, своїми люмінесцентними властивостями. Однак широке вивчення інших його властивостей відкрило перспективи численних інших застосувань ПК: сонячні елементи, біотехнологічні системи, оптоелектронні пристрої,сенсори.

З методів отримання шарів ПК найбільш поширеними є два методи: анодного електролітичного травлення монокристалічного кремнію в розчинах на основі плавикової кислоти та хімічного травлення [10]. Перший метод дозволяє в широких діапазонах змінювати властивості шарів пористого кремнію, але має кілька істотних недоліків, серед яких складність поєднання зі стандартною кремнієвою технологією, неповне використання площі пластини, неможливість масової обробки виробів [10]. Як відомо, мікроструктура визначає більшість фізичних властивостей матеріалу. Зокрема, багато властивостей ПК визначаються квантово-розмірними ефектами.. Але різноманіття структур пористого кремнію, яке залежить від стану поверхні кремнію, його рівня легування, режимів анодування або хімічного травлення, складу травників, не дозволяє однозначно інтерпретувати результати багатьох дослідників [6].

Механізми зростання пористого та нанопористого кремнію.

При вирощуванні шарів пористого кремнію під час анодної обробки у розчинах плавикової кислоти відбувається утворення вузьких ”каналів травлення”, що йдуть углиб кремнієвого зразка. У ході подальшого травлення не тільки збільшується довжина цих пір, але і самі пори поступово розширюються до тих пір, поки тонкі стінки, що їх поділяють не будуть частково зруйновані. В результаті на поверхні кремнієвого зразка залишається безліч залишків цих стінок у вигляді ниток, розташованих переважно перпендикулярно поверхні або в напрямі кристалографічних осей. Товщина таких ниток здебільшого не перевищує одиниць нанометрів, що зумовлює виникнення в них низки квантово-розмірних ефектів, зокрема збільшення ширини забороненої зони і, як наслідок, можливість збудження фотолюмінесценції у видимій області спектра.

В основі більшості сучасних теорій освіти por-Si, як і раніше, лежить ідея про витравлення в кремнії ниткоподібних пор [8]. За більш детального вивчення цього процесу виникли, як мінімум, дві проблеми.

По-перше, потрібно було зрозуміти причини утворення на вихідній однорідній поверхні монокристалічного кремнію ділянок більш інтенсивного травлення, що зумовлюють зародження пор. По-друге, потрібно пояснити переважне розчиння кремнію вглиб підкладки, а не в сторони. Крім того, у технології виготовлення фотоелектричних перетворювачів цікавить використання його поліфункціональних властивостей та особливості його утворення на текстурованій поверхні.

Що стосується початкового етапу пороутворення, то передбачалося, що зародження пір пов'язане з розтравленням наявних на поверхні монокристалічного кремнію порушень кристалічної структури (виходів дислокацій, включень, домішок тощо) [10].

При хімічному чи електролітичному травленні таких поверхонь ними легко утворюються звані ямки травлення. Проте відомо, що просторові масштаби цього явища (мікрометри) зовсім не можна порівняти з масштабами кремнієвих фрагментів, що утворюються при ”вирощуванні” por-Si (одиниці нанометрів). Добре відомо також, що por-Si утворюється на кремнії як p-, так

і n-типу провідності з різними рівнями легування. Останнім часом намітилася низка нових підходів до проблеми зародження пір.

Насамперед, це теоретичні роботи, що показують можливу нестабільність плоскої межі розділу напівпровідник/електроліт по відношенню до малих збурень, що виникають у процесі електролізу [9]. Передбачається, що оптимальна довжина хвилі цих збурень визначає порядок величини відстаней між порами [10]. Ряд авторів пов'язують початковий етап пороутворення з виділенням газоподібного водню при електролітичному розчиненні Si, який утворюється при окисленні сполук двовалентного кремнію іонами водню

[8]. Існують численні методи отримання por-Si з використанням не електролітичного, а чисто хімічного травлення кремнію. Для цього до складу травника поряд з HF вводиться сильний окислювач. Найчастіше для одержання пористого кремнію використовують склади: HF + HNO3 + H2O; NaNO2 + HF + оцтова кислота + гліцерин з різною концентрацією компонентів [5,6].

У умовах доокислення іонів Si2+ до Si4+ відбувається не іонами водню,а сильнішими окислювачами і без виділення водню. Очевидно, що розуміння механізмів утворення por-Si неможливе без урахування конкретних хімічних властивостей кремнію. Про це свідчать, зокрема, численні спроби отримання інших пористих напівпровідників, які, однак, поки що не дали реальних підтверджень того, що в їх властивостях проявляються квантово-розмірні ефекти.

Таким чином, згідно з сучасними уявленнями, в por-Si утворюються дві системи пір: великі «магістральні» пори мікрометрової ширини, що йдуть вглиб підкладки на десятки мікрометрів і добре видимі в оптичні мікроскопи, і значно короткі «нанопори», що відгалужуються від великих пір. Непрямим підтвердженням можливості утворення вторинних кремнієвих агрегатів з кристалічною структурою (нанокристалітів) є отримання люмінесцентних у видимій ділянці спектру пористих шарів на підкладках з аморфного кремнію.

Як показали проведені комплексні дослідження властивостей пористого кремнію, отриманого методом анодування, та нанопористого кремнію, виготовленого хімічним методом шляхом обробки у водних розчинах плавикової та азотної кислот, вони відрізняються за багатьма властивостями [7]. Управління функціональними властивостями цих матеріалів у широких межах забезпечується шляхом зміни складів травників та технологічних режимів, щільності анодного струму та часу травлення електрохімічного методу; часу травлення.

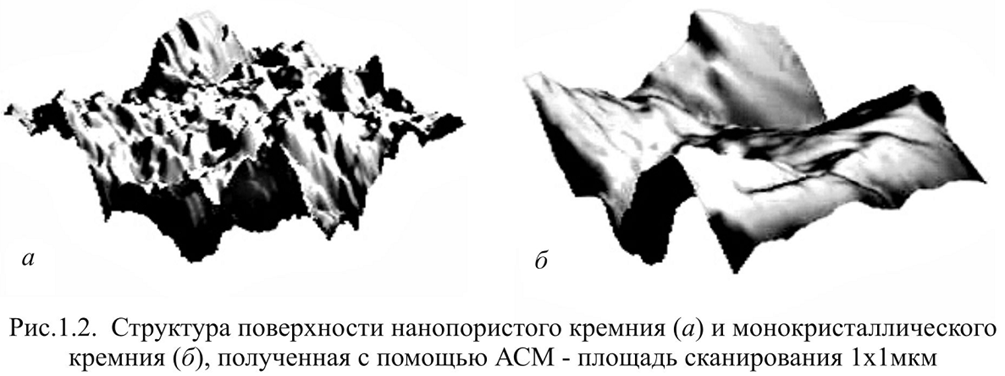
Дослідження структури, товщини шарів нанопористого кремнію та фотолюмінісценції показало, що всі зразки, незалежно від площі пористого кремнію характеризувалися високою однорідністю шарів пористого хімічного кремнію, що істотно відрізняється від шарів, отриманих електрохімічним травленням. Товщина отриманих шарів пор кремнію – ультратонка, розміром менше 20 нм.

Структура поверхні шарів пористого кремнію, отримана за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ), представлена на рис. 2.2, а.

Видно, що пористий кремній має впорядковану структуру та суворо

повторює морфологію чистого кремнію (рис. 2.2, б), створюючи пори по

всьому рельєфу поверхні кремнієвої підкладки.



Для детального вивчення окремих пор пористого кремнію використувався метод скануючої тунельної мікроскопії. Оцінка товщини шару показала, що вона менша за 20 нм, що добре корелює з висотою стовпців, які спостерігаються АСМ. Між зразками, отриманими за однакових умов, немає видимоъ відмінності у структурі поверхні. Для шару пористого кремнію, отриманого методом електрохімічного травлення спостерігається значне збільшення розмірів та округла форма новоутворень. Хімічний склад пористого кремнію визначався за допомогою методу лазерної мас-спектроскопії. Дослідження проводилося двічі на одній ділянці поверхні. При знятті першої спроби можна визначити хімічний склад безпосередньо поверхні шару пористого кремнію

Друга проба визначає склад нижчих шарів. Результати дослідження представлені у табл.2.2.

Таблиця 2.2. - Хімічний склад шару пористого кремнію [7]

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Хімічний елемент | полірований кремній | | | пористий кремній | | |
| 1-а проба,% | 2-а проба,% | | 1-а проба,% | 2-а проба,% | |
| H | 0.53 | | 0.54 | 0.90 | | 0.896 |
| Si | 99.3 | | 99.3 | 98.2 | | 98.1 |
| 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 | - | | - |
| Cb | - | | - | 0.51 | | - |

Пористі шари в кремнії, що створюються методом хімічного та електрохімічного травлення, ефективний геттер для атомів важких металів на пластинах монокристалічного матеріалу. Надзвичайно розвинена внутрішня площина поверхні пористого кремнію (близько сотень м2/см3), а також велика концентрація обірваних зв'язківсприяє накопиченню на поверхні домішкових атомів та їх хемосорбції з енергією активації вивільнення близько 2 еВ. Під час відпалу завдяки збільшеній рухливості поверхневих атомів кремнію відбувається їх міграція у напрямку від вершин до западин. При цьому порівняно великий потік кремнієвих атомів у напрямку до порів на кремнієвої поверхні може викликати проникнення частини їх в об'єм кремнію і міграцію всередину пластини завдяки градієнту концентрації. Цей процес прискорюється при підвищенні температури і протікає більш інтенсивно, коли рух атомів по поверхні обмежений. Це відбувається, наприклад, коли поверхня покрита якоюсь фізично адсорбованою плівкою, наприклад, плівкою металу Таким чином, проникнення нерівноважних атомів кремнію в міжвузлевому положенні всередину кремнієвої пластини може сприяти ефективному перебігу процесів вивільнення металевої домішки.

У процесі травлення пористого кремнію поверхні створюється частково окислений шар, збагачений воднем. При нагріванні такої поверхні в контакті з алюмінієм водень вивільняється, наприклад, шляхом наступної хімічної реакції:

SiO2(…Н,ОН...) + 2Аl → Аl2O3 + Si + 2H↑. (3.1.)

Атомарний водень, який вивільняється в процесі реакції, проникає всередину кремнієвої пластини, де він може ефективно пасивувати дефекти на межах зерен та в обсязі, зменшуючи рекомбінацію неосновних та основних носіїв заряду.

Таким чином, підвищена активність у видаленні домішкових атомів структури на підставі пористого кремнію з шаром алюмінію може бути пов'язаною, по-перше, з ефективною емісією міжузельних кремнієвих атомів з гетерної області. Це зумовлює вивільнення

вузлової домішки та переведення її в рухоме міжвульове положення, а також і вивільнення атомів металу з преципітатів та комплексів з іншими елементами. По-друге, збільшена ефективність геттерування в шарах пористий кремній-алюміній може бути викликана емісією атомного водню, який пасивує дефекти, зменшуючи, таким чином, концентрацію активних рекомбінаційних центрів.

Водень може проникати в Si на досить велику глибину при кімнатній і навіть нижчій температурі, при цьому ефективно взаємодіє з дефектами кристалічної решітки [9].

p-Si найбільш ефективними пастками є дрібні акцепторні домішки, радіус захоплення водню на які настільки великий (~ 4нм), що вони утворюють нейтральні пари водень - дрібний акцептор. Відомо, що воднева пасивація поверхні кремнієвих нанокристалів єтермічно та хімічно нестабільною. У результаті неконтрольованого зміни хімічного складу пористого шару відбуваються непрогнозовані зміни оптичних властивостей матеріалу [8]. Це ускладнює отримання адекватних та відтворюваних даних щодо будови пористого кремнію у взаємозв'язку з його люмінесцентними та оптичними властивостями. Для стабілізації фізичних та оптичних характеристик пористого Si часто застосовують окислювальні процеси шляхом модифікації складу електроліту, у якому формують пористий Si [9]. Відомо, що пари води є основним агентом, що окислює,і що входять до складу навколишньої атмосфери, по відношенню до поверхні Si, покритої SiHx-групами. Утворення природного оксиду при кімнатній температурі протікає механізмом дисоціативної адсорбції. У

результаті утворюються переважно поверхневі групи Si-OH(D) і SiH(D). Враховуючи значне ізотопне зрушення частот коливань зв'язків Si-D щодо Si-H, дослідження взаємодії пористого Si з важкою водою може бути інформативним методом оцінки хімічної стабільності пористого шару [6]. Анодну реакцію розчинення кремнію можна представити у такому вигляді

Si − SiF52 + 6HF = SiF52 + SiF62− + H2 + 4H+ + 2e-. (3.2):

Урахування водневої пассивації поверхні дозволили розрахувати потенціал утворення оксиду анодного кремнію і визначити потенціал переходу від утворення пористого Сі до полірувального травлення

Електрофізичні та оптичні властивості пористого кремнію.

На основі відмінностей у структурі пористого кремнію та у процесах формування в ньому областей, збіднених носіями струму, проведена класифікація електричних властивостей пористого матеріалу Пористий кремній може бути умовно класифікований на кілька груп, кожна з яких має свій набір відмітних властивостей.

Різноманітність електричних властивостей пористого кремнію та його контактів з металевим електродом і кремнієвою підкладкою приводять до широкого набору характеристик, що експериментально спостерігається, одношарових і багатошарових наноструктур з пористими шарами [8].

Відомо, що por-Si, залежно від режимів електрохімічної обробки, ступеня легування вихідного кремнію донорними або акцепторними домішками, складу електроліту і т. д. може мати широкий діапазон пористості від 2 до 85%. Очевидно, що пористий матеріал з обємом пор у кілька відсотків і por-Si з максимальною пористістю неминуче відрізняються один від одного не лише структурними, а й оптичними, люмінесцентними та електричними властивостями.

Нині досить переконливо доведено, що у процесі пороутворення навколо кожної пори можуть бути збіднені носіями заряду області. Як причини утворення збіднених областей зазвичай розглядаються три: захоплення носіїв заряду пастками на поверхні пір, вихід домішкових атомів в електроліт або на стінки пір та пасивація домішкових атомів воднем. Збіднення носіями заряду в розглянутих областях може бути значним, аж до переходу до стану зі своєю провідністю. Збіднені області можуть досить далеко поширюватися вглиб кремнієвої матриці внаслідок високих значень коефіцієнта дифузії водню.

Перенесення носіїв заряду в por-Si значною мірою залежить від величини пористості, діаметра пір, розмірів збіднених областей, ефективності процесів захоплення носіїв заряду на пастки і т.д.

До першої групи відноситься пористий матеріал, у якого збіднені області або відсутні або слабко виражені. Розмір питомого опору por-Si зростає в 1.2-2,4 рази щодо вихідної кремнієвої підкладки

Наступну групу утворюють пористі структури, у яких великі пори далеко відстоять одна від одної і тому збіднені області навколо пір не перекриваються. Питомий опір por-Si 2-ї групи перевищує питомий опір вихідного кремнію в 8-12 разів і пов'язаний з перенесенням носіїв заряду по низькоомних не збіднених ділянок кремнієвої матриці. Опір пористого кремнію залежить від режиму анодної обробки та зі зростанням щільності струму анодування воно зростає (рис. 2.3). Для кремнію з високою пористістю (понад 40-50%) структура матеріалу, отже, і характер провідності зазнають значних змін. Такий por-Si є сукупністю кремнієвих нанокристалітів з різною фрактальною розмірністю, що знаходяться в пористій матриці складного хімічного складу.

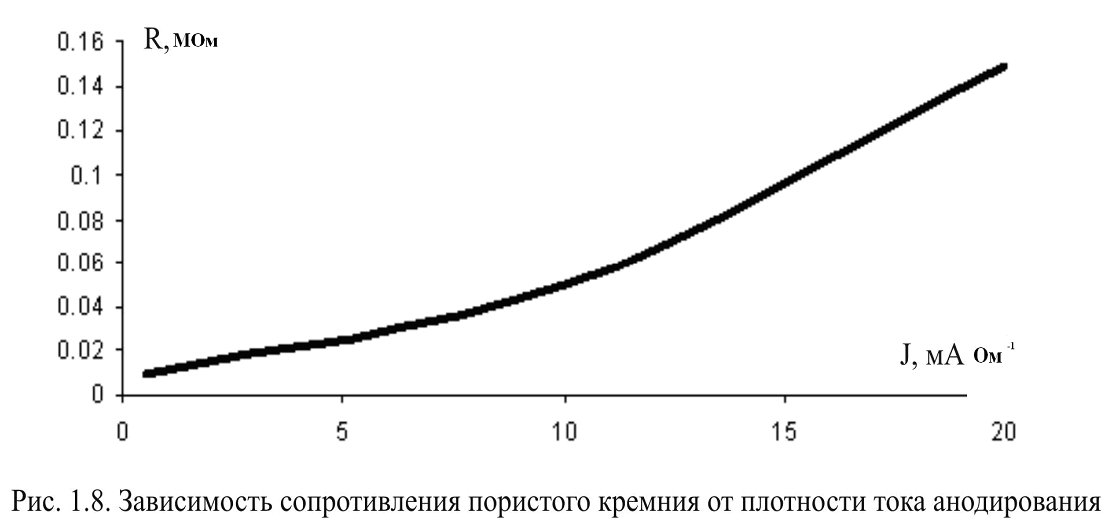
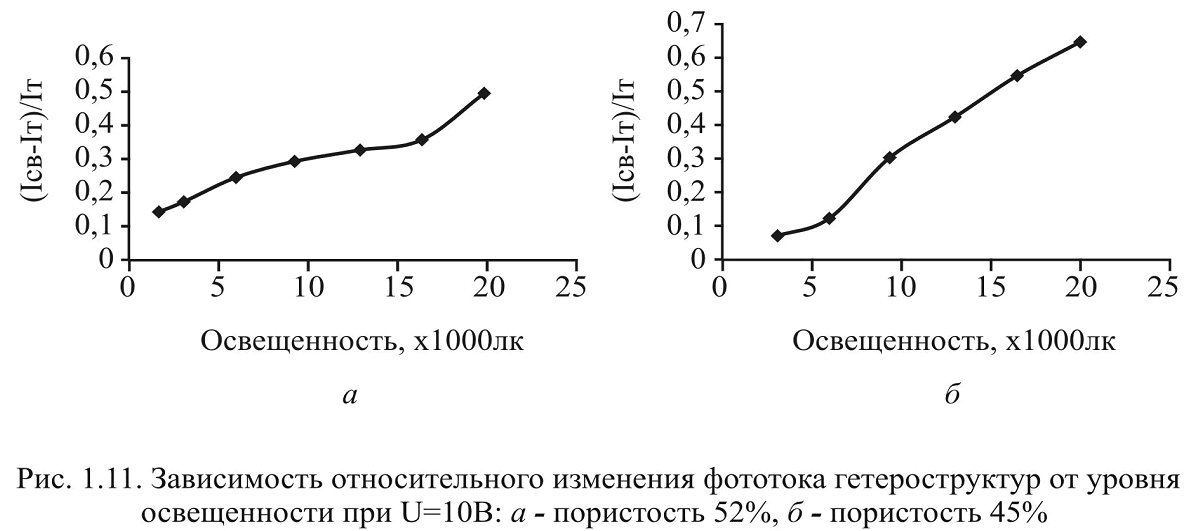


Рис.2.3. Залежність опору пористого кремнію від густини струму анодування.

Нанокристаліти кремнію розмірами від одиниць до десятків нанометрів є областями кремнію, не розчиненими і оточеними продуктами електрохімічних реакцій. При розмірах кристалітів менше 15-20 нм починають виникати квантово-розмірні ефекти, що призводять до квантування енергетичного спектра носіїв заряду,збільшення ширини забороненої зони до 1,7-3,4 еВ і до зменшення діелектричної проникності.

Носії заряду в системі з високою пористістю виявляються локалізованими, що призводить до аномально високого питомого опору por-Si, що досягає 109 Ом·м.. Фотоелектричні характеристики пористого кремнію, отриманого методом анодування, також залежить від величини пористості (рис. 2.4). Підвищення фоточутливості зі зростанням пористості пояснюється зменшенням коефіцієнта відбиття світла від більш розвиненої поверхні. На межі розподілу пористий кремній – монокристалічний кремній виникає гетероперехід.

Зміна ширини забороненої зони відбувається завдяки наявності квантово-розмірного ефекту. Цей ефект призводить до збільшення ширини забороненої зони, підтвердженням чого може бути фотолюмінесценції пористого кремнію [9].



Для пористого кремнію провідність та фоточутливість вища порівняно з нанопористим кремнієм, отриманим хімічним методом (рис.2.5), що обумовлено відмінністю механізму перенесення носіїв заряду та оптичним поглинанням. Усі плівки характеризуються

несиметричними вольт-амперними характеристиками, що зумовлено

наявністю потенційних бар'єрів у структурі плівок на кордоні

морфологічних переходів та неомічність контакту Ti-Ni.

Для гетероструктур спостерігається діодна характеристика, пряма

гілка якої описується законом Iпр~exp(eU/mkT), де коефіцієнт неідеальності m знаходиться в межах від 1 до 4 і залежить від рівня пористості. Коефіцієнт випрямлення при U=1 B для p=45% становив 164,1;

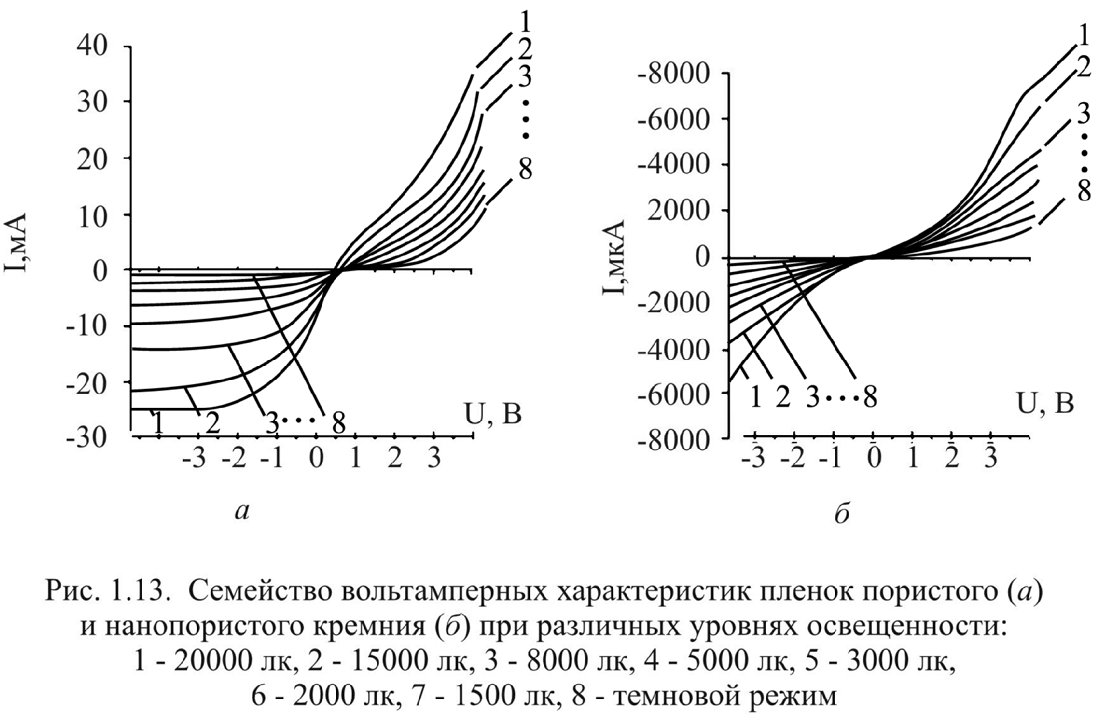
для p=52% дорівнював 110,2 і для p=55% дорівнює 56,0 (рис. 2.5).

Підвищені зворотні струми у зразків з високим рівнем пористості, можливо, протікають внаслідок більш глибокого проникнення атомів металу вглиб шару ПК по порах і струмів витоку поверхнею.

Обробка отриманих ВАХ проводилась у рамках моделі двох бар'єрів.

Враховувалося як випрямлення контакті Тi/ПК (НПК),так і існування випрямляючого переходу ПК (НПК)/МК. Ефективна робота цього

гетеропереходу заснована на відмінностях матеріалів за шириною забороненої зони та величиною концентрації носіїв заряду



При подачі позитивного потенціалу на підкладку діод виявляється включеним у прямому напрямку, і має місце інжекція дірок із сильно легованої підкладки у ПК (НПК), для якого характерна мала концентрація носіїв заряду.

Основним недоліком для застосування ПК в оптоелектроніці є нестабільність його люмінесцентних властивостей та деградація люмінесценції у процесі старіння на повітрі інтенсивності у максимумі. У процесі старіння при збудженні світлом інтенсивність ФО через місяць зростала в 1,5-2 рази, що, відповідно до літературних даних, можливо зумовлено більш якісною пасивацією поверхні наноструктур окислювальним шаром [9], а потім залишалася незмінною протягом 48 місяців. Розбіжності, що спостерігаються в спектрах ФО протягом 2 - 48 місяців на рівні 5-7%, викликані різними положеннями точок вимірювань по поверхні. Слід зазначити, що становище піку протягом усього часу змінилося.

**2.7. Наноструктурні метали.**

Найважливішою електричною властивістю металів (як об’ємних, так і нанокристалічних) є висока електропровідність. Крім металів, в електроніці провідниками електричного струму можуть бути й інші тверді тіла, наприклад, сильнолеговані напівпровідники. Твердими провідниками, крім металів, є деякі модифікації вуглецю, а також оксиди металів і халькогеніди, які також широко використовуються в мікро- та наноелектроніці. Однак метали і їх сплави, безумовно, найважливіші провідникові матеріали (рис. 2.6). Зазвичай метали мають полікристалічну структуру, але дедалі більшої значущості у техніці набувають аморфні метали. Наноструктуровані метали (квазі- та нанокристалічні) займають проміжну позицію між звичайними й аморфними металами.

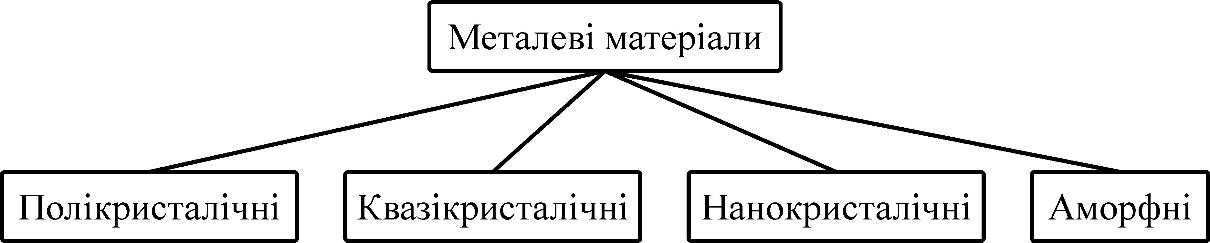


Рис. 2.6. Класифікація металів і сплавів за їх структурою

Саме метали, завдяки їх високій електропровідності, найчастіше використовують для виготовлення провідних сполук у мікросхемах та наноприладах. Інколи виникає потреба у застосуванні матеріалів зниженого опору – надпровідників і кріопровідників. З іншого боку, широко застосувують і матеріали підвищеного опору для виготовлення резисторів, датчиків і електронагрівальних елементів.

Визначальні особливості металів. Металам притаманні характерні металеві властивості: висока електрична провідність, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), [пластичність,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3398.html) висока [теплопровідність.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4356.html) До [металів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) належать як деякі елементи (прості речовини), так і їхні сплави, а також [металеві сполуки,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2537.html) зокрема [інтерметаліди.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1712.html) Іноді [металами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) називають інші речовини, що мають ті або інші металічні властивості, наприклад, синтетичні [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) (інтеркалати), [органічні](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2549.html) метали та ін. Cеред 112 елементів таблиці Менделєєва 90 – [метали.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) Межа між [металами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) і неметалами проходить по діагоналі від бору В до астату At. Але щодо деяких елементів, наприклад германію Ge і сурми Sb, немає єдиної думки; більш правильно вважати Ge напівпровідником, a Sb – напівметалом. Цікаво відзначити, що олово Sn існує як у металічній (β-Sn), так і в напівпровідниковій (α-Sn) модифікації. У Ge, Si, P і деяких інших неметалах за високих тисків виявлено модифікації з металічною електропровідністю. Вважається, що за досить високого тиску всі речовини можуть набувати металічних властивостей. Тому, чи є той або інший елемент [металом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) чи неметалом, варто з’ясовувати не тільки на підставі розгляду фізичних властивостей простої речовини, але й з урахуванням її хімічних властивостей. Саме тому для елементів, розміщених на межі між [металами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) й неметалами, застосовують термін «напівметали».

Раніше характерними ознаками [металів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) вважали тільки блиск, [пластичність](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3398.html) і ковкість. Однак металічний блиск притаманний і деяким неметалам, наприклад, напівпровідникам. Пластичність також не є визначальною властивістю металів, оскільки відомі й крихкі [метали.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) Тому найбільш характерною фізичною ознакою [металів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) треба вважати від’ємний температурний коефіцієнт електричної провідності, тобто зниження електричної провідності з підвищенням температури.

Метали характеризуються особливим видом хімічного зв’язку – [металічним,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2533.html) за якого кристалічні ґратки утворюються позитивними [іонами,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) тоді як їхні валентні [електрони](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) делокалізовані на всьому просторі кристалічної ґратки. Тому метали можна моделювати як ґратку з позитивних [іонів,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) насичену електронним газом, який компенсує сили взаємного відштовхування позитивних [іонів.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html)

За будовою електронних оболонок [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) поділяють на чотири групи:

1. *s-метали*: усі *s*-елементи, крім Н і Не;
2. *р-метали*: елементи третьої групи (крім В), а також Sn, Рb, Sb, Bi, Ро;
3. *d-метали*: перехідні елементи;
4. *f-метали*: перехідні елементи лантаноїдної групи.

Метали перших двох груп іноді називають простими. З цих груп вирізняються деякі більш вузькі групи: із *s-металів* – лужні метали та лужноземельні елементи, із *d-металів* – [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3403.html) платинової групи. Група [рідкісноземельних елементів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3854.html) включає як *d*-, так і *f*-метали (підгрупа Sc і лантаноїди).

Згідно з технічною (або [геохімічною) класифікацєю елементів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/974.html) виокремлюють:

* чорні [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) – Fe;
* важкі [кольорові метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5112.html) – Сu, Pb, Zn, Ni та Sn;
* легкі [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) (з густиною меншою ніж 5 г/см3) – Аl, Mg, Ca і т. д.;
* напівметали – С (графіт), Sb, Bi, Hg та ін.;
* коштовні метали – Au, Ag і [платинові метали;](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3403.html)
* легувальні (або феросплавні) [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) – Mn, Cr, W, Mo, Nb, V та ін.;
* рідкісні [метали,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) що розбиваються, у свою чергу, на кілька груп;
* радіоактивні метали – U, Th, Pu та ін.

Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів: у кубічному і гексагональному щільному упакованні, а також в об’ємоцентричній кубічній ґратці. У щільних упакованнях кожен [атом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) на однакових відстанях має 12 найближчих сусідніх атомів. В об’ємоцентричних кубічних ґратках кожний [атом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) має вісім рівновіддалених сусідніх атомів, а ще шість сусідніх атомів розміщені на трохи більшій (на 15 %) відстані. Тому координаційним числом у цій структурі вважають 14 (8 + 6). Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються металевим іонним радіусом.

Під час плавлення [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) зберігають свої електричні, теплові й оптичні властивості. Поблизу температури [плавлення](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3379.html) у рідких [металах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) спостерігається приблизно такий самий близький порядок, як і в кристалічних [металах.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) Однак з підвищенням температури близький порядок розплаву порушується аж до повного розупорядкування.

Фізичні властивості металів змінюються в дуже широких межах.

Так, температура [плавлення](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3379.html) металів становить від мінус 39 °С (Hg) до 3380 °С (W), а густина – від 0,53 г/см3 (Li) до 22,5 г/см3 (Os). Питомий електричний опір ρ за температури 25 °С має значення від 1,6 (Ag) до

140 (Мn) мкОм⋅см. Температурний коефіцієнт питомого електричного опору змінюється від 5·10–3 (Hg) до 9·10–3 К–1 (Be).

У металах спостерігається термоелектронна емісія (здатність випускати [електрони](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) за високої температури). Емісія [електронів](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) виникає також під дією електромагнітного випромінювання у видимій і ультрафіолетовій областях спектра (фотоелектронна емісія), а також під дією зовнішніх електричних полів високої напруженості (тунельна, або автоелектронна емісія). У разі бомбардування поверхні металів [електронами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) відбувається вторинна електронна емісія, а іонне бомбардування зумовлює іонноелектронну емісію. Нарешті, якщо поверхня [металу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) взаємодіє з [плазмою,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3380.html) спостерігається вибухова електронна емісія. Перепад температури викликає в [металах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) появу електричної напруги (термоелектрорушійної сили).

Випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, унаслідок чого вони стають непрозорими й мають характерний металічний блиск. Але деякі [метали](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2548.html), наприклад золото (Аu), у вигляді тонкої фольги частково прозорі. Віддзеркалене від поверхні металів плоскополяризоване світло стає еліптично-поляризованим.

Для використання металів як конструкційних матеріалів найважливішим є поєднання механічних властивостей – [пластичності](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3398.html) та [в’язкості](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/853.html) з підвищеною [міцністю,](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3749.html) [твердістю](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4325.html) й пружністю. Ці властивості залежать не тільки від сполуки й чистоти металу, але й від досконалості його кристалічної ґратки (від наявності дефектів), а також від інших особливостей структури, зумовлених попереднім термічним і механічним оброб

ленням зразка.

### Аморфні та наноструктурні сплави. В останні роки виявляється значний інтерес до аморфних твердих тіл, що мають структуру близького атомного порядку. Та обставина, що в розміщенні атомів немає далекого впорядкування, часто приводить до таких змін фізичних властивостей, яких важко або неможливо домогтися у твердому тілі з регулярною кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися дуже важливими як для практичного застосування, так і для наукового дослідження. Аморфні метали за своїми властивостями ближчі до наноструктурних, ніж до об’ємних металів. Натепер розроблені технології, які дають змогу перетворити аморфні метали в наноструктурні, і саме в них досягаються рекордні технічні параметри.

З наукового погляду аморфні тверді тіла є цікавими об’єктами для фундаментальних досліджень, оскільки поглиблюються знання з фізики конденсованих середовищ і з’являється унікальна можливість вивчати невпорядковані системи у твердому стані. Однак практичний інтерес до аморфних металевих сплавів переважає. Наприклад, в аморфних сплавах температурний коефіцієнт електричного опору може бути близьким до нуля в широкому інтервалі температур; корозійні властивості аморфних сплавів на основі заліза з невеликими домішками хрому значно поліпшені. Такі аморфні металеві сплави виявляються більш стійкими до корозії, ніж неіржавійна сталь у звичайному полікристалічному стані.

Однак найбільший інтерес становлять магнітні властивості аморфних матеріалів. Деякі аморфні металеві сплави, що складаються з феромагнітних компонентів, є магнітом’якими матеріалами, характеристики яких кращі, ніж пермалоїв (сплавів заліза з нікелем), і одночасно ці ж сплави механічно міцні, як і високотверді сталі. Крім того, аморфні магнітні сплави відрізняються від полікристалічних сплавів більш слабкою залежністю магнітних властивостей від частоти, що дає змогу використовувати їх у більш високочастотному діапазоні (у якому зазвичай застосовуються ферити).

Аморфні металеві стекла поділяють на дві великі групи: сплави метал–металоїд і сплави метал–метал.

До сплавів метал–металоїд належать сплави перехідних металів (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd та ін.) з металоїдами (B, C, P, Si), атомна маса яких становить 15–25 %.

До сплавів метал–метал належать сплави:

* перехідних металів (наприклад, Nb–Ni, Zr–Pd та ін.);
* простих металів (Mg–Zn, Mg–Cu та ін.);
* простих металів з перехідними металами (Ti–Be, Zr–Be та ін.);
* простих металів з рідкісноземельними металами (La–Al, La–Be та ін.);
* перехідних металів з рідкісноземельними металами (Gd–Co, Tb–Co та ін.).

Крім бінарних сплавів, з наведених елементів можуть бути утворені численні багатокомпонентні аморфні сплави.

Методи створення твердих тіл з аморфною структурою досить різні. Вибір тих або інших методів створення аморфної структури залежить від хімічного складу, необхідної форми зразка й інших умов. Методи виготовлення матеріалів з аморфною структурою поділяють на три великі групи відповідно до вихідного агрегатного стану:

* методи виготовлення аморфних металевих сплавів із газоподібного стану речовини;
* створення аморфних металевих сплавів із рідкого стану;
* виготовлення аморфних металевих сплавів із твердофазного стану.

Ці методи за відповідної зміни технології застосовують також і для створення матеріалів з полікристалічною і навіть монокристалічною структурою. Наприклад, тонкі плівки й фольга, що мають аморфну структуру, осаджуються на підкладку шляхом конденсації атомів з вихідного газоподібного стану.

Є кілька технологічних методів:

* вакуумне термічне напилювання;
* катодне та іонно-плазмове розпилення;
* розкладання (осадження) у тліючому розряді;
* хімічне осадження з парової фази й ін.

Кожний з цих методів має свої переваги та недоліки і застосовується залежно від матеріалу, що розпорошується, і його призначення. Ці методи застосовують для виготовлення як аморфних металів, так і аморфних діелектриків.

Для виготовлення аморфних матеріалів з рідкої фази (тобто з розплавів) необхідно створити такі умови процесу охолодження, у яких зберігалися б як гомогенний, так і ізотропний стан розплаву для запобігання процесам кристалізації і створення зародків. У загальному випадку аморфні матеріали з рідкого стану можна отримати різними способами:

* загартуванням з розплаву;
* електролітичним методом;
* газополуменевим методом;
* лазерним обробленням поверхні.

Практика показала, що розплави речовин сильно розрізняються за схильністю до утворення аморфного стану. Наприклад, деякі метали (Pb, Cu, Ag, In та ін.) взагалі не вдається здобути в аморфному стані – навіть у разі швидкої конденсації парів металу на підкладку, охолоджену до 4,2 К. Водночас схильність до склоподібності виявляють металеві сплави подвійних, потрійних і більш складних систем. Це вказує на визначальну роль атомної структури розплаву й міжатомних зв’язків у формуванні аморфного стану.

Для утворення аморфної твердої фази швидкість охолодження має бути настільки великою, щоб не допустити перекривання кривої швидкості утворення зародків і швидкості зростання кристалів від температури у критичному діапазоні (тобто там, де конкурують кристалізація й утворення аморфної фази). Оскільки процеси створення зародків і кристалізації мають статистичний характер, то для підвищення схильності розплаву до створення склоподібної фази вводять додаткові умови, наприклад, позбавляють матеріал центрів кристалізації.

Лазерний процес передбачає формування склоподібних аморфних структур у тонких поверхневих шарах реальних деталей, виготовлених зі сплавів, шляхом взаємодії речовини за короткий період часу з лазерним випромінюванням високої густини енергії. Основна частина енергії лазерного випромінювання витрачається на швидке плавлення поверхневого шару речовини у той час, як уся маса матеріалу внаслідок короткочасності процесу залишається не нагрітою. Збереження холодної поверхні на межі контакту з тонким шаром розплаву зумовлює охолодження зі швидкістю 105–108 К/с. У процесі швидкого плавлення виникає гомогенна рідина, яка після затвердіння утворює твердий аморфний стан з особливими фізико-механічними властивостями.

Електролітичне і хімічне осадження аморфних шарів дають змогу створювати аморфні сплави порівняно низької чистоти, але для створення речовин високої чистоти ці методи непридатні. Перевагою методів є порівняно просте формування плівок з великою площею поверхні.

Досягнення аморфного стану з твердого кристалічного стану нетермічними способами ґрунтується на досить сильному впливі на них зовнішніх сил. Атоми можуть залишати свої рівноважні позиції за рахунок дії зовнішнього імпульсу енергії. Основні методи створення аморфних структур за цією технологією такі:

* іонна імплантація;
* механічне оброблення;
* ударна хвиля;
* твердофазні реакції.

Аналіз експериментальних даних дослідження структури аморфних систем метал–метал показав, що для складання аморфної системи найближчими атомами можуть бути як різнойменні, так і однойменні атоми.

Навпаки, у сплавах метал–металоїд атоми металоїду зазвичай оточені атомами металу. Міжатомні відстані між різнойменними атомами виявляються меншими, ніж сума атомних радіусів, що свідчить про зміну близького порядку в разі переходу від кристалічного стану до аморфного внаслідок перерозподілу електронної густини.

В останнє десятиліття особливий інтерес становить нанокристалізація феромагнітних аморфних сплавів на основі Fe з домішками Nb, Cu, Si, В на основі Со або Fe–Co з домішками Si і В, а також сплавів систем Fe–M–C, Co– M–C, Ni–M–C (де M = Zr, Hf, Nb, Та). Методом кристалізації таких аморфних матеріалів створюють нанокристалічні сплави з розміром зерна 8–20 нм, що мають унікальні магнітні властивості. Аморфні сплави кристалізуються за малої рухливості атомів, що більше сприяє утворенню кристалітів, ніж їх зростанню, тобто сприяє формуванню нанокристалічної структури.

Добре відомі нанокристалічні сплави Fe73,5Cu1Nb3Si13,5B9 системи Fe–Cu–Nb–Si–B названі finemet. Ці сплави є м’якими магнітними матеріалами з дуже малою коерцитивною силою Нк, близькою до значення Нк аморфних сплавів на основі кобальту, і високим магнітним насиченням, порівня́нним з таким в аморфних сплавах на основі Fe.

Висока чутливість магнітної проникності, коерцитивної сили, намагніченості насичення, магнітострикції й інших магнітних характеристик цих сплавів до їх мікроструктури спонукали до активних досліджень умов кристалізації аморфних сплавів. Натепер відомі й інші магнітом’які нанокристалічні сплави, отримані кристалізацією аморфних сплавів. Сплави Fe–M–C, Fe–M–B, Fe–M–N і Fe–M–О (де M = Zr, Hf, Nb, Та, Ti) за середнього розміру зерен 10 нм мають намагніченість насичення 1,5–1,7 Т, проникність µ = 4000–5000 і мале (< 10–6) значення магнітострикції.

Кристалізація аморфних сплавів дозволяє виготовляти не тільки магнітом’які, але й магнітотверді нанокристалічні матеріали з високою коерцитивною силою. Наприклад, відпал протягом однієї години за температури 823 К аморфних м’яких магнітних сплавів Fe81Si7B12 приводить до збільшення коерцитивного поля до 700 разів. Кристалізація за температури 873 К протягом однієї години або швидка кристалізація протягом десяти секунд за температури 923 К аморфного м’якого магнітного сплаву Fe5Co70Si15Bi10, якщо Нк < 1 A/м, дозволяють створювати нанокристалічні сплави з розміром зерен 50–200 нм і Нк = 3200 А/м.

Отже, близький порядок в аморфному й нанокристалічному станах сплавів метал–метал, як і в інших аморфних сплавах, є різним і контрольованим, і саме за рахунок впливу близького порядку на магнітні властивості в аморфних і наноструктурних сплавах досягаються високі технічні параметри.

## **2.8. Вуглецеві наноструктури.**

Вуглець у таблиці Менделєєва належить до підгрупи 4А. Атомна маса вуглецю – 12. Електронна оболонка атома вуглецю містить чотири валентні електрони з конфігурацією *s*2*p*2, що дозволяє атому вуглецю мати такі валентності: –4, +2, +4. Вуглець демонструє велику різноманітність унікальних властивостей. Тому як сам вуглець, так і його сполуки є об’єктами фундаментальних досліджень і застосовуються у багатьох галузях техніки.

Крім аморфної *сажі*, раніше були відомі тільки дві кристалічні(тривимірні) алотропні модифікації вуглецю: графіт і алмаз. Нещодавно до них додався ще й фулерит – нова об’ємна форма вуглецю, яка являє собою кристалічну структуру, що складається з молекул С60.

### Класифікація вуглецевих структур. Важливим досягненням наноелектроніки стало відкриття нанорозмірних сполук, утворених атомами вуглецю: карбіну, графену, фулеренів та нанотрубок. Сучасну класифікацію вуглецевих структур показано на рис. 2.7.

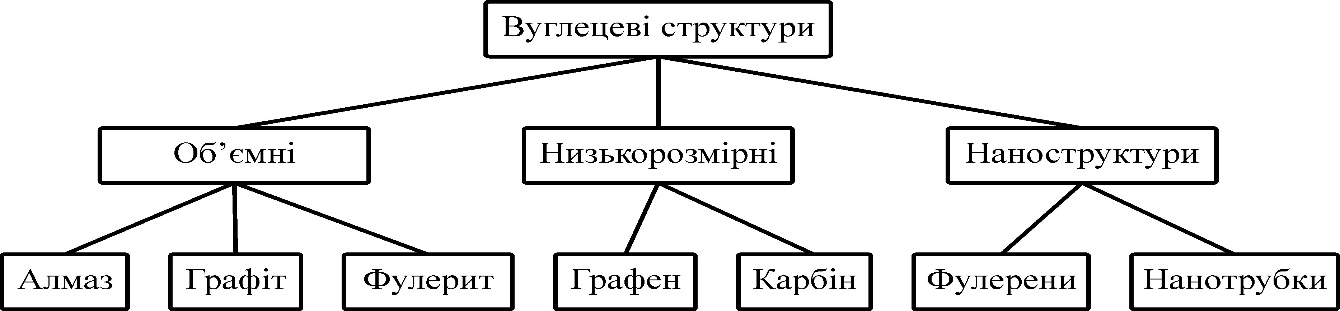


Рис. 2.7. Вуглецеві структури: об’ємні (3*D*), низькорозмірні (2*D* і 1*D*) та наноструктурні

Класичними (об’ємними) структурами вуглецю є алмаз і графіт (рис. 2.8). Алмаз – тривимірна (просторова) форма вуглецю – утворений атомами вуглецю в стані sp3-гібридизації. У кристалі алмазу кожен атом вуглецю оточений чотирма іншими, розміщеними у вузлах тетраедра (рис. 2.8, а). Сусідні атоми з’єднуються між собою сильними ковалентними зв’язками, що й визначає високу твердість алмазу. Відстань між атомами дорівнює 0,154 нм. У графіті окремі атоми вуглецю, з’єднуючись між собою, утворюють гексагональну ґратку, у якій кожен атом оточений трьома сусідніми. У цій квазідвовимірній (площинній) формі вуглецю усі атоми вуглецю перебувають у стані sp2-гібридизації (рис. 2.8, б). Безліч таких ґраток розміщуються одна над одною шарами. Участь в утворенні ковалентного хімічного зв’язку із сусідніми атомами беруть по три електрони кожного атома, створюючи σ-зв’язок. Відстань між атомами у вузлах гексагональної ґратки графіту дорівнює 0,142 нм – менше ніж в алмазі. Це означає, що сусідні атоми всередині кожного шару графіту зв’язані між собою дуже міцними ковалентними зв’язками. Але шари з’єднуються один з одним слабкими вандерваальсовими силами, у яких бере участь четвертий електрон атома вуглецю.

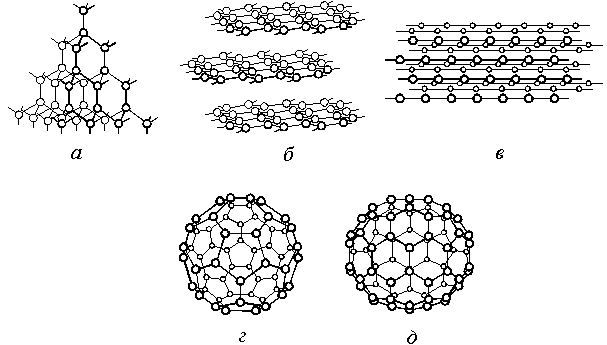


Рис. 2.8. Розміщення атомів вуглецю в різних структурах:

а – алмаз; б – графіт; в – карбін; г – фулерен С60; д – фулерен С70

Гексагональні ґратки графіту віддалені одна від одної на відстань 0,335 нм, що більше ніж у два рази перевищує відстань між атомами всередині ґратки. Зв’язок між шарами називається π-зв’язком. Велика відстань між шарами визначає слабкість сил, що зв’язують шари. Така структура – міцні прошарки, слабко зв’язані між собою, – зумовлює специфічні властивості графіту: зокрема його пластичність, яка пояснюється легким ковзанням шарів відносно один одного, а також низьку твердість й анізотропію властивостей.

Про те, що вуглець може бути ще й у третій алотропній модифікації стало відомо ще у 1960-х роках, коли був уперше добутий карбін.

Карбін – це лінійний полімер вуглецю, який можна створити у штучних умовах у вигляді довгих ланцюжків атомів вуглецю, паралельних один одному (рис. 2.8, в). Передбачалося, що його структура являє собою упаковання одновимірних лінійних ланцюжків, але й дотепер немає єдиної думки щодо його структури. Зокрема вважають, що карбін є полімером з атомів вуглецю, який не можна розглядати як кристалічну речовину.

Карбін одержують у вигляді волокон, порошку, а також плівок різноманітної структури: довгі невпорядковані ланцюжки, аморфний і квазіаморфний матеріал з мікрокристалічними вкрапленнями, пошарово орієнтовані ланцюжки. Частинки кристалічного карбіну мають огранування і пластинчасту форму кристалів, бувають також частинки у вигляді волокон завдовжки до 10 мм.

Під час конденсації карбіну на підкладках були сформовані його шари, у яких лінійні ланцюжки вуглецю орієнтовані переважно нормально відносно підкладки. Ланцюжкова (лінійна) структура карбіну утворюється sp-гібридизованим атомом вуглецю. У дуже довгій молекулі карбіну атоми вуглецю з’єднані в ланцюжки по черзі: або потрійними й одинарними зв’язками, або постійно подвійними зв’язками, причому під впливом світла його електропровідність значно збільшується.

Карбін має напівпровідникові властивості, що дозволяють його застосовувати на практиці, зокрема у високотемпературних [фотоелементах.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%BE%D1%82%D0%BE%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82) Завдяки високій біологічної сумісності й нетоксичності карбіну особливо важливого значення набуває його використання в медичних технологіях. Карбіноподібний вуглець, а також алмазоподібні вуглецеві плівки, що містять структурні елементи карбіну, вже застосовують у медицині для виготовлення міцних шовних ниток, для покриття тертьових поверхонь штучних суглобів, а зовсім недавно його почали застосовувати і в офтальмології.

Графен – це площинний полімер вуглецю, який являє собою шар [атомів](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BE%D0%BC) вуглецю (товщиною один атом), з’єднаних за допомогою sp2-зв’язків у [гексагональну](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%B3%D0%BE%D0%BD) двовимірну [кристалічну ґратку.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%80%D0%B5%D1%88%D1%91%D1%82%D0%BA%D0%B0) Його можна подати як один шар [графіту,](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%82) відділений від об’ємного [кристала](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB). Графен характеризується великою [механічною](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B0) [жорсткістю](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%96%D1%91%D1%81%D1%82%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) і високою [теплопровідністю.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) Висока рухливість носіїв заряду в графені за кімнатної температури робить його перспективним матеріалом для використання у всіляких приладах. Зокрема, графен можна розглядати як один з перспективних матеріалів [наноелектроніки,](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B0) яким у деяких випадках можна замінити кремній в інтегральних мікросхемах.

Фулерени – це молекулярні сполуки, що належать до однієї з нових [форм](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F) вуглецю і являють собою замкнені багатогранники, складені з [атомів](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BE%D0%BC) вуглецю, які розміщуються на поверхні випуклого багатогранника (рис. 2.8, г, д). Відкриття фулеренів було відзначено Нобелівською премією.

Спочатку цей клас сполук був обмежений лише структурами тільки з п’яти- і шестикутних граней. Найбільш стабільна форма фулеренів – молекула С60 – замкнений багатогранник, побудований з п’яти- і шестикутних граней. Назва «фулерен» походить від імені американського архітектора [Б. Фулера,](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%83%D0%BB%D0%BB%D0%B5%D1%80,_%D0%A0%D0%B8%D1%87%D0%B0%D1%80%D0%B4_%D0%91%D0%B0%D0%BA%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D1%81%D1%82%D0%B5%D1%80) що застосовував для будування куполів будинків п’яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів. Імовірним застосуванням фулеренів є оптичні заслони, захисні покриття, фоторезисти субмікронного розміру та матеріали для виготовлення алмазних плівок. Крім того, фулерени і їх різні хімічні похідні разом з напівпровідними полімерами використовують для виготовлення сонячних елементів.

[Фулеритами](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%83%D0%BB%D0%BB%D0%B5%D1%80%D0%B8%D1%82) називають конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів. Крім того, актуальними сполуками є фулериди – кристали фулеритів, леговані атомами лужних металів. Деякі фулериди демонструють високотемпературну надпровідність: наприклад, у фулериді-надпровіднику RbCs2С60 критична температура Ткр = 33 К.

Клатрати – це наноклітинні матеріали, які слід поставити поряд з графеном і фулереном. Каркаси добре вивчених звичайних (наприклад, водних) клатратів утворені молекулами води або деяких органічних речовин, наприклад гідрохінону, а впровадженими частинками («гостями») є різноманітні гази й рідини. Але для субмікроелектроніки та наноелектроніки становлять інтерес інші клатрати, які ґрунтуються на кристаликах, ґратки яких являють собою впорядковану систему, що складається з атомів напівпровідникових елементів, наприклад Si, Gе, Sn та ін.

Такі клатрати можуть бути дуже міцними матеріалами, як графен і фулерени. Наноклатрати – це молекулярні ансамблі, в яких підструктури «гостя» і «господаря» сполучені слабкими зв’язками, у той час, як ґратка «господаря» побудована з міцних ковалентних зв’язків, а в її порожнинах розміщуються рухливі атоми або молекули «гостя», здатні коливатися або обертатися всередині призначеного для них об’єму. Ця особливість клатратів зумовила їх особливі термоелектричні властивості: високу електронну провідність з малою теплопровідністю, що визначає високу ефективність клатратів у термоелектричних перетворювачах. Завдяки можливостям зберігання та звільнення інших атомів і молекул (зокрема водню) фулерени й клатрати можуть бути принципово важливі для енергетики майбутнього. Існування клатратів, як і інших типів субмолекулярних ансамблів, визначається не стільки хімічною природою їх речовини, скільки топологічною, геометричною й зарядовою відповідністю підструктур «гостя» і «господаря», що називають комплементарністю.

Вуглецеві нанотрубки – це протяжні [циліндричні](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D0%B4%D1%80) структури діаметром від одного до декількох десятків [нанометрів](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80) і довжиною до декелькох мікрометрів. Вони складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних [графітових](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%82) шарів [(графенів)](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B5%D0%BD) і закінчуються напівсферичною головкою. Розрізняють [металеві](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB) й [напівпровідникові](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%BA) вуглецеві нанотрубки.

Металеві нанотрубки добре проводять електричний струм навіть поблизу абсолютного нуля температур, у той час, як електропровідність напівпровідникових нанотрубок за температури абсолютного нуля дорівнює нулю і зростає у разі підвищення температури. Напівпровідникові властивості нанотрубок зумовлені щілиною на рівні Фермі. У реальних умовах трубки нерідко виходять багатошаровими, тобто являють собою одношарові нанотрубки, вкладені одна в одну.

Трубки мають дуже малий діаметр і являють собою мікрокапіляри. Тому їх застосовують як капсули для активних молекул, для збереження металів і газів та ін. Висока механічна міцність дозволяє застосовувати вуглецеві матеріали на основі нанотрубок як надміцні нитки, сплетені з трубок шнури і [композитні матеріали.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BE%D0%B7%D0%B8%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8%D0%B0%D0%BB%D1%8B) Широко відомі застосування нанотрубок у мікроелектроніці: [транзистори,](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D1%80%D0%B0%D0%BD%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%80) нанопровідники, прозорі електропровідні поверхні, мініатюрні датчики з ультрависокою чутливістю для виявлення молекул у газовому середовищі або в розчинах, оптичні дисплеї і [світлодіоди.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BE%D0%B4)

### Графен

Графен є не просто частиною якої-небудь з інших відомих [модифікацій](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%84%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F) вуглецю (наприклад, [графіту)](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%82). Через особливості [енергетичного спектра](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B5%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80) носіїв заряду він виявляє специфічні електрофізичні властивості, які відрізняють його від інших [двовимірних систем.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B2%D1%83%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B3%D0%B0%D0%B7)

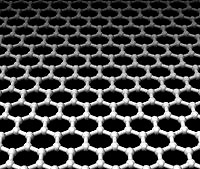


Рис. 2.9. Кристалічна структура графену – гексагональна ґратка.

Графен є плоским двовимірним алотропом вуглецю, так само, як і одностінні нанотрубки є квазіодновимірним алотропом вуглецю, тобто графен – це вуглецева плівка завтовшки один атом. Структуру графену можна уявити у вигляді двовимірного «зрізу» кристалічної гексагональної ґратки графіту (рис. 2.9). У графені атоми вуглецю з’єднані у вигляді бджолиних стільників. Кожен атом вуглецю оточений трьома найближчими сусідніми атомами, а зв’язок у площині є sp2-гібридизацією. Шар графену можна було б згорнути в нанотрубку, або зв’язати в фулерен, або виготовити з нього шаруватий графіт. Особливий інтерес до графену з’явився вже після відкриття вуглецевих [нанотрубок,](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BD%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D1%82%D1%80%D1%83%D0%B1%D0%BA%D0%B8) для яких уся первісна теорія властивостей будувалася на спрощеній моделі нанотрубки як розгорнутого циліндра. Тому й теорія властивостей графену (як додаток до нанотрубок) добре розроблена. Раніше вважалося, що вільну ідеальну двовимірну плівку створити неможливо через її нестійкість до згортання та плавлення. Проте натепер графен успішно синтезується.

Спочатку основний спосіб отримання графену ґрунтувався на механічному відщепленні шарів графіту. Крім порівняно простого методу відшаровування від графіту, графен отримують механічним зрізанням верхнього шару графітового блока з наступним поділом його на атомарні моношари за допомогою лазера. Цей метод дозволяє виготовляти якісні зразки графену, що мають високу рухливість носіїв заряду. Однак метод відщеплення не припускає масштабного виробництва, оскільки є ручною процедурою. Відомий і інший спосіб виготовлення графену – метод термічного розкладання підкладки [карбіду кремнію;](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D1%8F) такий метод набагато ближчий до промислового виробництва.

Один з напрямів застосування полягає у використанні графену як дуже чутливого [сенсора](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B5%D0%BD%D1%81%D0%BE%D1%80) для виявлення окремих молекул хімічних речовин на поверхні плівки. Досліджували такі речовини, як [NH3](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BC%D0%BC%D0%B8%D0%B0%D0%BA), [CO,](http://ru.wikipedia.org/wiki/CO) [H2O,](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%B0) [NO2.](http://ru.wikipedia.org/wiki/NO2) Сенсори розміром 1×1 мкм2 використовували для детектування приєднання окремих молекул NO2 до графену. Принцип дії цього сенсора полягає в можливості різних молекул у графені відігравати роль [донорі](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D1%80)в чи [акцепторі](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BA%D1%86%D0%B5%D0%BF%D1%82%D0%BE%D1%80)в, що, у свою чергу, змінює електричний опір графену.

Досліджено вплив різних домішок на провідність графену. Було показано, що молекула NO2 є ефективним акцептором завдяки своїй [парамагнітні](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%B7%D0%BC)й властивості, а [діамагнітна](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D0%B0%D0%BC%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%B7%D0%BC) молекула N2O4 створює енергетичний рівень, близький до точки електронейтральності. У загальному випадку домішки, молекули яких мають [магнітний момент](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B8%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BC%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82) (неспарений електрон), характеризуються більш сильними легувальними властивостями.

Вивчення графену показало, що він завдяки своїй високій міцності й електропровідності є не тільки цінним матеріалом для ряду галузей промисловості, але й може використовуватися для проведення експериментів з перевірки положень теорії відносності. Річ у тім, що в графені електричні заряди поводяться як релятивістські частинки з нульовою масою спокою. Як відомо, поблизу діраківських точок квазічастинки (у цьому випадку – це електрони і дірки) характеризуються лінійним законом дисперсії. Ці частинки, відомі як безмасові ферміони Дірака, раніше були передбачені теорією відносності Ейнштейна й описані рівнянням Дірака.

Таким чином, графен – двовимірний вуглець – має електронні властивості, зовсім не схожі на властивості інших матеріалів електронної техніки. Графен є напівпровідником, але його незвичайна властивість полягає в тому, що ширина забороненої зони в ньому точно дорівнює нулю.

Унікальна зонна структура графену зумовлює екзотичні ефекти, які можуть сприяти вдосконаленню характеристик електронних приладів. На відміну від більшості матеріалів швидкість носіїв заряду в графені не зменшується ні поблизу верху валентної зони, ні біля дна зони провідності. Вона стала у всіх зонах, включаючи точку, де зона провідності і валентна зона стикаються. Крім того, що графен не має забороненої зони кінцевої ширини (інші напівпровідникові матеріали характеризуются шириною забороненої зони 1–2 еВ), енергія електрона в графені є лінійною функцією його імпульсу в двовимірному шарі (в усіх інших квазідвовимірних матеріалах енергія електронів пропорційна квадрату імпульсу).

Така лінійна дисперсійна залежність енергії від імпульсу подібна до закону дисперсії фотонів у вільному просторі, яка описується рівнянням Дірака. Це означає, що електрони в графені рухаються з постійною швидкістю незалежно від напрямку їх імпульсу, тобто поводяться як фотони. Це справедливо і в граничному випадку – в точці Дірака, де густина станів зникає. Ця особливість графену зумовлює існування в ньому цілочислового квантового ефекту Холла.

З нових фізичних результатів експериментів з графеном варто відзначити деякі релятивістські ефекти. Зокрема, безмасові ферміони (передбачені Діраком) у магнітному полі набувають динамічної маси, описуваної за допомогою відомого рівняння E = mc2, так само, як її здобувають фотони (бозе-частинки, що не мають маси спокою) під дією сили тяжіння Сонця.

Електронні польові прилади на графені використовують ту обставину, що напруга на заслоні модулює густину станів у графені й перемикає його між точкою Дірака і станами з високою провідністю. Цей механізм перемикання покладено в основу принципу роботи польового транзистора. На відміну від двовимірних електронних шарів у напівпровідниках, де носії заряду стають нерухомими за низької густини станів, рухливість носіїв заряду в графені залишається високою, навіть коли густина станів стає нульовою в точці Дірака. Тому існує істотна відмінність між напівпровідниковими нанотрубками із забороненою зоною порядку 1 еВ, яка ефективно блокує струм у «вимкненому» (зворотному) режимі, у той час, як стан з низькою провідністю в графені має кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля. Мінімальна провідність графену визначається дефектами, крайовими ефектами, домішками й підкладкою, на яку його нанесено.

Однак, якщо графен нанесено на підкладку з діелектрика (наприклад, SiO2), то флуктуації електричного потенціалу підкладки розмивають фізичну картину в точці Дірака, оскільки підкладка частково зв’язує електричні заряди, індукуючи в графені «заряд зображення». У результаті в графені створюється електронно-дірковий безладний фон, і провідність визначається рівнем цього безладу (на відміну від інших матеріалів, де провідність наближається до нуля зі збільшенням невпорядкованості структури).

Провідність графену зменшується через наявність дефектів і домішок, а також механічних напружень між плівкою графену й підкладкою.

Дослідження межі між графеном і стоковим або істоковим електродами проводилося сфокусованим променем лазера, напрямленим на графен, нанесений на підкладку, з вимірюванням фотоструму залежно від положення променя лазера. Виявилося, що, крім електроннодіркового «паразитного фону», наведеного в графені підкладкою, краї графенової пластинки мають провідність р-типу. Це означає, що в разі переходу між n- та р-типами провідності залежно від напруги на заслоні крайові області перемикаються раніше за центральну. Тому можна реверсувати крайові ефекти хімічними методами й змінювати концентрацію носіїв по краях графену або в його центральній частині. Якщо довжина каналу транзистора менша за 5 нм, то немає потреби використовувати в транзисторі підкладку. Якщо довжина графенового каналу менша ніж 1 нм, транзистор може керуватися лазерним променем.

Перехід між станами з високою і низькою провідністю залежно від напруги на заслоні у графені є дуже різкою функцією, а густина станів у точці Дірака зменшується до 1010 см–2. Для кімнатних температур рухливість електронів становить 104 см2/(В⋅с). Ця рухливість значно вища, ніж рухливість носіїв заряду в існуючих кремнієвих приладах.

Дуже великі значення рухливості в графені свідчать, що електрони в ньому рухаються за балістичним механізмом. Це означає, що транзистори з графеновими каналами можуть працювати у гігагерцовому діапазоні частот.

Компанія IBM розробила транзистор на основі графену, який працює на частоті 26 ГГц. Структуру транзистора з каналом із графену показано на рис. 2.10.

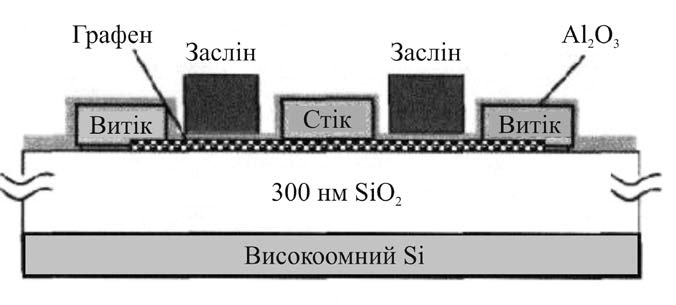


Рис. 2.10. Структура транзистора з каналом із графену.

Виявлено, що покриття деталей транзистора шаром діелектрика Al2O3 приблизно в чотири рази зменшує провідність транзистора і зміщує положення мінімуму провідності в бік значно менших напруг заслона. Крім того, після пасивації Al2O3 залежність провідності від напруги заслона набуває гістерезисного характеру, що можна використати для створення пристроїв пам’яті. Частотна залежність коефіцієнта підсилення транзистора за струмом також сильно залежить від наявності пасивувального шару А12О3: після пасивації підсилення зростає в 2–4 рази, а частотна залежність підсилення стає лінійною в подвійному логарифмічному масштабі.

Структура транзистора з каналом у вигляді «підвішеного» шару графену (рис. 2.10) аналогічна структурі транзистора з каналом із нанотрубки. Відмінність від транзистора з каналом на нанотрубці полягає в стані низької провідності графену (транзистор має кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля). Металеві електроди контактують з моношаром графену, підвішеним над кремнієвою підкладкою. Такий прилад має надвисоку рухливість носіїв заряду і дуже вузький перехід в точці Дірака. Напруга на заслоні модулює густину станів у графені й перемикає його між точкою Дірака й станами з високою провідністю.

## **Вуглецеві нанотрубки**

Відкриття фулеренів стало спонукальним мотивом дослідження інших потенційно можливих вуглецевих наноструктур і принципів моделювання їх побудови з вуглецевих елементів з типом зв’язку *sp*2 на основі простих геометричних зображень. У результаті були отримані нові дані, що належать до симетрії і структур, властивості яких привабливі й корисні для застосування.

Одним зі значущих результатів таких досліджень виявився синтез вуглецевих нанотрубок – тонких ниток, що мають незвичайні електричні й механічні властивості, про які науковий світ довідався в 1991 р.

Залежно від способу згортання графену існує три форми циліндричних ВНТ: ахіральні - типу "крісло" (дві сторони кожного гексагона орієнтовані перпендикулярно осі ВНТ), ахіральні -типу "зигзаг" (при паралельному положенні до осі) і хіральні (будь-яка пара сторін гексагона розташована до осі ВНТ під кутом, відмінним від 0 або 90º). На рис.2.11 зазначені відмінності наочно представлені. З’ясувалося, що механічна міцність одношарових вуглецевих трубок більш ніж на порядок перевищує міцність високолегованих сталей. За електричною електропровідністю нанотрубки можуть бути напівпровідниковими або металевими залежно від їх структурної організації, керованої технологічно. Більше того, вуглецеві трубки можуть бути наповнені «моноатомними нитками» різних металів або сполук. Питома поверхня нанотрубок може бути настільки великою, що уможливить створення структур з величезною питомою поверхнею, перспективних для акумуляції водню.

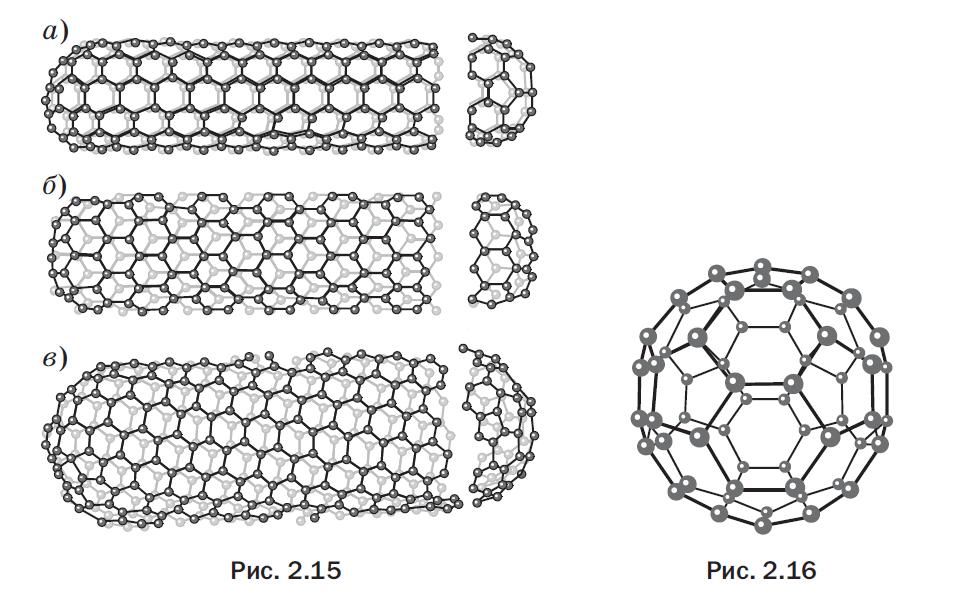


Рис. 2.11. Вуглецеві нанотрубки: а) типу "крісло"; б) типу "зигзаг";

в) хіральна ВНТ.

### Методи виготовлення нанотрубок

Основними методами синтезу нанотрубок (як вуглецевих, так і з інших матеріалів) є методи електричного дугового розряду, лазерного випаровування або абляції у вакуумі та хімічного осадження з парової фази.

Метод дугового розряду тривалий час був найбільш простим і поширеним методом створення нанотрубок. Він дозволяє синтезувати найбільший відсоток виходу нанотрубок порівняно з іншими методами синтезу. Основу методу становить синтез за допомогою дугового розряду між графітовими анодом і катодом. У ході цього процесу анод випаровується, а на поверхні катода наростають багатошарові нанотрубки. Побічними продуктами в цій реакції є аморфний вуглець і кулясті молекули фулерену.

Додавання у графітові електроди металу (кобальту, нікелю, заліза, ітрію або молібдену) як каталізатора дозволяє синтезувати одношарові нанотрубки, істотно зменшуючи утворення побічних продуктів. Кількість і якість синтезованих нанотрубок залежить від концентрації каталізатора, тиску інертного газу, його складу та конфігурації електродів. Зазвичай, діаметр одношарових вуглецевих нанотрубок змінюється в межах 1,2–1,4 нм. Збільшення частки аргону з відносно низькими коефіцієнтами теплопровідності й дифузії сприяє створенню тонких нанотрубок діаметром 1,2 нм.

Для створення нанотрубок методом хімічного осадження зазвичай використовують газ, молекули якого містять вуглець, наприклад, метан СН4 (рис. 2.12). Газ, нагрітий до високих температур (400–700 °С для метану), пропускають через шар наночастинок різних металів, наприклад, заліза, нікелю або кобальту. Металеві наночастинки є каталізатором реакції розпаду метану на вуглець і водень. Атоми вуглецю осідають на металеві наночастинки, поступово формуючи нанотрубки.

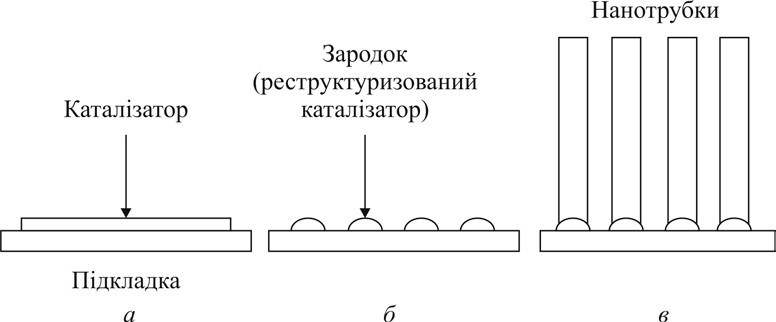


Рис. 2.12. Тристадійне вирощування вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження з парової фази: а – каталізатор на підкладці; б – реструктуризовані наночастинки каталізатора після відпалу; в – вирощені нанотрубки

Запропоновано способи синтезу одношарових вуглецевих нанотрубок заданої кіральності і, як наслідок, заданої електропровідності. Розроблено способи легування нанотрубок домішками р- і п-типів та способи керування концентрацією носіїв заряду. Метою є досягнення аналогії зі стандартною напівпровідниковою технологією, проте розміри елементів пристроїв на основі одностінних нанотрубок становлять одиниці нанометрів.

Структура багатошарових нанотрубок, нарощених методом хімічного осадження, істотно відрізняється від структури нанотрубок, сформованих методом дугового розряду. Синтезується менше нанотрубок з кристалічною структурою, вони більш вигнуті й мають набагато більше дефектів.

Залежно від каталізатора, може спостерігатися спіральне наростання нанотрубок. Кількість шарів у нанотрубці зазвичай змінюється від трьох до ста, вони ростуть перпендикулярно до підкладки і дуже витягнені: нанотрубки можуть мати довжину порядку сантиметрів за діаметра не більше 100 нм.

Стандартна методика хімічного осадження не дозволяє одночасно синтезувати надто велику кількість нанотрубок. Але під впливом високої температури наночастинки металевих каталізаторів сплавляються і суттєво втрачають свою ефективність. Якщо частинки металу первісно надто віддалені одна від одної, то вони не злипаються, проте кількість синтезованих нанотрубок зменшується. Тому стандартна технологія хімічного осадження потребує удосконалення. Натепер запропоновано багато модифікацій цього методу; зокрема такі, як хімічне осадження з парової фази за низького тиску, хімічне осадження, удосконалене плазмовим синтезом та індукованою металізацією та інші.

Нещодавно вчені вдосконалили технологію хімічного осадження для вирощування вуглецевих нанотрубок з використанням алмазних наночастинок. Частинки металів замінили на алмазні наночастинки, діаметр яких близько 5 нм, які не злипаються. Метан замінили на етанол (за високої температури він перебуває в газоподібному стані). Під час пропускання етанолу крізь шар алмазних наночастинок синтезується велика кількість нанотрубок, незважаючи на те, що вони не можуть каталізувати реакцію розкладання етанолу. Температура, за якої синтезувалися нанотрубки, становить близько 900 оС, що відповідає розпаду молекул етанолу.

Лазерна абляція дозволяє формувати переважно одношарові нанотрубки, тоді як інші методи – створювати суміш багатошарових і одношарових нанотрубок. Довжина, діаметр і кіральність нанотрубок, синтезованих методом лазерної абляції, порівня́нні з нанотрубками, одержаними методом дугового розряду. Одностінні нанотрубки, синтезовані методом лазерної абляції, мають високу якість.

Електроліз – менш поширений метод виготовлення вуглецевих нанотрубок. Натепер це єдиний метод формування нанотрубок з конденсованої фази. Синтезований матеріал містить багатошарові вуглецеві нанотрубки, інкапсульовані у вуглець металеві частинки іонів, аморфний вуглець і його волокна.

Крім вуглецевих і кремнієвих нанотрубок, понад десять років тому було передбачено можливість синтезу одношарових нанотрубок з напівпровідниковими властивостями з іншого дуже міцного й хімічно стійкого матеріалу – нітриду бору. Нині у ряді праць показано, що нанотрубки з нітриду бору (ВN), як чисті, так і леговані вуглецем (ВN-С), можуть знайти важливі застосування в новітніх приладах наноелектроніки, де вуглецеві нанотрубки не є достатньо ефективними.

Таким чином, способи формування нанотрубок можуть бути різними. Оптимізація технології виготовлення нанотрубок дала змогу домогтися виходу «придатного продукту» – кілька десятків відсотків від маси осаду, утвореного на катоді. Технологія виготовлення нанотрубок з використанням каталізаторів (головним чином металів) дозволяє одержувати як одношарові, так і багатошарові нанотрубки у різних структурних станах. Дослідження в напрямі поліпшення способів синтезу нанотрубок продовжуються, але уже тепер стабільно одержують досить чисті вуглецеві трубки.

### Основні фізичні властивості нанотрубок

Серед найбільш цікавих властивостей ВНТ, в першу чергу, слід назвати зв'язок між геометричною структурою нанотрубки і її електронними характеристиками. Залежно від кута орієнтації графітової площині, що становить нанотрубку, щодо її осі (хіральність) нанотрубка може або мати металеву провідність, або мати напівпровідникові властивості. При цьому така важлива характеристика електронних властивостей напівпровідникової нанотрубки, як ширина забороненої зони, визначається її геометричними параметрами - хіральностю і діаметром. Тем самим вуглецеві нанотрубки утворюють принципово новий клас електронних приладів рекордно малих розмірів.

У металевому стані провідність нанотрубок дуже висока. Згідно з оцінками, вони можуть пропускати мільярд ампер на квадратний сантиметр. Мідний дріт таких навантажень не витримує через те, що Джоулів нагрів призводить до плавлення металу. Одна з причин високої провідності ВНТ - дуже мала кількість дефектів, що викликають розсіювання електронів, а отже, і дуже низький опір. Тому великий струм не нагріває трубку так, як він розігріває мідний дріт. Цьому також сприяє висока теплопровідність нанотрубок. Вона майже вдвічі перевищує теплопровідність алмазу, тобто трубки є дуже хорошими провідниками тепла. Вуглецеві нанотрубки при низьких температурах демонструють негативний магніторезистивний ефект, що виявляється в зменшенні опору при збільшенні магнітного поля. Цей ефект обумовлений тим, що прикладена до трубки магнітне поле призводить до появи нових енергетичних рівнів електронів, пов'язаних з їх спіральним рухом в магнітному полі. Іншими словами, з'являється більше можливих станів для збільшення енергії електронів, що підвищує провідність матеріалу[1]. Вуглецеві нанотрубки - ідеальні сполучені нанопровідники. Основна мета розробників електронної техніки - збільшення кількості елементів на чіпі. Підхід до цієї проблеми полягає у використанні елементів меншого розміру, більш тонких з'єднуючих їх провідників і в більш щільній упаковці елементів на чіпі. Однак при зменшенні поперечного перерізу металевого, наприклад мідного, провідника збільшується його опір, а отже, і кількість тепла, що виділяється при протіканні струму . Нагрівання може стати таким інтенсивним, що виникне небезпека плавлення або випаровування провідників. Вуглецеві ж нанотрубки діаметром 2 нм мають надзвичайно низький опір, що дозволяє пропускати по ним великі струми без істотного нагрівання. Це робить їх придатними як ідеальних сполучних проводів. Дуже висока теплопровідність нанотрубок означає, що їх можна використовувати і в якості тепловідводів, що дозволяють швидко відводити з чіпа надлишкове тепло. Розробка інтегральних схем, що включають в себе елементи на основі ВНТ, може привести до революційних змін в області мініатюризації сучасних надпотужних комп’ютерів. Друга важлива фундаментальна властивість ВНТ пов'язано з її високим аспектним ставленням, завдяки якому напруженість електричного поля в околиці головки нанотрубки в сотні разів перевищує відповідну середню за обсягом напруженість електричного поля, створюваного зовнішнім джерелом. Це, в свою чергу, призводить до аномально високого значення струму емісії при порівняно низькій напрузі, доданій до ВНТ, що ставить емітери з катодами, що містять ВНТ, поза конкуренцією серед приладів, дія яких заснована на польовий автоелектронній емісії. Розробка емітерів на основі ВНТ веде до створення нового широкого класу електронних приладів, що відрізняються аномально малими поперечними розмірами і низькою напругою живлення. Малі розміри, можливість при синтезі отримувати необхідну електропровідність, механічну міцність і хімічну стабільність роблять нанотрубки перспективним матеріалом для виробництва робочих елементів в мікро- і наноелектроніці. Створення в одношаровій нанотрубці з «хіральностю» (8,0), яка є напівпровідником з шириною забороненої зони 1,2 еВ, дефектності трубки в області існування дефекту, при цьому ширина забороненої зони стає рівною нулю. Таким чином, мікрообласть нанотрубки з впровадженим дефектом може розглядатися як гетероперехід метал-напівпровідник, який міг би скласти основу напівпровідникового елемента рекордно малих розмірів. Структура транзистора із ВНТ показано на рис. 2.13.

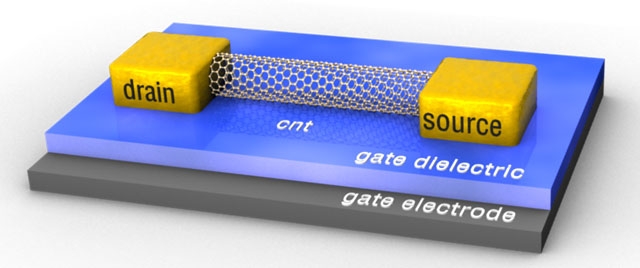


Рис. 2.13. Конструкція транзистора на основі нанотрубки

При подачі на затвор потенціалу виникає електричне поле, яке сприяє провідності нанотрубки і відповідно відкриває і замикає транзистор (рис. 2.13.). Такий нанотранзистор може працювати на частотах до 1 ТГц, що на два порядки перевершує швидкість сучасних комп'ютерів. Частотні параметри досягаються за рахунок високої рухливості електронів в нанотрубках (~ 105 см2 / (В · с)).

**3. Полімерні матеріали. Органічні провідники та напівпровідники**

Різноманітність полімерних композицій та можливість на їх основі створювати матеріали з широким діапазоном фізико-хімічних властивостей відкривають можливість використовувати їх у мікро- та наноелектроніці.

Органічні провідники являють собою сполуки, що містять поряд з вуглецем елементи H, N, S, Se, O, P. Органічні провідники мають концентрацію рухомих носіїв заряду менше концентрації атомів, вона може змінюватися під впливом температури, освітлення або малої кількості домішок. Такі сполуки мають низьке значення питомого опору і таку ж температурну залежність, як і метали. Необхідна умова використання полімерів у приладах та пристроях мікро- та наноелектроніки - відповідність їх електричних властивостей технологічної перспективності у вирішенні завдань мікромініатюризації.

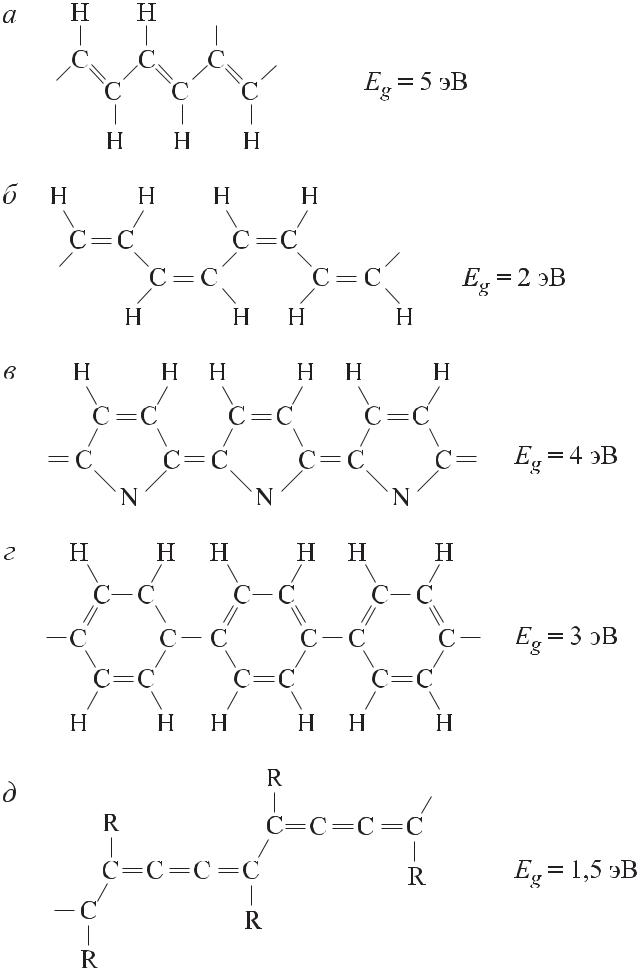
Такі умови дозволили сформулювати такі критерії придатності полімерних матеріалів:

досить висока рухливість носіїв ≥102 см2/(В), хоча б уздовж одного з вимірювань;

можливість варіювання концентрації носіїв заряду в діапазоні 1016-1020 см-3;

можливість використання технологічних процесів, що дозволяють мультиплікувати 3D-структури, наприклад, методом самоскладання.

Аналіз матеріалів дозволив дослідникам зупинитися на полісполучених системах. Серед органічних полімерів виділимо насамперед поліацетилен, поліпіррол, поліфенілен, політіофен, полідіацетилен (рис. 3.1). Найпростіший з них – поліацетилен – лінійний полісполучений полімер, провідність якого можна контрольовано варіювати у широкому діапазоні. Поліацетилен існує у двох ізомерних формах: цис-(низькотемпературна форма) і транс-(високотемпературна форма). Цис-транс-переходи оборотні.

У процесі синтезу одержують поліацетилен з діаметром волокна від 5 до 50 нм та довжиною до 100 мкм. Щільність плівкових зразків лежить у межах 0,4-0,9 г/см3. Питома поверхня досить велика залежить від щільності d: при d = 0,4 г/см3 значення S пит 60 м2/г. Допований поліацетилен являє собою напівпровідник із шириною забороненої зони Eg = 2,0 еВ для цис- та транс-форм.

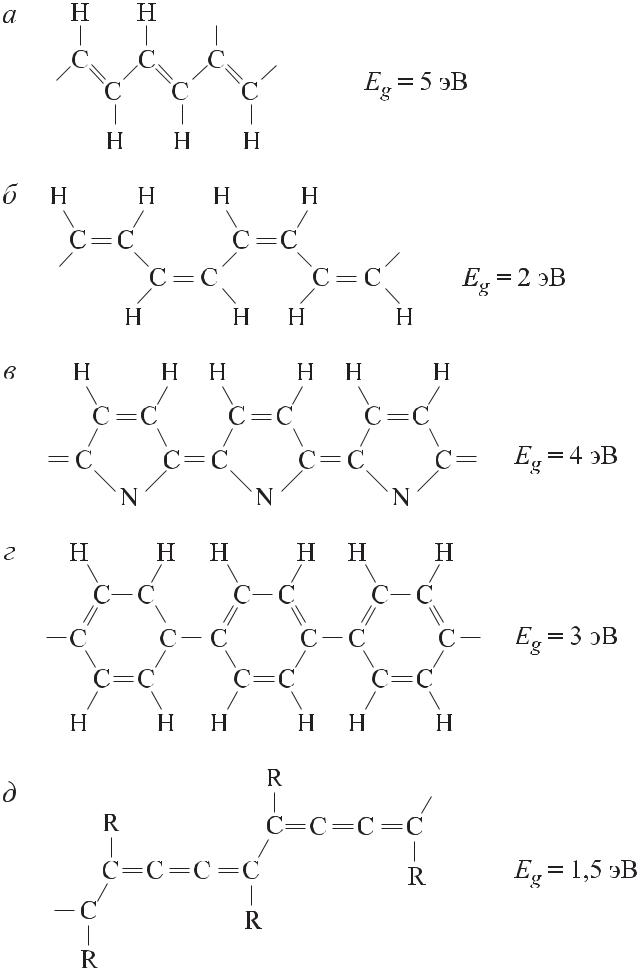


Рис. 3.1. Структура органічних полімерів: а - поліацетилен (трансформа); б - поліацетилен (цис-форма); в - поліпіррол; г - поліфенілен; д – полідіацетилен

Введенням домішкових молекул-донорів Na, K можна сформувати напівпровідник з n-типом провідності. Якщо ввести акцептори як сполук AsF5, SbF5, F2, Br, то забезпечується p-тип провідності. Провідність плівок поліацетилену може змінюватись на 12 порядків. При контактуванні двох зразків різного типу провідності утворюється p-n-перехід.

Клас органічних напівпровідників полідіацетиленів також побудований на основі полісполученого головного ланцюга. Реакція полімеризації ініціюється радіаційним або тепловим впливом на мономер у твердій фазі. Напрямок зростання ланцюгів визначається упаковкою мономеру у вихідному кристалі. При ініціювання реакції ланцюга полімеру проростають через усю структуру, утворюючи твердофазний гомогенний розчин. Особливий інтерес представляє механізм провідності поліацетиленових ланцюжків (CH)x. Кожен атом вуглецю в ланцюжку (CH)x має три δ-електрони sp2-орбіталі та один π-електрон p2-орбіталі: δ-електрони формують глибоколежачі заповнені зони, які не беруть участь у процесах провідності. π-електрони формують широку напівзаповнену зону. Є заборонена зона, яка обумовлена ​​димеризацією ґрат

Зауважимо, що структура наведених як приклади полімерів різна. Локальна структура порошків та плівок поліфеніленів та поліацетиленів маловивчена. Плівки поліпірролу та поліфенілену відрізняються локальним кристалічним порядком. У них спостерігається регулярність розташування легуючих домішок, а також стехіометричність складу легованого матеріалу. Полідіацетилени є полімерними напівпровідниками, що існують у вигляді монокристалів. Довжина регулярного ланцюга полімеру становить 100 нм, а рухливість носіїв ~20 м2/(В с). Загальна властивість цих полімерів – наявність у них парних топологічних солітонів. Можливість створення глибоких рівнів у забороненій зоні оптичним накачуванням або уніполярною інжекцією дозволяє проводити запис інформації за допомогою солітонів. Під впливом світла із частотою ν≥E g /h у забороненій зоні створюється центральна солітонна зона, що відповідає за запис інформації. Інформація записується як зарядового пакета, що містить 103–104 електронів. На основі поліацетилену є можливість формування тривимірної пам'яті. Така пам'ять являє собою обсяг, що має структуру сендвіча з шарів, що чергуються, провідних і непровідних структур поліацетилену. У верхньому шарі генерується зарядовий пакет, який переміщається в глиб сендвіча. Довжина шару, що записується, визначається в цьому випадку числом шарів поліацетилену.

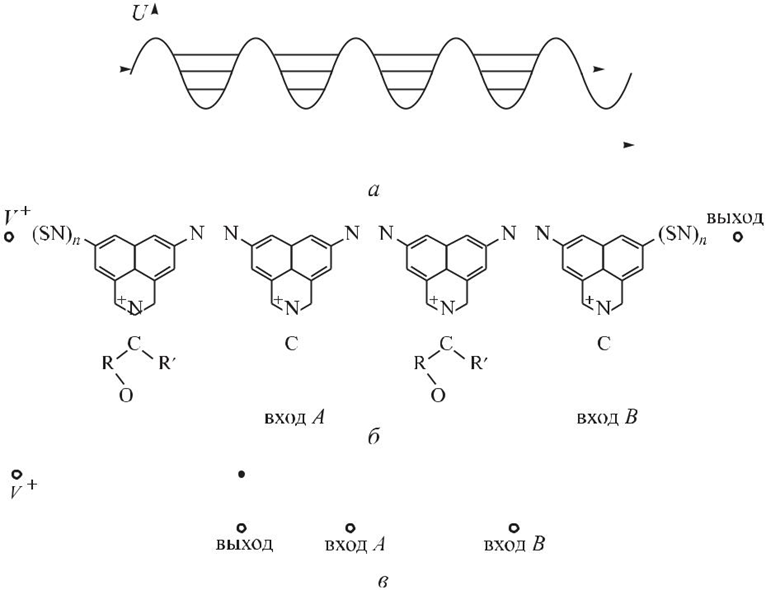


Рис. 3.2. Структура молекулярного елемента логіки І-НІ: а - система потенційних ям; б - структурна формула молекулярного елемента; в - електрична схема елемента

Зчитування інформації відбувається на частоті = E g / (2h). Записану інформацію можна переміщувати волокном на контрольовані відстані.

Плівки органічних полімерів можна використовувати як підзатворний діелектрик в транзисторних структурах. Такий транзистор може бути використаний у конструкції молекулярної обчислювальної системи, що працює на солітонних носіях інформаційних сигналів. Солітонний механізм не єдиний механізм провідності в молекулярних системах. Інший механізм провідності у таких системах — процес резонансного тунелювання. Механізм управління резонансним тунелюванням дозволив запропонувати молекулярні елементи логіки типу І-НІ та АБО-НІ. Структура елемента І-НІ з урахуванням молекул представлена ​​на рис. 3.2.

Гетероциклічні угруповання є потенційними ями для електронів. Ці угруповання пов'язують діазогрупи і є потенційними бар'єрами. Умова резонансного тунелювання виконується, якщо енергія електрона збігається з одним із рівнів енергії потенційної ями.

У цьому випадку електрони рухаються ланцюгом потенційних ям. Якщо на один із входів подати елементарний заряд, то буде нейтралізовано заряд ароматичного угруповання. Це призведе до зміни структури потенційних ям та розташування в них енергетичних рівнів. Пропускна спроможність системи знизиться. Отже, якщо вхід А і вхід B не подавати елементарний заряд, то молекулярна система реалізовуватиме функцію І-НІ.

На такому принципі працює молекулярний логічний елемент (рис. 3.3). В основі цього логічного елемента знаходяться молекули похідних фталоціанінів галію та нікелю. Кожна така чарка – потенційна яма для електрона. Бар'єри між ямами створюються з допомогою містків з атомів фтору.

В обох конструкціях логічних елементів лежать концепції угруповань, що управляють. Вони є молекулярні структури, здатні перебудовуватися під впливом електронів, поданих на вхід. При цьому припиняється рух електронів до основного ланцюга. Так реалізується заперечення у логічному елементі.

Полімерні матеріали характеризуються різноманіттям показників. Щоб отримати необхідні характеристики, слід змінити деякі структурні параметри. У молекулярних системах аналогом рівня Фермі служать енергетичні стани носіїв на найвищому та найнижчому рівнях молекулярних орбіталей. Процес легування, що змінює положення рівня Фермі, в молекулярних системах не застосовується. Тут для зміни положення аналога рівня Фермі використовується операція хімічного заміщення, яка дозволяє цілеспрямовано змінити потенціал іонізації та електронної спорідненості.

Змінюючи структуру полімеру, можна задавати рівні молекулярних орбіталей, ширину забороненої зони.

Наприклад, використовуючи ділянки полімерної структури та підводячи до них електричне поле, можна отримати випромінювання у різних діапазонах довжин хвиль. Випромінювання генерується за рахунок процесів рекомбінації носіїв електролюмінесцентному шарі. Як такі полімери можна використовувати сополімери п- і м-бутадієну, полімер на основі тіофену.

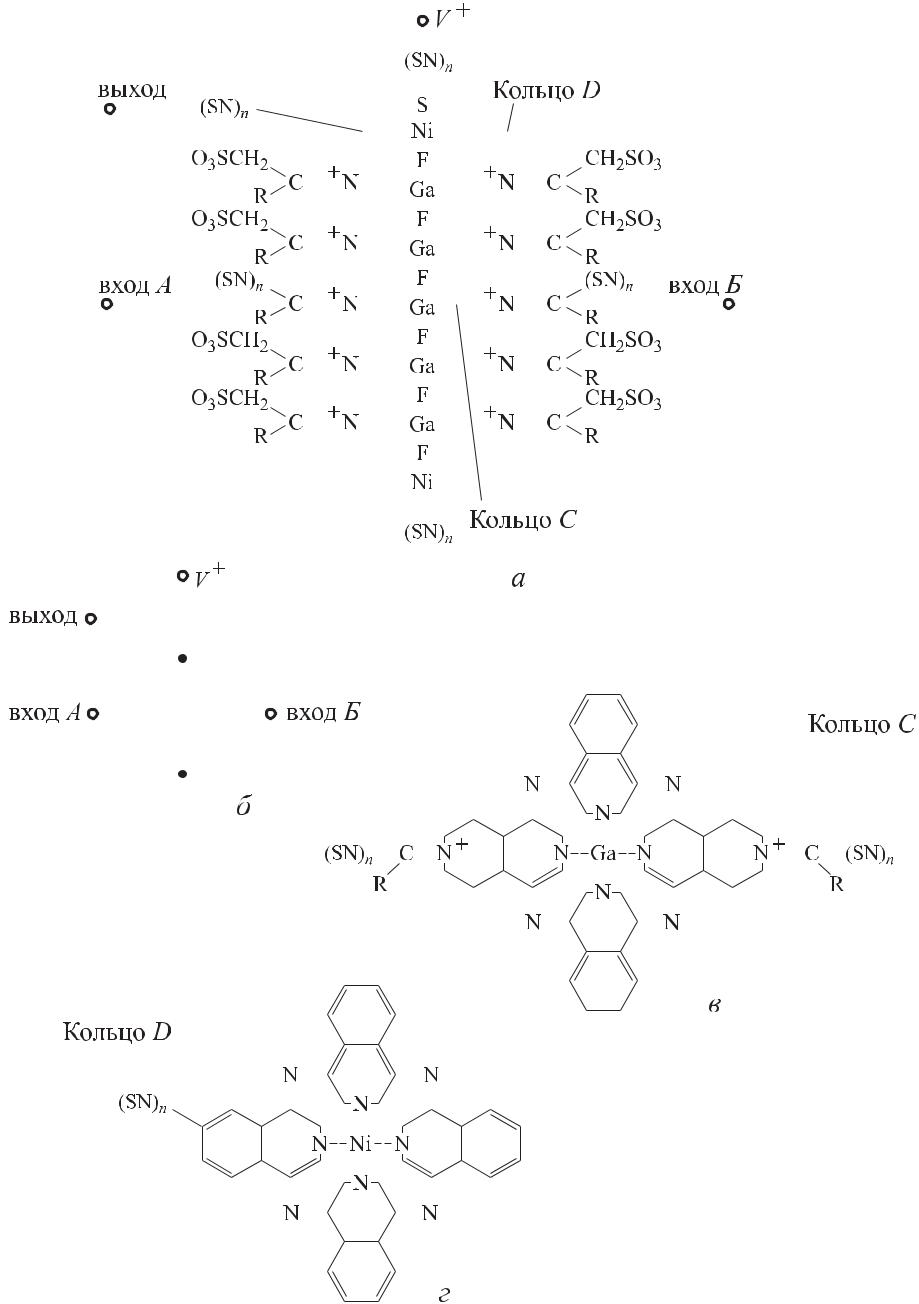


Рис.3.3. Структура молекулярного елемента логіки АБО-НЕ:

а - структурна схема; б - електрична схема елемента; в, г - структура кілець C і D відповідно

**4 ОХОРОНА ПРАЦІ**

**4.1 Аналіз небезпечних і шкідливих факторів при виробництві виробу**

Відповідно до ГОСТ 12.0.002-80 "ССБТ. Терміни і визначення" до небезпечних виробничих факторів відносяться фактори, вплив яких на робітника у визначених умовах приводить до травми, а до шкідливих – фактори, що приводять до захворювання і зниження працездатності.

Категорії ваги виконуваних робіт при виготовленні й експлуатації виробу установлюються відповідно до ГОСТ 12.1.005-88. Умови виготовлення й експлуатації ПОС відносяться до 1-ої категорії - легкі фізичні навантаження. Відповідно до цього ж ГОСТ установлюються параметри температури навколишнього повітря, відносної вологості, щільності і швидкості руху повітряного потоку на робочому місці.

Відповідно до ГОСТ 12.0.003-74 "ССБТ. Небезпечні й шкідливі виробничі фактори" підрозділяються по природі дії на чотири групи:

- фізичні;

- хімічні;

- біологічні;

- психофізіологічні.

Кожна група підрозділяється на підгрупи.

До фізичних факторів ставляться машини і механізми, що рухаються, невідповідність норм мікроклімату в робочій зоні, неприпустимі рівні шуму, вібрації, ультразвуку, електромагнітних й іонізуючих випромінювань, електричний струм, недоліки висвітлення та ін.

До хімічних факторів ставляться шкідливі для організму людини речовини: загальнотоксичні, дратівні, канцерогенні (зухвалий розвиток пухлин), сенсибилизуючі (зухвалі алергійні захворювання), мутагенні. У цю групу речовин входять шкідливі пари бензолу, толуолу, окис вуглецю, сірчистий газ, окис азоту, хлор, а також аерозолі свинцю, з'єднання хрому, токсичні пили, що утворяться при обробці різанням свинцюватих бронзи та латуні, шаруватих пластиків, кераміки, напівпровідникових матеріалів. Крім того, до них ставляться агресивні рідини, які можуть викликати гострі й хронічні захворювання шкіри.

До біологічних факторів ставляться мікроорганізми (бактерії, віруси, спірохети) і макро-организмы (рослини й тварини).

До психофізіологічних факторів відносять нервово-психологічні й фізичні перевантаження, розумові перенапруги, монотонність праці та емоційні перевантаження.

Найбільш небезпечними виробничими факторами є шкідливі речовини. Відповідно до ГОСТ 12.1.007-76 "ССБТ. Шкідливі речовини, класифікація і загальні вимоги безпеки" по ступені впливу на організм шкідливі речовини підрозділяються на чотири класи небезпеки:

- надзвичайно небезпечні;

- високо-небезпечні;

- помірно небезпечні;

- мало-небезпечні.

У результаті дії небезпечних виробничих факторів і шкідливих речовин можуть мати місце нещасні випадки та професійні захворювання.

Для підприємств радіоелектронної промисловості характерні наступні фізичні й психофізичні небезпечні й шкідливі виробничі фактори:

- небезпека поразки людини електричним струмом;

- підвищена або знижена рухливість повітря;

- підвищена або знижена вологість повітря;

- підвищений рівень електромагнітних полів у робочій зоні;

- відсутність або недолік природного світла;

- підвищена пульсація світлового потоку;

- розумова перенапруга;

- монотонність праці;

- емоційні перевантаження.

Відповідно до ГОСТ 12.0.002-75 безпека виробничих процесів забезпечується вибором технологічного процесу.

При механічній обробці матеріалів виникає ряд небезпечних і шкідливих виробничих факторів:

- рухливі частини виробничого обладнання;

- різальний інструмент;

- висока температура поверхні оброблюваної деталі;

- стружка, пил, шум, вібрація.

Сучасна технологія виготовлення ДП складається з великої кількості операцій. При виготовленні ДП можуть виникнути наступні небезпеки:

- поразка електричним струмом;

- термоожоги й хімічні опіки;

- поразка шкірних покривів;

- отруєння;

- шум, вібрація;

- світлові впливи газорозрядних ламп.

Більшість речовин і матеріалів, застосовуваних при виготовленні ДП, є шкідливими й становлять небезпеку для здоров'я та життя людини. Шкідливі речовини і їхні пари можуть проникати в організм людини через органи подиху, шкіру, травний тракт.

Електричні з'єднання виробляються пайкою. При виконанні пайки на робітника можуть впливати наступні шкідливі й небезпечні фактори:

- запиленість і загазованість повітря робочої зони;

- влучення розплавленого припою на шкірний покрив;

- наявність елементів, що нагріваються, дотик до яких викликає опіки.

**4.2 Заходи з охорони праці**

Для попередження виробничого травматизму на підприємствах регулярно проводиться контроль безпеки праці й промислової санітарії на окремих робочих місцях, ділянках, у цехах і на підприємстві в цілому.

Для запобігання нещасних випадків необхідні знання й строге виконання існуючих положень, інструкцій і вимог по безпеці праці.

На основі описаних в підрозділі 5.1 небезпечних і шкідливих виробничих чинників розроблен ряд заходів щодо забезпечення безпеки праці.

При роботі з електронними апаратурами основним небезпечним фактором є небезпека поразки людини електричним струмом, що збільшується тим, що органи почуттів людини не можуть на відстані виявити наявності електричної напруги на обладнанні.

Електричний струм, проходячи через тіло людини, робить на нього складний вплив, що є сукупністю термічного (розкладання крові й плазми) і біологічного (роздратування й порушення нервових волокон та інших тканин органів організму) впливів.

Значення сили струму, електричний опір тіла людини та тривалість протікання через нього струму, тип і частота струму, індивідуальні властивості людини й навколишнього середовища - це ті фактори, від яких залежить ступінь поразки людини електричним струмом.

Відповідно до ГОСТ 12.1.030-81, для захисту людей від поразки електричним струмом при дотику до металевих неструмоведучих частин, що можуть виявитися під напругою в результаті ушкодження ізоляції, передбачаються наступні заходи:

захисне заземлення;

- занулення;

- мала напруга;

- захисне відключення;

- ізоляція струмоведучих частин;

- огороджувальні пристрої;

- попереджувальна сигналізація;

- блокування;

- застосування світильників загального висвітлення з напругою живлення 220 В, установлених на висоті не менш 2,5 м від рівня підлоги;

- запобіжні пристосування та інше.

Відповідно до ГОСТ 12.2.003-74 проектом прийнято, щоб небезпечні ділянки устаткування мали захисні екрани або офарблювалися в яскраві кольори.

При механічній обробці на верстатах необхідно передбачити наступні заходи:

* небезпечні зони захищаються;
* верстати оснащуються екранами, які захищають робітників від відлітаючої стружки і осколків інструменту, що випадково ламається, або від бризок змащувально-охолоджуючої рідини;
* використання робітником засобів індивідуального захисту (окуляри, головний убір).

Для запобігання травматизму при роботі на верстатах (токарських, фрезерних, свердлильних і ін.) всі шківи, ремені, шестірні й вали повинні мати тверді огородження. Пристосування для затискача інструмента повинні забезпечувати надійне закріплення, точне центрування інструмента й не мати виступаючих частин. Оброблювані деталі повинні встановлюватися нерухомо на плиті верстата за допомогою лещат і затискачів. Не допускається втримувати оброблювані вироби руками, використовувати інструменти із забитими або зношеними конусами й хвостовиками. Заточувальні й шліфувальні верстати обладнуються місцевим отсосом пилу. Якщо за умовами технології необхідні сухе шліфування, верстати повинні обладнатися місцевою вентиляцією.

Для зниження виробничого шуму виконують наступні заходи:

- поміщають у звукоізолюючі кожухи;

- зубчасті колеса поміщають у масляні ванни;

- застосовують акустичні екрани, що відокремлюють одне робоче місце від іншого;

- використання противошумних навушників, вкладишів у вигляді м'яких тампонів, шоломів і касок.

При виготовленні друкованих плат:

- місця для виробництва друкованих плат виділяти в окремі приміщення, для яких передбачені спеціальні заходи щодо забезпечення безпеки праці: посилена приточно-витяжна вентиляція, захисні огородження й т.д.;

- робота зі шкідливими речовинами при травленні виробляється з використанням фільтруючих засобів індивідуального захисту органів подиху, до яких ставляться універсальні респіратори й протигази;

- для захисту рук як засоби індивідуального захисту застосовуються рукавиці й рукавички з різних матеріалів, а також захисні мазі, пасти й т.д. Для захисту очей застосовуються окуляри.

Для зниження шкідливих факторів при нанесенні захисних покриттів, хімічних операціях, травленні й пайку:

- застосування приточно-витяжної вентиляції (місцевими отсосами);

- застосування засобів індивідуального захисту.

Оптимальні показники мікроклімату поширюються на всю робочу зону приміщень, припустимі на постійні й непостійні робочі місця робочої зони. У приміщеннях, у яких не можна забезпечити припустимі норми, необхідно передбачати приточно-витяжну вентиляцію, повітряне душування, обігрів, спецодяг відповідно до сезону року, засобу індивідуального захисту.

Для робіт категорії 1а відповідно до ГОСТ 12.1.005-88 забезпечуються наступні метеорологічні умови:

- для виробничих приміщень:

1) у холодний період року температура повітря – 21...23ºС, відносна вологість повітря – 40-60%, швидкість руху повітря не більше 0,2 м/с;

2) у теплий період року температура повітря – 22...24 ºС, відносна вологість повітря – 40-60%, швидкість руху повітря не більше 0,2 м/с;

- для робочої зони виробничих приміщень:

1) у холодний і перехідний періоди року температура повітря – 19...25ºС, відносна вологість повітря - не більше 75%, швидкість руху повітря не більше 0,2 м/с;

2) у теплий період року температура повітря не більше ніж на 3 градуси вище середньої температури зовнішнього повітря самого теплого місяця, але не більше 28ºС, відносна вологість повітря при температурі 28ºС не більше 55%, при температурі 27ºС не більше 60%, при температурі 25ºС не більше 70%, при температурі 24ºС не більше 75%.

При технологічному процесі у виробничих приміщеннях виділяються шкідливі речовини, їхні пари, а також запиленість і загазованість у місцях, де концентрація шкідливих речовин у приточном повітрі не перевищує 30% ПДК у робочій зоні застосовують аерацію; в інших місцях де недостатні тепловиділення, а також якщо кількість шкідливих речовин, що виділяються в приміщенні, вимагає підтримування постійного повітрообміну незалежно від зовнішніх метеорологічних умов механічну вентиляцію (приточно-витяжну).

Для забезпечення чистоти повітря та відповідних мікрокліматичних умов пропонується застосувати загальобмінну природну вентиляцію. Для зменшення впливу шкідливих речовин і загазованості для роботи з розплавленими матеріалами робоче місце забезпечується примусовою витяжною вентиляцією.

Для забезпечення вентиляції будемо використовувати відцентровий пиловий вентилятор В-ЦП-7-40№6 із клиноремінним приводом, що буде встановлений на даху приміщення. Вентилятор В-ЦП-7-40№6 має характеристики, приведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Технічні характеристики вентилятора В-ЦП-7-40№6

|  |  |
| --- | --- |
| Найменування параметра | Значення |
| Продуктивність, м3/год | 5000 |
| Частота обертання, об/хв | 1755 |
| Тип електродвигуна | 4А132S4 |
| Потужність електродвигуна, кВт | 7,5 |

Зниження шуму можна домогтися, раціонально розпланувавши приміщення, установкою обладнання на спеціальні прокладки, що амортизують. Відповідно до вимог "Санітарних норм припустимих рівнів шуму на робочих місцях" № 3223-85 рівні звуку не повинні перевищувати 50 дб.

Для зниження стомлюваності обслуговуючого персоналу в приміщеннях, де розташовані обчислювальні засоби, передбачаються використати спокійні колірні сполучення й покриття, що не дають відблисків. Від електромагнітного випромінювання, використаються захисні екрани.

Важливу роль у виробничій санітарії грає правильно спланована система висвітлення: знижується виробничий травматизм, створюються нормальні умови для роботи органів зору, підвищується працездатність організму.

У розроблювальному проекті пропонується використати змішане висвітлення. У світлий час доби приміщення буде висвітлюватися через віконні прорізи, в інший час доби буде використатися штучне висвітлення.

Штучне висвітлення створюється лампами накалювання або використанням газорозрядних ламп.

Штучне висвітлення в робочому приміщенні пропонується здійснити з використанням люмінесцентних джерел світла у світильниках загального висвітлення, оскільки люмінесцентні лампи мають високу світлову віддачу (до 75 лм/Вт і більше), тривалий термін служби (до 10000 годин), спектральний склад випромінюваного світла близьким до сонячного.

Зробимо розрахунок кількості світильників у робочому приміщенні зборки довжиною а=12,5 м, шириною b=5,5 м, висотою с=4 м.

Формула розрахунку штучного освітлення при горизонтальній робочій поверхні методом світлового потоку (4.1)

Фл = (Ен·S·Z·K)/(N·U·M) , (4.1)

де ФЛ – світловий потік, Лм;

ЕН – нормована освітленість;

S – площа підлоги, кв.м;

Z = 1,1÷1,3 - поправочний коефіцієнт світильника (для стандартних світильників);

K – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості в процесі експлуатації світильників;

N – число світильників;

U = 0,55÷0,6 – коефіцієнт використання, що залежить від типу світильника, показника індексу приміщення та ін.;

M - число ламп у світильнику.

З формули (4.1) виразимо N і по формулі (4.2) визначимо кількість світильників для даного приміщення:

N = (EН·S·Z·K)/(ФЛ·U·M) (4.2)

N = (200·68,75·1,2·1,5) / (3120·0,6·2) = 6,1

Виходячи із цього, рекомендується використати 6 світильників. Світильники варто розміщати рядами, бажано паралельно стіні з вікнами. Схема розташування світильників зобpажена на рисунку 4.1.

5.5м

12.5м

Рисунок 4.1 – Схема розташування світильників

При експлуатації проектованого пристрою виникає ряд факторів, що створюють небезпеку виникнення пожежі. Горючими компонентами у виробі є: ізоляція струмоведучих частин, плати, наявність горючих речовин у радіодеталях, а також у приміщеннях, де перебуває прилад. Горючими компонентами є також будівельні конструкції для акустичної та естетичної обробки приміщень, перегородки, двері, підлоги.

Показники пожежонебезпеки матеріалів:

а) поліамід - матеріал корпуса мікросхем, пальна речовина, температура самозапалювання 420 ºС, енергія запалювання 200 мДж;

б) полівінілхлорид Е-62 - температура плавлення 82ºС, температура запалення 335ºС, температура самозапалювання 530ºС;

в) склотекстоліт СТНФ - матеріал друкованих плат, негорючий, показник горючості (клас горючості - 0, час горіння, сек, не більше 10), tвоспл=340-500ºС;

г) перегородки, двері, підлоги, будівельні конструкції - деревина соснова, горючий матеріал, показник горючості більше 2,1, температура запалення 225ºС, теплота згорянь 18731-20853 кДж/кг, температура самозапалювання 399ºС, схильна до самозапалювання.

Згідно НАПБ Б.03.002-2004 таке приміщення ставиться до категорії "В" (пожаронебезпечна).

Пожежа може виникнути при утворенні джерела запалювання й внесенні його в горюче середовище.

Можливі наступні джерела запалювання:

- іскри й дуги коротких замикань;

- іскри при розмиканні й замиканні ланцюгів;

- перегріви при тривалому навантаженні;

- нагрівання індукційними струмами;

- нагрівання від діелектричних втрат;

- розряди статичної електрики.

Пожежна безпека при експлуатації приладу відповідно до ГОСТ 12.1.004-85 "Пожежна безпека" забезпечується:

- системою запобігання пожежі;

- системою протипожежного захисту;

- організаційно-технічними заходами.

Неможливо видалити горючі матеріали, тому потрібно виключити джерела запалювання.

Для запобігання утворення в горючому середовищі джерел запалювання передбачають:

- застосування в конструкції швидкодіючих засобів захисного відключення можливих джерел запалювання;

- виключення можливості появи іскрового заряду статичної електрики в горючому середовищі з енергією рівної й вище мінімальної енергії запалювання за ГОСТ 12.1.004-91 "Пожежна безпека";

- застосування обладнання, що задовольняє вимогам електростатичної іскробезпеки.

- виконання діючих будівельних норм, правил і стандартів.

Для зменшення небезпеки виникнення пожежі забороняється використання електричних кабелів з ушкодженою ізоляцією та поганими контактами в місцях з'єднання, з'єднання електричних проводів між собою та з металоконструкціями, застосування саморобних запобіжників.

Для зниження пожежної небезпеки для приміщень категорій "В" рекомендується встановити первинні засоби пожежогасіння, а також систему автоматичної пожежної сигналізації на основі комбінованого оповісника ДИП-1, що призначений для виявлення вогнища пожежі в закритих приміщеннях по прояві диму або локальному підвищенню температури й розрахований для контролю площі до 150 м2 при висоті стелі до 4 метрів. Чутливість оповісника до диму не більше 10%, чутливість до температури - 70-10ºС.

Як первинні засоби пожежогасіння пропонується використати:

- ручний вогнегасник ОУ-5;

- повітряно-пінний вогнегасник ОВП-5;

- азбестове полотно 1,5х2 м.

**Висновки**

В результаті виконаної роботи було проведено аналіз сучасного стану та перспективи розвитку наноелектронних приладів. Розглянуто класифікацію наноструктур та наноматеріалів, фізичні ефекти в наноструктурах, основні принципи поведінки рухомих носіїв зарядів; принципи створення гетероструктур, надграт їх будова та застосування. Проведено дослідження будови, електрофізичних властивостей, характеристик та технології отримання наноструктурованого та пористого кремнію. Проведено дослідження будови властивостей вуглецевих наноструктурованих матеріалів. Розглянуто технологічні методи створення та подальше застосування вуглецевих наноматеріалів. Розглянуто полімерні матеріали, що застосовуються в наноелектроніці - органічні провідники та напівпровідники, та наноелектронні прилади на їх основі. Розроблено заходи щодо охорони праці та техніки безпеки.

**Список літератури**

1. Щука А. А. Наноэлектроника. — М.: Физматкнига, 2007.
2. Орликовский А. А. Проблемы развития кремниевой транзистор­ной наноэлектроники // Интеграл. № 7 (27), 2006.
3. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: Навч.посіб. Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. Е. Якименко.- К. : НТУУ КПІ. 2012 – 300с.
4. Нанотехнологии в электронике. / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. — М.: Техносфера, 2005.
5. Наноэлектроника: теория и практика: учебник / В. Е. Борисенко, А. И. Воробье­ва, А. Л. Данилюк, Е. А. Уткина. — 3-е изд. (эл.). — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013
6. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. / Отв. редак­тор А. Л. Асеев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
7. Нано - и микросистемная техника. От исследований к разработ­кам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2005.
8. Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е.Г. Колева, А. В. Богдан. Наноэлектроника. Кн.1 Введение в наноэлектронные технологии. Киев – София, 2010г. 333 стр.
9. Ю. И. Якименко, А. Н. Шмырева, Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е.Г. Колева, А. В. Богдан. Наноэлектроника. Кн.2 Наноструктурированные материалы и функциональные устройства. Киев – София, 2011г. 403 стр.
10. Астрова Е. В., Белов С. В., Лебедев А. А. Некоторые свойства струк-  
    тур на основе пористого кремния, полученного методом окрашивающего  
    травления // Физика и техника полупроводников. - 1994. - Т. 28, № 2.
11. 11. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Изд. 5-е. — М.: Техносфера, 2010.
12. Нанотехнологиии в полупроводниковой электронике. / Отв. редактор А. Л. Асеев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
13. Суздалев И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006.
14. Елецкий А. В., Искандарова И. М, Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. Т. 181, №3. С. 233-268.
15. Алферов Ж. И. Гетеропереходы в полупроводниках и приборы на их основе // Наука и человечество. — М.: Наука, 1975.
16. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. / Отв. редактор А. Л. Асеев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
17. Основи охорони праці: Підручник. / За ред. К.Н. Ткачука і М.О. Халімовського. – К.: Основа, 2006. – 448 с.
18. Методичні вказівки до самостійної роботи по дисциплінах «Основи охорони праці», «БЖД та охорона праці» та «Охорона праці в галузі» на тему: «Законодавство про охорону праці» (для студентів усіх напрямів та форм навчання) / Укл. М.А. Касьянов, В.О. Медяник, В.І. Сало, О.М. Гунченко – Луганськ: Вид-во СНУ ім. В.Даля, 2008. – 42 с.