

Тонкие пленки аморфных молекулярных полупроводников для создания поверхностных темплатов упорядоченных структур

М.Ю. Барабаш*, В.Е. Мартыничук, Р.В. Литвин

Технический центр НАН Украины, ул. Покровская, 13, 04070 Киев-070, Украина

(Получено 30.01.2017; опубликовано online 28.04.2017)

В работе предложен новый подход к формированию электретных темплатов в электрофотографическом процессе и сформирован темплат площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ с периодом $\sim 2 \text{ мкм}$ электрофотографическим методом при экспозиции пленки нанокompозитного фотопроводника голограммой. Разработана методика изготовления двумерных периодических металл-диэлектрических структур темплатным методом при экспозиции световым полем голограммы с периодом 0.8-6 мкм и высотой рельефа 3.5-650 нм. Показано, что на поверхность описанного электретного темплата возможно осаждение чрезвычайно широкого круга органических и неорганических соединений в вакууме, с газовой и жидкой фаз.

Ключевые слова: Аморфные молекулярные полупроводники, Электретный темплат, Нанокластер, Электрическое поле, Нанокompозит.

DOI: 10.21272/jnep.9(2).02020

PACS numbers: 78.20.Jq, 78.20.Ls, 78.66.Jg

1. ВВЕДЕНИЕ

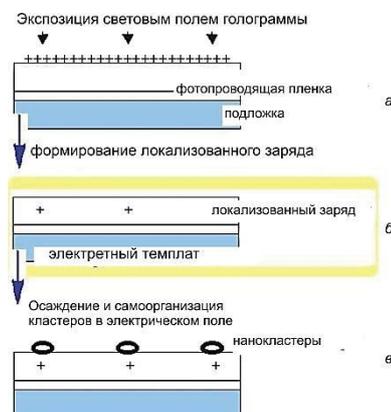
Проблема структурирования материалов в наномасштабе, в частности организация процессов упорядочения нанобъектов с помощью темплатов (шаблонов), является одним из основных направлений развития нанотехнологий. Темплат является инструментом для организации в пространстве и времени физико-химических процессов структурирования нанобъектов на поверхности материалов различной природы за счет ближнеполюевого взаимодействия нанобъектов со структурой темплата. Предложена методика [1] формирования темплата на основе фоточувствительных пленок аморфных молекулярных полупроводников (АМП) с использованием лазерной литографии. Тонкие пленки фотопроводящих материалов можно рассматривать как среду, а электрофотографический процесс – как инструмент для формирования темплатов. Такие наноструктуры образуются на поверхности темплатов различной природы за счет ближнеполюевого [2, 3] взаимодействия нанобъектов со структурой темплата. Высокая фотопроводимость тонкопленочного материала необходима для формирования пространственного распределения фототока в соответствии с интенсивностью экспонирующего светового поля, которое задает топологию и размеры темплата [1]. Важным параметром является и время диэлектрической релаксации захваченного в ловушки заряда, который определяет максимальный термин между формированием электретного состояния пленки и осаждением функционализирующих соединений на поверхность темплата. Встроенный в пленку заряд способствует образованию геометрического рельефа поверхности и формированию нанокластеров золота при напылении на поверхность темплата [4]. Методами сканирующей силовой микроскопии и оптической микроскопии показано, что формирование нанокластеров золота происходит в определенных пространственно упорядоченных областях поверхности

темплата.

Цель работы – разработка темплатных методов самоорганизации наноструктур, создания темплатов с электростатическим зарядом с использованием пленок фоточувствительных аморфных полимерных полупроводников.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки АМП толщиной 1 мкм были нанесены из раствора на стеклянную подложку с прозрачным электропроводящим покрытием SnO₂. Создание геометрического рельефа на пленках АМП, включает равномерную зарядку поверхности АМП, экспонирование светового поля, быстрый нагрев пленки до температуры вязкого течения, при пропускании импульса тока через электропроводящее покрытие, с естественным охлаждением пленки до комнатной температуры. На её поверхности образуются деформации, характер которых пропорциональны оптической плотности светового поля. Электростатический заряд осаждали на поверхность пленки в коронном разряде и экспонировали заданное световое поле (рис. 1). Измеряли потенциал свободной поверхности при образовании геометрического рельефа АМП.



* mbarabash@nasu.kiev.ua

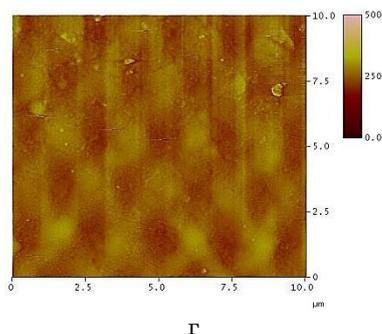


Рис. 1 – Схема формирования на поверхности темплатов системы упорядоченно расположенных золотых кластеров: экспозиция голограммой заряженной пленки фотопроводника (а), образования захваченных зарядов при экспозиции (б), адсорбция золота в пучностях электрического поля при напылении золота в вакууме и образования золотых кластеров (в), сканирование поверхности пленки, топология светового поля (г), которое экспонирует фотопроводник, (сканирующая атомно-силовая микроскопия (АСМ) поверхности фотопроводящего полимера) [1]

Затем прекращали нагрев пленки АМП после уменьшения заряда на заданную величину, контролируя величину геометрического рельефа, измеряя интенсивность света в первом порядке дифракции и температуру пленки АМП. Световое поле создавалось путем многолучевой интерференцией лазерного излучения. Такой режим образования геометрического рельефа пленки АМП, обеспечивал получение темплатов со стабильными параметрами (величинами геометрического рельефа и встроенного заряда). Пленки АМП позволяют проводить циклическую запись (~ 100 раз) светового поля, корректируя его параметры. Режим образования геометрического рельефа пленки АМП составлял несколько секунд. Параметры темплата контролировали с помощью оптической и микрозондовой электронной микроскопии.

В качестве функционального материала для формирования шаблона было выбрано золото путем испарения его на поверхность темплата. Учитывалась высокая поляризуемость его атомов в электрическом поле, стабильность в обычных условиях, несложность вакуумного осаждения и простота исследования его тончайших слоев доступными методами. Напыления золота проводили термическим методом при давлении остаточных газов $\sim 10^{-4}$ Па испарителем с танталовой лодочки. Время сохранения образца в темноте между операциями формирования электретного состояния и конденсацией золота в вакууме составлял 3 суток. Исследование образцов проводили по схеме на просвет на оптическом микроскопе Биолам при увеличении 800. Морфологию поверхности изучали на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) NanoScope IIIa в периодическом контакте кремниевым зондом с номинальным радиусом закругления острия 10 нм.

3. ФОТОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕМПЛАТОВ

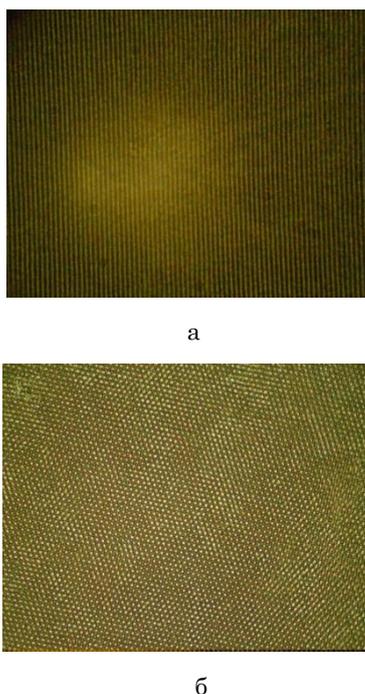
Аморфные молекулярные полупроводники на основе сенсibilизированных фотопроводящих поли-

меров имеют фотопроводящие свойства в видимом и ближнем к инфракрасному волновых диапазонах [5, 6]. Причиной этого является то, что молекулы сенсibilизаторов действуют не только как центры поглощения света, а также обеспечивают внутримолекулярный перенос заряда при фотогенерации. Такие свойства АМП дают возможность использовать их в развитии микроэлектронных и информационных систем [5-8]. Хорошо изученными и широко используемыми АМП является АМП на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК), поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), полиантрацелинглицидилового эфира (ПАГЕ), поли-N-глицидилкарбазола (ПГК), карбазолсодержащих полиорганосилоксаны (КСПО). Фоточувствительность этих АМП обусловлена наличием в них карбазольных ядер, имеющих большую закрытую сопряженную π -электронную систему, регулярностью их структуры и плотности упаковки. Известно [6, 9-11], что в ряде структур ПВК (ПЭПК) – ПГК – КСПО реализуется постепенное увеличение расстояния между карбазольными ядрами за счет увеличения количества атомов в звеньях основной полимерной цепи, которыми соединяются соседние мономерные звенья. Увеличение расстояния между карбазольными ядрами в полимерной цепи приводит к росту его гибкости и одновременно к улучшению условий для образования комплексов с переносом заряда (КПЗ). В АМП образованных на основе ПГК и ПАГЕ структура цепи остается практически неизменной, а изменяется только вид донорного включения. Переход от донорных ядер карбазола к заменителям с более протяженной системой (связанных) связей уменьшает энергию ионизации донора и, следовательно приводит к расширению спектральной чувствительности АМП.

В качестве сенсibilизаторов обычно используются соединения 2, 4, 7 – тринитро (ТНФ), 2, 4, 5, 7 – тетранитрофлюоренон (ТЕНФ), кислоты 2, 4, 7 – тринитро – 9 – дицианометилеифлюорен – 4 – карбоксилу (КТНФДЦМК), тетрацианоквиноидиметана (ТЦНК) андецилика эфира кислоты 2, 7 – динитро (АЕКДЦМФК), фуллерены C_{60} и C_{70} . Использование перечисленных АМП позволяет синтезировать светочувствительные материалы, область спектральной чувствительности которых охватывает практически весь видимый диапазон.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены, темплаты на основе АМП (ПЭПК) с геометрическим рельефом двух видов (рис. 2 а, б). Размер поверхности темплата для синусоидального рельефа 20×20 мм, для гексагонального темплата ребро 15 мм. Темплаты с синусоидальным и гексагональным рельефом период составлял 2 мкм, а глубина 150 нм. Синусоидальный рельеф создавался при экспонировании поверхности АМП двумя лазерными пучками интенсивностью 100 мВт/см^2 .



а

б

Рис. 2 – Рельеф поверхности пленок АМП: поверхность с синусоидальным рельефом (а), поверхность пленки АМП с гексагональной топологией (б) [12]

Гексагональный рельеф был создан при экспонировании поверхности АМП тремя лазерными пучками интенсивностью 100 мкВт/см^2 . Дифракционная картина приведена на рис. 3.

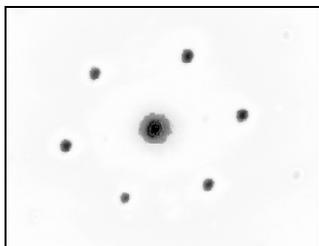


Рис. 3 – Дифракционная картина гексагональной топологии поверхности АМП [12]

На рис. 4 показано изменение потенциала свободной поверхности пленки АМП, температуры, развития геометрического рельефа при ее нагреве после зарядки и экспонирование светового поля. Приведена релаксация потенциала свободной поверхности пленки АМП (кривая 2) с заранее созданным отрицательным объемным зарядом. Исследование релаксации (рис. 4) поверхностного потенциала и развития геометрического рельефа поверхности АМП показали, что в АМП при температурах несколько ниже температуры ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) образования геометрического рельефа, в результате тепловой ориентационной поляризации АМП [13], образуется термостимулированный гетерозаряд (ТСЗ) не подверженный фотоактивации, величина которого пропорциональна начальному заряду. Кинетика релаксации поверхностного потенциала существенно зависит от величины и знака, предварительно созданного в объеме АМП электрического заряда. Это позволило выде-

лить на кривой релаксации поверхностного потенциала три характерных участка. На первом происходит преимущественное образование объемного заряда без заметной релаксации поверхностного, на втором – происходит в основном релаксация поверхностного заряда, на третьем – окончательная релаксация поверхностного и объемного зарядов. Значение ТСЗ зависит от температуры, величины и знака заряда на поверхности АМП, и влияет на кинетику релаксации поверхностного заряда (кривая 1). Найдено значение оптимальной температуры ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) и времени образования ТСЗ (20 мсек) при данной мощности нагрева. Можно предположить, что на первом участке движение носителей дырочного тока происходит по дисперсионному механизму, который затем переходит в механизм движения носителей контролируемого захватом в мелкие ловушки [9]. При регистрации световых полей в условиях образования ТСЗ было установлено, что полоса передаваемых частот совпадает с полосой обычного способа регистрации, паразитные полосы отсутствуют.

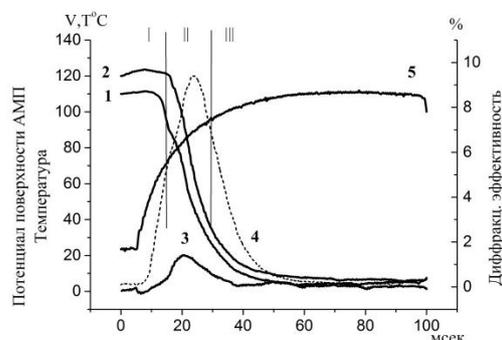


Рис. 4 – 1 – изменение потенциала поверхности пленки АМП при её нагреве без предварительно созданного ТСЗ, 2 – изменение потенциала поверхности пленки АМП при её нагреве с предварительно созданным ТСЗ, 3 – релаксация ТСЗ, 4 – развитие рельефа на поверхности АМП, 5 – температура АМП [1]

В результате вакуумного термического напыления золота на поверхность темплата формируется структура рис. 5, б, которая является системой пространственно упорядоченных золотых островков. Обращает внимание тот факт, что золото конденсируется в определенных четко локализованных областях, а не равномерно распределяется по поверхности. Следует ожидать, что при напылении золота на рельефную поверхность, золото также будет конденсироваться на дне лунок, но этого не произошло. Сравнение рис. 5, а и б позволяет сделать вывод, что расположение и симметрия нанесенных напылением нанокластеров золота задаются топологией светового поля (голограммы), которое было использовано для формирования темплата.

Поверхность полимерного темплата имеет периодический рельеф высотой $\sim 350 \text{ нм}$ рис. 5-6, тогда как темплата со слоем золота 500 нм . Таким образом, можно примерно определить средние размеры золотых островков: диаметр составляет $400\text{-}600 \text{ нм}$, высота- 150 нм .

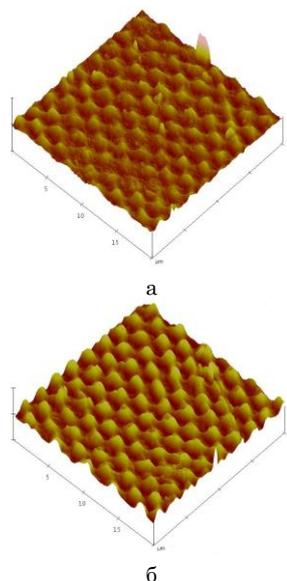


Рис. 5 – Трехмерное изображение рельефа поверхности пленки, полученное методом АСМ: рельеф полимерной пленки после записи голограммы (а), (б) рельеф поверхности после нанесения золота на полимерную пленку (а). Масштаб горизонтальный 5 мкм/дел., вертикальный – 1000 нм/дел [1]

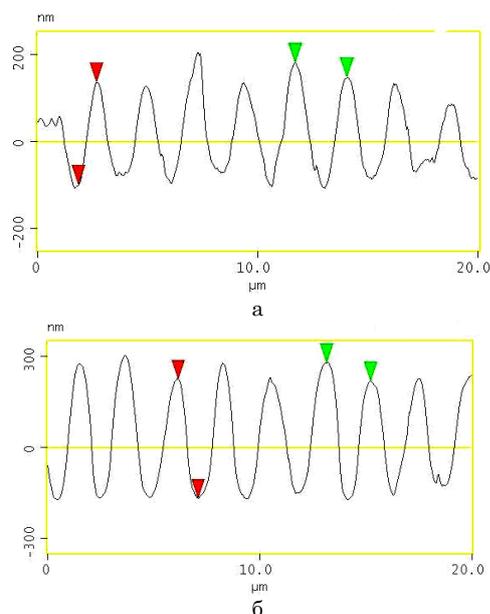


Рис. 6 – Рельеф поверхности образцов полимерной пленки, полученные методом АСМ: рельеф полимерной пленки после записи голограмм (а), рельеф поверхности после нанесения золота на полимерную пленку (б) [1]

Сопоставляя топологии экспонирующего светового поля, которая визуализируется в виде профиля рельефа поверхности рис. 4 а и рис. 5 а, с топологией золотого осадка рис. 5 б и рис. 6 б. Можно сделать вывод, что золотые островки формируются на гребнях рельефа, соответствующих максимальной напряженности поля ТСЗ. Электрическое поле ТСЗ со значительным градиентом напряженности локализовано вблизи поверхности темплата, захваченного в фотопроводящей пленке при предварительном

нагревом. В области лунок золотые кластеры не осаждаются (см. рис. 5 б и рис. 6 б).

Напряженность электрического поля в этих областях оценивалось из дополнительных экспериментов по методике [14] путем сопоставления дифракционных эффективностей синусоидальных рельефов, сложившихся в поле поверхностного и локализованного объемного зарядов. Таким образом, было получено оценку среднеарифметическому потенциалу поверхности пленки в электрретном состоянии 6 В. Следовательно максимальный потенциал на поверхности пленки в предположении синусоидального распределения оценивается в 12 В при толщине пленки 820 нм и периоде сформированной структуры ~ 2.1 мкм. Диэлектрическая проницаемость нанокompозита может быть оценена как квадрат показателя преломления, типичное значение которого для карбазолсодержащих полимеров составляет 1.4 [6]. Таким образом, напряженность электрического поля, локализованного в толщине пленки, можно оценить в 150 МВ/м, а вблизи ее поверхности в 120 МВ/м. Используемые для оценки макроскопические электростатические представления не учитывают атомное строение центров локализации зарядов, поэтому приведенные данные являются в определенном смысле усредненными и могут рассматриваться как оценка напряженности электрического поля снизу. Несмотря на это, указанные электрические поля сопоставимые с внутримолекулярными и, безусловно, могут вызывать значительные поляризационные эффекты у атомов, молекул и нанокластеров широкого класса соединений.

Плотность энергии электростатического поля описанного электрета составляет около $1 \cdot 10^5$ Дж/м³ или 10^4 эВ на ячейку поверхностной решетки, что существенно больше kT . Реализованный процесс имеет значительный энергетический потенциал.

Можно предположить следующие механизмы самоупорядочения золота во время термического напыления в вакууме на поверхность темплата: транспорт заряженных или поляризованных нанобъектов и фазообразования на поверхности в неоднородном электрическом поле. Транспорт атомов и кластеров молекулярного пучка золота в локальном электрическом поле вблизи поверхности создает электрокинетический эффект [15]. Возникновение у атомов золота дипольных моментов и соответствующих сил, которые втягивают атомы и наночастицы в области градиента электрического поля темплата при напылении может приводить к транспорту атомов золота в области поверхности, где локализован заряд, в которых и происходят явления формирования твердой фазы из пара.

В приведенном технологическом эксперименте объем и размеры осажденных золотых нанокластеров определялись количеством конденсированного на поверхности темплата золота, которая может варьироваться в пределах от адсорбированного слоя до нескольких микрон. Этот факт свидетельствует о существенной селективности фазообразования на поверхности темплата, поскольку при толщине золотого осадка несколько десятков нанометров неоднородное электрическое поле экранируется и транс-

порт становится пространственно однородным.

Наименьший период сложившейся голографическим методом структуры составляет половина длины волны при встречном распространении лазерных лучей.

5. ВЫВОДЫ

Разработана методика изготовления двумерных периодических металл-диэлектрических структур темплатным методом при экспозиции световым полем голограммы с периодом 0.8 – 6 мкм и амплитудой рельефа 3.5 – 650 нм. Такие пленки могут работать в циклическом режиме, обеспечивая возможность изменения параметров темплата в широких пределах.

Показано, что расположение и симметрия осажденных на поверхность электретного темплата на-

нокластеров золота, полученных напылением в вакууме, задаются топологией светового поля голограммы, которое было использовано для формирования темплата.

Предложенный механизм самоупорядочения во время термического напыления в вакууме на поверхность темплата, заключающийся в электрокинетическом движении атомов или кластеров молекулярного пучка в локальном электрическом поле вблизи поверхности и их адсорбции на поверхности пленки с образованием твердой фазы. Напряженность электрического поля в областях осаждения на поверхности темплата ~ 120 МВ/м.

На поверхность описанного электретного темплата возможно осаждение чрезвычайно широкого круга органических и неорганических соединений в вакууме, с газовой и жидкой фаз.

Thin Films of Amorphous Molecular Semiconductors for Generating Surface Templates of Regulated Structures

M.Yu. Barabash, V.E. Martynchuk, R.V. Litvin

Technical Centre National Academy of Science of Ukraine, 13, Pokrovskaya Str., 04070 Kiev, Ukraine

In this paper we propose a new approach to the formation of the electret templates by electrophotographic process and perform the 1 cm² template with a period of ~ 2 microns formed by electrophotographic method of nanocomposite photoconductor film exposure by hologram. A methodic for obtaining of two-dimensional periodic metal-dielectric structures by template method of hologram light field exposure with a period of 0.8-6 mm and a relief height 3.5-650 nm is developed. The possibility of extremely wide range of organic and inorganic compounds in a vacuum, with gas and liquid phases deposition on the surface of the described electret template is shown.

Keywords: Amorphous molecular semiconductors, Electret template, Nanoclusters, Electric field, Nanocomposite.

Тонкі плівки аморфних молекулярних напівпровідників для створення поверхневих темплатів упорядкованих структур

М.Ю. Барабаш, В.Є. Мартинчук, Р.В. Литвин

Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ-070, Україна

У роботі запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі і сформований темплат площею ~ 1 см² з періодом ~ 2 мкм електрофотографічним методом при експозиції плівки нанокompозитного фотопровідника голограмою. Розроблено методику виготовлення двовимірних періодичних метал-діелектричних структур темплатним методом при експозиції світловим полем голограми з періодом 0.8-6 мкм і висотою рельєфу 3.5-650 нм. Показано, що на поверхню описаного електретного темплату можливо осадження надзвичайно широкого кола органічних і неорганічних сполук у вакуумі, з газової і рідкої фаз.

Ключові слова: Аморфні молекулярні напівпровідники, Електретний темплат, Нанокластер, Електричне поле, Нанокompозит.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. М.Ю. Барабаш, Д.О. Гринько, С.О. Сперкач, *Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону* (Київ: ІМФ НАНУ: 2015) (M.Yu. Barabash, D.O. Hryn'ko, S.O. Sperkach, *Formuvannya nanostruktur na templatakh vuprominyuvanniam iz vidimoho diapazonu* (Kyev: IMF NANU: 2015)).
2. Ю.Д. Третьяков, *Красная книга микроструктур новых функциональных материалов* (Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова: 2006) (Yu.D. Tret'yakov, *Krasnaya kniga mikrostruktur novykh funktsional'nykh materialov* (Moskva: MGU im. M.V. Lomonosova: 2006)).
3. H.S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 1, (2004).
4. Д.А. Гринько, Ю.М. Барабаш, Е.Г. Борщаговский и др., *II Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології»* (Київ: 2007) (D.A. Hryn'ko, Yu.M. Barabash, E.H. Borshchahovskyy u dr., *II Mizhnarodna konferentsiya «Nanorozmirni systemy: budova, vlastyivosti, tekhnolohiyi»* (Kyiv: 2007)).
5. Н.Г. Кувшинский, И.И. Ляшко, В.И. Стриха, *Полимерные полупроводники и голография* (Київ: Знання: 1987) (N.G. Kuvshinskiy, I.I. Lyashko, V.I. Strikha, *Polimernyye poluprovodniki i golografiya* (Kiev: Znaniye: 1987)).
6. Е.Л. Александрова, *Физика и техника полупроводников* 38 No 10, 1153 (2004) (E.L. Aleksandrova, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 38 No 10, 1153 (2004)).
7. M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, S. Lefrant, *Eur. Polymer J.* 42, 2302 (2006).
8. K. Naro, S. Chand, J.C. Bernéde, G. Safoula, K. Alimi, *J. Mat. Sci.* 40 (2005).
9. М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 2* (Мир: Москва: 1985) (M. Poup, Ch. Svenberg. *Elektronnyye protsessy v organicheskikh kristallakh. T. 2* (Mir: Moskva: 1985)).
10. L. Valkunas, V. Gubinas, A. Undzenas, *Proc. Int Conf. Electronic Processes in Organic Materials* 22B, (1998).
11. М.В. Курич, Э.А. Силиньш, В. Чапек, *Электронные состояния органических молекулярных кристаллов* (Зинатне: Рига: 1988) (M.V. Kurik, E.A. Silin'sh, V. Chapek, *Elektronnyye sostoyaniya organicheskikh molekulyarnykh kristallov* (Zinatne: Riga: 1988)).
12. М.Ю. Барабаш, *II Міжнародна наукова конференція Збірник наукових праць конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур» (ФММН-2008), 235* (Харків: 2008) (M.Yu. Barabash, *II Mizhnarodna naukova konferentsiya Zbirnyk naukovykh prats' konferentsiyi «Fizyko-khimichni osnovy formuvannya i modyifikatsiyi mikro- i nanos- truktur» (FMMN-2008), 235* (Kharkiv: 2008)).
13. В.А. Каргин, *Органические полупроводники* (М. Наука 1968) (V.A. Kargin, *Organicheskiye poluprovodniki* (M. Nauka 1968)).
14. Ю.М. Барабаш, Д.А. Гринько, М.А. Заболотный, Н.Г. Находкин и др., *Голографический способ исследования и контроля фотоэлектрических свойств фототермопластических материалов на основе полимерных полупроводников* (Авт.Св. СССР №1089549, от. 3.01.1984 г) (Yu.M. Barabash, D.A. Grin'ko, M.A. Zabolotnyy, N.G. Nakhodkin i dr., *Golograficheskiy sposob issledovaniya i kontrolya fotoelektrnykh svoystv fototermoplasticheskikh materialov na osnove polimernykh poluprovodnikov* (Avt.Sv. SSSR №1089549, ot. 3.01.1984 g)).
15. *Физический энциклопедический словарь* (М.: Советская энциклопедия: 1984) (*Fizicheskiy entsiklopedicheskiy slovar'* (M.: Sovetskaya entsiklopediya: 1984)).