

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

На правах рукопису  
УДК 539.216.2:621.3.049.77

КАЗАНЦЕВА ЗОЯ ІВАНІВНА

ПЛІВКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ЖИРНИХ КИСЛОТ  
І ФТАЛЦІАНІНІВ НА НАПІВПРОВІДНИКАХ:  
ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ, СТРУКТУРА ТА ДЕЯКІ  
ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ

01.04.10 - фізика напівпровідників  
та діелектриків

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1993

AB 27.25

Роботу виконано в Інституті фізики напівпровідників АН України.

Наукові керівники: член-кореспондент АН України  
Нестеренко Б.О.

кандидат фізико-математичних наук  
Набок О.В.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук  
Курик М.В.

доктор фізико-математичних наук  
Харк'янен В.М.

Провідна установа: Московський державний університет  
(фізичний факультет)

Захист відбудеться "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1993 р. о \_\_\_ год. на  
засіданні спеціалізованої наукової ради К 016.25.01 при  
Інституті фізики напівпровідників АН України за адресою:

252650, Київ-28, проспект Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці інституту.  
Відгуки на автореферат у двох примірниках, засвідчені  
печаткою, прохання надсилати за вказаною адресою на ім'я вченого  
секретаря спеціалізованої ради.

Автореферат розіслано "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

О.Є.Беляєв

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00803027 (K)

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ.

Тенденції розвитку сучасної мікроелектроніки полягають у збільшенні інформаційної ємності НВІС та зменшенні розмірів їх елементів. Однак, існуючі фізичні та технологічні обмеження розмірів елементів в сучасній напівпровідниковій мікроелектроніці стимулюють пошук нових альтернативних шляхів електронного приладобудування надмалих розмірів.

Одним з найбільш привабливих напрямків є молекулярна електроніка, яка базується на ідеї використання органічних та біо- органічних молекул та молекулярних груп як елемента обробки інформації. Звичайно, можливості твердотільної мікроелектроніки далеко не вичерпані, а поява нових технологій та фізичних принципів створення твердотільних логічних елементів постійно розширюють її можливості. Зокрема, розвиток технології молекулярно-променевої епітаксії дозволяє одержувати логічні елементи з розмірами 0,05 - 0,1 мкм на базі ефекту резонансного тунелювання в квантових надгратках. Можна сподіватися, що твердотільна та молекулярна електроніка розвиватимуться паралельно.

Останнім часом помітні тенденції до злиття цих областей. З одного боку, при розробці твердотільних НВІС з надвисокою інформаційною ємністю використовуються принципи архітектури паралельних обчислюваних систем, що природньо для біологічних об'єктів. З другого боку, молекулярні та біологічні обчислюючі системи потребують пристроїв вводу та виводу інформації, якими можуть бути твердотільні мікро- та опто-електронні прилади. Можливе і безпосереднє поєднання обох принципів, прикладом якого є створення хімічних та біосенсорів.

Створення пристроїв молекулярної електроніки потребує методів конструювання молекулярних ансамблів з заданими функціями. Найбільш простим і ефективним серед них вважається технологія плівок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). Вона полягає у формуванні упоряднених шарів амфифільних молекул на поверхні рідкої субфазы з наступним переносом їх на тверду підкладку. Пошаровий перенос плівки забезпечує упорядненість ПЛБ у напрямку нормалі до поверхні, що становить фундаментальну фізичну властивість таких об'єктів. Значно складнішою і досі не вирішеною проблемою

виявилось одержання структур з двомірним дальнім порядком.

Звичайно молекулярні шари, що створені методом ЛБ, мають мікрокристалічну, доменну структуру. Окрім того, їм властиві специфічні дефекти: наскрізні пори, частинки пилу, великі молекулярні агрегати, зморшки моношару. Наявність вказаних дефектів робить практично неможливим реалізацію кількох перспективних впроваджень ПЛБ, зокрема, створення електропровідних плівок, міцних діелектричних покриттів, поверхневих хвильоводів та ін. Тому, створення двомірно-упоряднених, бездефектних ПЛБ становить актуальну науково-технічну проблему.

Технологія ПЛБ може бути з успіхом використана і в сучасній мікроелектроніці. Перспективним здається використання ПЛБ як діелектриків на напівпровідниках та резистивів для нанолітографії. Модифікація поверхні напівпровідників та діелектриків молекулярними плівками дозволяє розробляти хімічні та біосенсори.

Можна виділити наступні речовини, які мають значне наукове та практичне значення: а) - жирні кислоти - класичний модельний об'єкт, на якому дуже зручно вивчати основні закономірності формування молекулярних упоряднених систем; б) - фталоціаніни - хімічно та термічно стійкі сполуки з інтенсивними смугами оптичного поглинання в видимій частині спектра та напівпровідниковими властивостями. в) - сполуки, що полімеризуються, наприклад, ціанакрилова кислота. ПЛБ цих речовин мають діелектричні властивості не гірші, ніж  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Метою роботи є роз'яснення комплексу науково-технічних проблем розробки технології виготовлення ПЛБ широкого класу поверхнево-активних сполук на напівпровідниках, дослідження впливу фізико-хімічного стану підкладки на формування структури плівки та вивчення ряду фізичних властивостей ПЛБ в залежності від їх структури.

Для досягнення встановленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- Оптимізувати технологічні процеси виготовлення якісних ПЛБ кількох поверхнево-активних сполук, а саме жирних кислот та фталоціанінів, на напівпровідниках ( $\text{Si}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdHg}_{1-x}\text{Te}$ ) і напилених плівках металів ( $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ) та діелектриках ( $\text{Si-SiO}_2$ ,

скло, кварц).

-Вивчити вплив фізико-хімічного стану підкладки на формування структури ПЛБ. Одержати двовірно упоряднені шари жирних кислот на поверхні напівпровідників.

-Дослідити електрофізичні властивості ПЛБ металфталоціанінів і вплив на їх електропровідність газового складу атмосфери з метою розробки активного елементу газового сенсора.

-Дослідити спектри оптичного поглинання ПЛБ фталоціанінів та встановити можливість керування оптичними властивостями шляхом зміни структури плівки.

-Вивчити діелектричні властивості ПЛБ жирних кислот та фталоціанінів з метою використання їх як пасивуючих покриттів на напівпровідниках.

Вирішення цих задач вимагало створення або опанування комплексу експериментальних методів дослідження, а саме:

-створення автоматизованої установки виготовлення ПЛБ;

-використання ефективних засобів контролю шарів на рідкій субфазі, зокрема, вимірювання П-А ізотерм таких об'єктів (тобто залежностей поверхневого тиску від площі, яку займає молекула на поверхні рідини), коефіцієнта переносу моношару на підкладку, контактного кута;

-дослідження структури і морфології ПЛБ методами малокутової рентгенівської дифракції (МРД), трансмісійної та растрової електронної мікроскопії, дифракції повільних електронів (ДПЕ), еліпсометрії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС);

-вивчення електрофізичних та оптичних властивостей ПЛБ (вольт-амперні і вольт-фарадні характеристики, температурні залежності провідності, спектри оптичного поглинання).

Наукова новизна проведених досліджень та одержаних результатів:

1. Вперше одержана та зареєстрована методом дифракції повільних електронів двовірно упоряднена структура бішару стеаринової кислоти на атомарно чистій поверхні напівпровідника  $Cd-Hg-xTe$  (III).

2. Одержані ПЛБ тетратретбутил фталоціаніну міді ( $ttb-PCu$ ) з анізотропною електропровідністю (планарна провідність

$10^{-8}$  ом.см<sup>-1</sup>, поперечна на 6 порядків менша).

3. Виявлено ефект збільшення планарної електропровідності ПЛЕ ttb-PcCu в присутності надмалих концентрацій оксидів азоту в атмосфері, що є перспективним для створення високочутливого газового сенсора.

4. Встановлено зв'язок між структурою та оптичними спектрами поглинання ПЛЕ чотирьохзаміщених металфталоціанінів, що відповідає моделі зміни енергії електронних переходів в молекулярних асоціатах.

5. Виявлено і пояснено оптичний дихроїзм ПЛЕ ttb-PcCu відносно напрямку витягування зразка.

6. Досліджено особливості процесів переносу заряду в діелектричних ланцюжкових шарах.

#### Практичне значення роботи.

1. Створена установка та оптимізовано технологічні процеси виготовлення ПЛЕ ряду сполук на напівпровідниках.

2. Розроблено технологію одержання однорідних ПЛЕ ttb-PcCu з досить високою планарною електропровідністю (на рівні  $10^{-8}$  (ом.см)<sup>-1</sup>), яка чутлива до газового оточення. На таких плівках створено лабораторний макет сенсора оксидів азоту в атмосфері.

3. Продемонстровано можливість цілеспрямованого керування оптичними спектрами оптичного поглинання і планарним дихроїзмом ПЛЕ фталоціанінів шляхом зміни їх структури.

4. Показано перспективність використання ПЛЕ ціанакрилової кислоти як діелектричного покриття на напівпровідниках, особливо таких, що не мають власних оксидів (A<sub>2</sub>В<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>В<sub>5</sub>).

Результати, що одержані в даній роботі, послужили основою для формування програми прикладних досліджень ДКНТ України по розробці мікрогазоаналізаторів.

#### Основні положення, які виносяться на захист:

1. Серед умов двомірного упорядкування ПЛЕ одним з найважливіших є фізико-хімічний стан підкладки. Зокрема, наявність атомних терас на хімічно пасивній поверхні Cd(ІІ)<sub>2</sub>-Ge(ІІІ) сприяла росту ПЛЕ з двомірним дальнім порядком, в

той час як присутність оксидів на гранях Si(III) і GaAs(II) виключала таку можливість.

2. Анізотропія провідності ПЛБ  $\text{ttb-PcCu}$ , котра сягає шести порядків, корелює із структурною анізотропією і забезпечується за рахунок різних механізмів токопереносу вздовж та поперек ЛБ шарів.

3. Планарна електропровідність ПЛБ  $\text{ttb-PcCu}$  у звичайних умовах має напівпровідниковий характер і визначається наявністю акцепторних домішок (кисень, галогени, оксиди азоту та сірки і т.д.), концентрація котрих пов'язана із вмістом цих активних газів в атмосфері. Висока чутливість провідності ПЛБ  $\text{ttb-PcCu}$  до оксидів азоту в присутності атмосферного кисню пояснюється різною енергією активації цих домішок (0,63 та 0,79 еВ, відповідно).

4. Оптичні властивості (форма Q-полоси поглинання і планарний дихроїзм) ПЛБ  $\text{Pc}$  визначається взаємним розташуванням дипольних моментів переходу  $a_{4u} \rightarrow e_g$  молекул фталоціаніну, тобто структурою ПЛБ та особливостями технології.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на:

- Всесоюзній нараді "Фізика макромолекулярних систем і молекулярна електроніка" (Київ, 1988);
- Всесоюзній нараді з фізичних принципів створення молекулярних пристроїв зберігання та обробки інформації і електронної структури молекули (Одеса, 1988);
- V Всесоюзній школі з органічних напівпровідників (Чернівці, 1988);
- Всесоюзній конференції "Хімічні сенсори-89" (Ленінград, 1989);
- IV Всесоюзній конференції "Еліпсометрія: теорія, методи, застосування" (Новосибірськ, 1989);
- Симпозіуми "Емісія з поверхні напівпровідника, включаючи екзоемісія" (Львів, 1989);
- II Всесоюзній школі "Ленгмюрівські плівки: одержання, структура, властивості" (Звенигород, 1990);
- III, IV та V Міжнародна школа-конференція молодих вчених "Нетрадиційні матеріали мікроелектроніки" (Алушта, 1990, 1991, 1992);
- V Міжнародній конференції з ленгмюрівських плівок "LB-5" (Париж, 1991);

- Українсько-французькому симпозиумі "Конденсована речовина. Наука та індустрія" (Львів, 1993).

**Публікації.** Основні матеріали дисертації опубліковані в 13 роботах, перелік яких подано в кінці автореферату.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків і списку цитованої літератури. Матеріал викладено на 202 сторінках, включаючи 58 малюнків, 7 таблиць і бібліографію із 149 найменувань.

#### **Зміст роботи.**

У вступі обгрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані основна мета та задачі роботи, вказується наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, перелічуються основні положення, висунуті на захист; наводяться відомості щодо апробації роботи, вказана кількість публікацій за матеріалами роботи, структура та об'єм дисертації.

В першій главі подано огляд наукової літератури, присвяченої сучасному стану досліджень плівок Ленгмюра-Блоджетт. Основну увагу в огляді приділено способам виводження плівок, особливостям структури цих об'єктів та методам їх дослідження, провідним фізичним властивостям, зокрема, електрофізичним та оптичним, що пов'язані із структурою. Розглянуто відомості про поширення та двомірну упорядненість вплив різних факторів на формування структури ПЛБ. На підставі проведеного огляду сформульована задача роботи.

У другій главі описано технологічне обладнання та особливості технології виготовлення ПЛБ, експериментальні методи дослідження.

У першому розділі детально описано технологічну установку для вирощування ПЛБ, яка була сконструйована і виготовлена в ході виконання роботи. При конструюванні було враховано конкретні умови експлуатації. Установка дозволяє: -автоматично підтримувати задану величину поверхневого натягу в процесі переносу плівки на підкладку; -контролювати коефіцієнт переносу; -вимірювати П-А діаграми моношару поверхнево-активних речовин на рідкій субфазі.

Другий розділ стосується методів дослідження, які були застосовані для вивчення властивостей ПЛБ, що вирощувались. До них відносяться:

- еліпсометрія, як метод контролю поширювального переносу плівки та її однорідності по товщині;
- малокутова рентгенівська дифракція, яка дає відомості про поширювальну структуру плівок;
- дифракція повільних електронів, застосування якої дає можливість вивчати планарну упорядненість плівки;
- трансмісійна та растрова електронна мікроскопія дала можливість одержати інформацію про особливості морфології ПЛБ;
- рентгенівська фотоелектронна спектроскопія застосована для визначення довжини вільного пробігу фотоелектронів в органічних плівці, а також для встановлення наявності хімічного зв'язку ПЛБ з підкладкою;
- методи вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик (ВАХ, ВФХ, температурні залежності провідності) використані при вивченні діелектричних властивостей та механізмів токопереносу в ПЛБ;
- вимірювання спектрів оптичного поглинання у видимій області (в поляризованому та неполяризованому світлі), які дозволили встановити кореляцію структури ПЛБ фталоціанінів з їх оптичними властивостями.

Третій та четвертий розділи другої глави присвячено пошуку оптимальних умов виготовлення ПЛБ. В результаті цієї роботи була відпрацьована технологія підготовки ряду підкладок (Si, Si-SiO<sub>2</sub>, CdTe, Cd-Hg<sub>1-x</sub>-Te, GaAs, скло; напилені плівки металів Au, Ag, Al), яка дозволяє одержувати однорідні з хорошим відтворенням поверхні гідрофобного або гідрофільного характеру. Успішно вирішено ряд технологічних проблем, пов'язаних з вибором умов переносу однорідних, упоряднених молекулярних шарів жирних кислот та фталоціанінів з вуглеводневими радикалами двох типів, а саме, R<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>NHC<sub>18</sub>H<sub>37</sub> і R<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

У третій главі викладено результати дослідження впливу фізико-хімічного стану підкладки на формування двомірної структури ПЛБ. Як відзначалось в огляді, однією з найважливіших характеристик ПЛБ, що визначають їх фізичні властивості, є структура. Якщо поширювальна упорядненість плівок не викликає сумніву, то двомірна планарна структура вивчена недостатньо. Потребує відповіді і питання про кореляцію структури сусідніх моносарів.

Як амфіфільну сполуку для формування ПЛБ було обрано добре вивчений модельний об'єкт - стеаринову кислоту ( $C_{18}$ ). Перенос бішару  $C_{18}$  здійснювався на напівпровідникові підкладки з різним фізико-хімічним станом поверхні: хімічно травлені пластини Si (III), (IIО) грані GaAs, отримані шляхом розколювання в атмосфері, а також епітаксіяні півки (III)  $Cd \cdot Hg_{x-1} \rightarrow Te$  на CdTe, які піддавались бомбардуванню іонами аргону та відпау. Попередні дослідження показали, що така обробка призводить до надзвичайної пасивності поверхні  $Cd \cdot Hg_{x-1} \rightarrow Te$  до окислення.

За даними елпсометрії, кожний цикл занурення-витягання підкладки супроводжувався осадженням шару завтовшки  $(4,0 \pm 0,3)$  нм. Це менше ніж подвійна довжина молекули  $C_{18}$ , яка дорівнює 5,0 нм. Розходження може означати, що молекули мають кут нахилу відносно нормалі до поверхні близький до  $30^\circ$ .

Дослідження ДПЕ показали, що на підкладках Si(III) та GaAs (IIО), вкритих шаром аморфного оксиду, не спостерігались електроніграми як на самих підкладках, так і від бішару  $C_{18}$  на них. Картина свідчить про відсутність двомірного дальнього порядку в системах.

На підкладках  $Cd \cdot Hg_{x-1} \rightarrow Te$  спостерігалась картина ДПЕ, яка відповідала гексагональній поверхневій ґратці з періодом  $(0,28 \pm 0,05)$  нм в напрямку (II $\bar{2}$ ). Дослідження методом ДПЕ латеральної структури бішару  $C_{18}$  на упорядненій, хімічно пасивній поверхні  $Cd \cdot Hg_{x-1} \rightarrow Te$  показало наявність двомірної упорядженості в півці. В діапазоні енергій первинних електронів 10-30 еВ спостерігалась дифракційна картина гексагональної симетрії, що дає період ґратки  $(0,5 \pm 0,05)$  нм. Величина в межах похибки експерименту відповідає відстані між молекулами  $C_{18}$  при щільній упаковці. Кристалографічні напрямки відбиттів від підкладки та бішару  $C_{18}$  співпадають. На відміну від чистої поверхні  $Cd \cdot Hg_{x-1} \rightarrow Te$ , дифракційна картина від бішару  $C_{18}$  має рефлексії дугообразної форми з порівняно великою кутовою шириною на сильному розсіяному фоні. Така електроніграма вказує на мікрористалічну структуру бішару  $C_{18}$  з переважною орієнтацією окремих доменів.

Одночасно з картиною ДПЕ досліджувалися вольт-амперні характеристики електронного струму в вакуумі. Зарєстровано зсув ВАХ на 1,3 В в бік додатних потенціалів в системі  $Cd \cdot Hg_{x-1} \rightarrow Te$  -

бішар  $C_{60}$  відносно чистої підкладки. Крім того відбувається зменшення струму насичення. В даному випадку результати пояснюються електронним зарядженням діелектричного шару  $C_{60}$ . Оцінено поверхневий заряд ( $\sim 10^{12} q/cm^2$ ) та напруженість електричного поля ( $\sim 10^6$  В/см), що виникає внаслідок зарядки. Цей факт свідчить про високу діелектричну стійкість і незалежно підтверджує структурну упорядненість бішару  $C_{60}$  на  $Cd \cdot Hg_{x-1} \cdot Te$ .

Як показали дані РФЕС, нанесення плівки не призводить до зміни енергії спектральних ліній компонент підкладки ( $Hg-4f_{7/2}$ ,  $Cd-3d_{5/2}$ ,  $Te-3d_{5/2}$ ), що вказує на відсутність хімічного зв'язку ПЛЕ з підкладкою. Залежність послаблення інтенсивності ліній від товщини плівки дозволила визначити довжину вільного пробігу фотоелектронів ( $\lambda$ ) в ній. Величина  $\lambda$  лежить в межах від 4,5 нм ( $Te-3d_{5/2}$ ) до 7,5 нм ( $Hg-4f_{7/2}$ ) і зростає при товщині плівки завбільшки 10 нм, що може бути пов'язано з меншою ступінню упорядненості другого та третього бішарів  $C_{60}$ .

Запропоновано модель формування двовірно упорядненої структури бішару  $C_{60}$  на атомно чистій кристалічній поверхні. В першому моношарі молекули орієнтовані до підкладки метильними групами. Внаслідок диполь-дипольної взаємодії з підкладкою відбувається закріплення трьох атомів водню  $C-H$ -групи на площині. Завдяки тетраедричній симетрії вуглеводневого ланцюга молекула має нахил в  $30^\circ$  до нормалі. Молекули другого моношару орієнтовані  $COOH$ -групами до аналогічних груп першого шару. В таких умовах можливе виникнення циклічних димерів з водневим зв'язком між  $COOH$ -групами. При такій взаємодії зберігається двовірна структура та кут нахилу другого шару молекул  $C_{60}$ . Саме тому було можливе спостереження картини ДПЕ від другого моношару молекул.

Найбільш вірогідним механізмом двовірного упоряднення бішару  $C_{60}$  на поверхні (III)  $Cd \cdot Hg_{x-1} \cdot Te$  є наявність атомних терас на грані (III) з переважною орієнтацією (II2), які можуть спричинити повну перебудову доменної структури ПЛЕ. В результаті виникає структура ПЛЕ з узгодженим розташуванням доменів, яка і дає картину ДПЕ.

У четвертій главі наведені результати дослідження ПЛЕ фталоціанінових сполук. Вивчалися плівки металфталоціанінів з заміщувачами вуглеводневими радикалами двох типів:  $R_2 = SO_2NHC_{60}H_{59}$

і  $R_2=C(SH)_2$ . Такий вибір зумовлений принциповою відмінністю структури плівок цих речовин і, як наслідок, їх фізичних характеристик.

Методами МРД та еліпсометрії показано, що структура плівок  $4R_2-PCM(Cu,VO)$  в напрямку нормалі до поверхні типова для ПЛБ Y-типу з розташуванням макроциклів в площині плівки і періодом трансляції 4,2 нм. Одержана величина менша за подвоєну довжину молекули  $C_{18}$ , що пояснюється нахилом вуглеводневих радикалів або їх взаємопроникненням. ПЛБ  $4R_2-PCu$  мають принципово відмінну структуру. Товщина моношару ПЛБ  $4R_2-PCu$  дорівнює 1,2 нм, що майже співпадає з розміром макроцикла  $PC$ . Результати дозволяють зробити висновок, що основним елементом структури моношару є стопки молекул  $4R_2-PCu$ , з розташуванням макроциклів під кутом  $\sim 15^\circ$  до нормалі.

Морфологія ПЛБ  $PC$  досліджувалась за допомогою оптичної і електронної (растрової та трансмісійної) мікроскопії. Плівки  $4R_2-PCM$  мають досить однорідну структуру з характерними для ПЛБ дефектами. На відміну від них, ПЛБ  $4R_2-PCu$  мають двофазну будову. Серед однорідної аморфної фази присутні вclusions конденсованої фази  $4R_2-PCu$  з мікрокристалічною структурою.

Досліджена електропровідність ( $\sigma$ ) ПЛБ фталоціанінів у повздовжньому та поперечному напрямках. Показано, що ПЛБ  $4R_2-PCM$  є діелектриками в обох напрямках ( $\sigma_{\parallel} \sim 10^{-12}$ ,  $\sigma_{\perp} \sim 10^{-14}$  (ом.см) $^{-1}$ ). Провідність ПЛБ  $4R_2-PCu$  різко анізотропна ( $\sigma_{\parallel} \sim 10^{-12}$ ,  $\sigma_{\perp} \sim 10^{-6}$  (ом.см) $^{-1}$ ). Планарна провідність ПЛБ  $4R_2-PCu$  досліджена більш детально. Показано, що вона має напівпровідниковий характер і залежить від концентрації електровід'ємних газів (насамперед - кисню) в атмосфері, які є акцепторними домішками для цього напівпровідника.

Вимірювання ВФХ в системі  $Si$ - ПЛБ  $4R_2-PCM$  -  $Al$  показали, що поверхневий заряд залежить від технології підготовки та способу гідрофобізації кремнієвої підкладки перед нанесенням ПЛБ. Гістерезис ВФХ пов'язаний з поляризаційними процесами в перехідному шарі та в ПЛБ.

Було проведено дослідження оптичних спектрів поглинання ПЛБ  $4R_2-PCu$  та  $4R_2-PCu$ , які мають принципово відмінну структуру. Зокрема досліджувалась т.з. Q-смуга поглинання, зумовлена  $p \rightarrow p^*$

переходом з основного стану  $\psi_{10}$  молекули  $\text{Pc}$  на збудження стан  $\psi_2$ . Дипольний момент цього оптичного переходу лежить в площині макроцикла молекули  $\text{Pc}$ . Якщо спектри поглинання  $10^{-4}$  М розчинів  $4\text{R}_2$ - і  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  в  $\text{CHCl}_3$  практично співпадають як по амплітуді, так і по положенню Q-смуги ( $14800 \text{ cm}^{-1}$ ), то спектри ПЛБ цих сполук різко відрізняються. ПЛБ  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  мають дві уширені смуги поглинання ( $15750$  та  $14700 \text{ cm}^{-1}$ ) приблизно однакової амплітуди, що зсунуті відносно лінії мономеру в розчині, відповідно, на  $950 \text{ cm}^{-1}$  ("синія" зсув) та  $100 \text{ cm}^{-1}$  ("червоний" зсув). ПЛБ  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  мають одну уширену смугу поглинання ( $16150 \text{ cm}^{-1}$ ) зсунуту на  $1350 \text{ cm}^{-1}$  в "синія" бік відносно мономеру. "Червона" смуга поглинання має значно меншу амплітуду і проявляється як плече на основній смузі.

Пояснення отриманих результатів базується на моделі Каша для взаємодіючих молекул в димері. Так, в структурі ПЛБ  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  є димери двох типів: з паралельними дипольними моментами переходу, які, згідно з моделлю, дають "синія" зсув смуги поглинання; та димери з розташуванням дипольних моментів переходу на одній лінії, що дають "червоний" зсув. Різниця у величині зсуву зумовлена різною відстанню між молекулами в цих димерах. Цікаво, що в моношарі молекул  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$ , де відсутні димери з паралельними дипольними моментами, "синія" смуга має значно меншу амплітуду. В ПЛБ  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  молекули утворюють стопки з паралельним розташуванням дипольних моментів переходу. Тому в цьому випадку спостерігається лише одна "синія" смуга поглинання.

Для ПЛБ  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  властивий планарний оптичний дихроїзм (дихроїчне відношення 2,5 - 3) відносно напрямку витягання зразка в ЛБ процесі. Згідно з уявленнями про електронну конфігурацію молекул  $\text{Pc}$  та структуру моношару, стопка молекул  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  має результуючу поляризованість, що перпендикулярна до осі стопки. В цьому випадку поглинання максимальне, коли поляризація падаючої електромагнітної хвилі співпадає з поляризованістю стопки молекул, тобто перпендикулярна до осі стопки. Превалююча орієнтація стопок молекул в напрямку витягання зразка виникає під дією молекулярних потоків в процесі переносу плівки. Виходячи з величини дихроїчного відношення, можна зробити висновок, що вірогідність орієнтації стопки молекул  $4\text{R}_2$ - $\text{PcSi}$  вздовж напрямку витягування

зразка в 2,5- 3 рази більша, ніж поперек.

У п'ятій главі пропонується практичне застосування ПЛБ, що досліджувались.

В першому розділі викладено результати дослідження електропровідності ПЛБ  $4\text{R}_2\text{-PcSi}$  під впливом оксидів азоту ( $\text{NO}_x$ ). Значно більша чутливість ПЛБ до  $\text{NO}_x$  на фоні  $\text{O}_2$  зумовлена різною енергією активації цих домішок, відповідно, 0,63 та 0,79 еВ. Підвищення температури призводить до збільшення чутливості та вирівнювання констант адсорбції і десорбції  $\text{NO}_x$ . Оптимальною є температура 150 °С. В таких умовах діапазон концентрація  $\text{NO}_x$ , що вимірюються, становить 0,1 - 1000 ррш. Залежність відгуку системи від концентрації  $\text{NO}_x$  логарифмічна і дає концентраційну чутливість 6 нА/декаду. Результати дозволяють запропонувати сенсор оксидів азоту в атмосфері на базі ПЛБ  $4\text{R}_2\text{-PcSi}$ .

Другий розділ стосується отримання діелектричних покриттів на напівпровідниках на основі ПЛБ ціанакрилової кислоти (ЦАК), що частково полімеризується на поверхні води. Оптимізовано технологічний процес виготовлення однорідних ПЛБ ЦАК.

Електрофізичні властивості ПЛБ ЦАК досліджувались в системах МДМ та МДН. Було показано, що поперечна електропровідність плівок зумовлена процесами тунелювання електронів з участю локальних центрів і становить  $\sim 10^{-15} (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , що на три порядки менше, ніж в ПЛБ жирних кислот. ПЛБ ЦАК витримують електричне поле  $\sim 10^6 \text{В}/\text{см}$ . Вимірювання ВФХ МДН-структур на Si та  $\text{CdHg-Te}$  дозволили визначити поверхневий заряд на межі напівпровідник-діелектрик. В МДН-структурах на Si, як і у випадку ПЛБ Pс, поверхневий заряд задається шаром гідрофобізації на поверхні Si. В МДН-структурах на  $\text{CdHg-Te}$ , які не потребують гідрофобізації перед нанесенням ПЛБ, зареєстровано від'ємний поверхневий заряд  $4 \cdot 10^{11} \text{см}^{-2}$ , що дає додаткові можливості керування параметрами МДН-транзисторів. Отримані результати демонструють перспективність використання ПЛБ ЦАК як діелектрика в МДН структурах, особливо для напівпровідників, що не мають власного оксиду.

#### Основні результати роботи

1. Розроблена і виготовлена автоматизована технологічна установка для нанесення ПЛБ.

2. Успішно вирішено ряд технологічних проблем виготовлення однорідних упоряднених ПЛБ. Зокрема, відпрацьована технологія підготовки підкладок (Si, Si-SiO<sub>2</sub>, CdTe, Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, GaAs, скло, напилени плівки Au, Ag, Al) з гідрофобними та гідрофільними властивостями і оптимізовані умови переносу молекулярних шарів жирних кислот та фталоціанінових сполук на такі підкладки.

3. Досліджено вплив фізико-хімічного стану підкладки на структуру ПЛБ. Зокрема, на хімічно травленій поверхні Si(III) і на сколотій грані GaAs(II) ПЛБ стеаринової кислоти не має дальнього трансляційного порядку. На атомарно чистій грані напівпровідника Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te(III), яка була одержана бомбардуванням іонами аргону і відпалом, відбувалось двомірне упоряднення бішару C<sub>18</sub>, що підтверджено даними ДПЕ. Картина ДПЕ відповідала щільній гексагональній упаковці молекул з періодом трансляції 0,5 нм. Найвірогіднішою причиною двомірного упоряднення ПЛБ є наявність атомних терас на грані (III) з орієнтацією (II<sub>2</sub>).

4. Одержані однорідні ПЛБ чотирьохзаміщених фталоціанінів ванадилу та міді з вуглеводневими радикалами двох типів (R<sub>1</sub>=SO<sub>2</sub>NHC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, R<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Вивчена пошарова та планарна структура плівок.

5. Дослідження електрофізичних властивостей показали, що ПЛБ 4R<sub>1</sub>-PcVO є діелектриками як у поперечному напрямку, так і в площині плівки. На відміну від них, в ПЛБ 4R<sub>2</sub>-PcCu спостерігається різка анізотропія електропровідності. В поперечному напрямку ці плівки є також діелектриками. Планарна провідність досить велика ( $\sim 10^{-6}$  (ом.см)<sup>-1</sup>), має напівпровідниковий характер і визначається вмістом домішок електровід'ємних газів (кисню, оксидів азоту, йоду) в атмосфері, що може бути основою для створення газових сенсорів.

6. Розроблено первинний перетворювач сенсора оксидів азоту в атмосфері, що базується на ефекті зміни планарної електропровідності. Визначені його основні технічні характеристики: діапазон концентрація NO<sub>x</sub>, що вимірюються (0,1 - 1000 ppm); час відгуку та релаксації  $\sim 1$  хв; робоча температура - 150 °C; концентраційна чутливість - 6 на декаду.

7. Досліджені спектри оптичного поглинання різних фаз 4R<sub>1</sub>-PcCu та 4R<sub>2</sub>-PcCu. В ПЛБ 4R<sub>2</sub>-PcCu виявлено планарний оптичний

дихроїзм відносно напрямку витягання зразка в ЛБ процесі. Встановлено зв'язок між структурою ПЛБ фталоціанінів і формою Q-смуги спектрів поглинання, що робить можливим цілеспрямоване керування оптичними властивостями ПЛБ.

8. Одержано ПЛБ на основі ціанакрилової кислоти, яка має здатність полімеризуватись, з поперечною провідністю на 3 порядки меншою, ніж в плівках жирних кислот та фталоціанінів. Це дозволяє використовувати їх як діелектричні покриття на напівпровідниках, особливо таких, що не мають власного оксиду. Показано, що електропровідність ПЛБ ЦАК визначається процесами тунелювання носіїв з участю локальних центрів в плівці. Поверхневий заряд в системі Si-ПЛБ(ЦАК) локалізований в перехідному шарі Si-SiO<sub>2</sub>-ГМДС і залежить від обробки поверхні кремнію перед гідрофобізацією. Зарядова нестабільність пов'язана з процесами дипольної поляризації в перехідному шарі. В системі Cd-Hg-Te -ПЛБ(ЦАК) без шару гідрофобізації зареєстровано від'ємний поверхневий заряд.

Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Казанцева З.И., Лаврик Н.В., Набок А.В., Нестеренко Б.А., Ширшов Ю.М., Близнюк В.И. Физические свойства диэлектрических пленок Ленгмюра-Блоджетт на кремнии//УФЖ. -1989.-Т.34.-№.-С.1398-1403.
2. Бекетов Г.В., Казанцева З.И. Применение эллипсометрии для исследования пленок ЛБ //В сборнике "Эллипсометрия в науке и технике". -вып.2. Под ред. Свиташева К.К. Новосибирск -1990.-С.134-139.
3. Гаврилюк И.В., Казанцева З.И., Лаврик Н.В., Набок А.В., Ширшов Ю.М. Нестеренко Б.А., Степкин В.И. Взаимосвязь оптических и морфологических свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт фталоцианинов меди и ванадила //Биологические мембраны. -1990.-Т.7. -№11.- С.1193-1199.
4. Казанцева З.И., Лаврик Н.В., Набок А.В., Нестеренко Б.А., Ширшов Ю.М., Близнюк В.И., Гаврилюк И.В. Электропроводность пленок Ленгмюра-Блоджетт четырехзамещенных фталоцианинов ванадила и меди //Поверхность. -1991.- №.- С.87-93.
5. Гаврилюк И. ., Казанцева З.И., Лаврик Н.В., Набок А.В., Ширшов Ю. М. Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе цианакриловой кислоты в качестве диэлектрических покрытий на полупроводниках // -Поверхность.- 1991.- №11.- С.93-100.

6. Nesterenko B.A., Milenin V.V., Gorkun O.Yu., Stadnik A.A., Kazantseva Z.I., Nabok A.V. Two-dimensional ordered stearic acid films on Cd-Hg-Te (III) substrates.//Thin Solid Film.- 1991. -V.201.- P.351.
7. Нестеренко Б.А., Миленин В.В., Горкун О.Ю., Стадник А.А., Казанцева З.И., Набок А.В. Исследование двумерно упорядоченных пленок стеариновой кислоты на различных полупроводниковых подложках.- В сборнике: "Физико-химические, структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела".-Киев:УМК ВО, 1992.- С.163-171.
8. Дмитриев О.П., Казанцева З.И., Набок А.В., Нестеренко Б.А., Пимченко В.О., Юрченко И.А. Влияние структуры пленок Ленгмюра-Блоджетт четырехзамещенных фталоцианинов меди на их оптические спектры поглощения.//Принята в печать в УФЖ
9. Казанцева З.И., Лаврик Н.В., Набок А.В., Нестеренко Б.А., Ширшов Ю.М. Пленки Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина меди в качестве чувствительного элемента сенсора оксидов азота в атмосфере.//Принята в печать в журн. Поверхность.
10. Горкун О.Ю., Казанцева З.И., Миленин В.В., Набок А.В., Нестеренко Б.А., Стадник А.В., Ткаченко В.М. Изучение начальных стадий формирования ленгмюровских слоев стеариновой кислоты на полупроводниковых подложках.//Симпозиум "Эмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия": Тез. докл. Львов, 1989, С.32.
11. Казанцева З.И., Лаврик Н.В., Набок А.В., Нестеренко Б.А., Ширшов Ю.М. Влияние газового окружения на электропроводность ленгмюровских пленок фталоцианинов.//Всесоюз.конф. "Химические сенсоры-89": Тез. докл. -Ленинград, 1989. -С.47.
12. Nesterenko B.A., Milenin V.V., Gorkun O.Yu., Stadnik A.A., Kazantseva Z.I., Nabok A.V. 2D ordered Langmuir-Blodgett films of stearic acid on semiconductor substrates.// V Межнар.конф. "LB-5": Материали конф. -СР9 -Париж, 1991.
13. Nesterenko B.A., Nabok A.V., Kazantseva Z.I. Ordered molecular system on solid surfaces.//Ukrainian-French Symposium "Condensed Matter: Science and Industry" Тез. доп. Львів, 1993. -С.28.

---

Підписано до друку 12.04.93. Формат 60x84 1/16. Папір офс.  
Офсетний друк. Ум.друк.арк. 0,93. Тираж 100 прим. Зам. 855в.

---

Інститут напівпровідників Ан України, 252650, Київ 28, пр. Науки,  
45.

ВПШ корпорації УкрНТІ, 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

464939

AB 27.253