

PACS numbers: 42.40.Ht, 42.70.Jk, 42.70.Ln, 42.70.Nq, 68.35.B-, 68.55.-a, 81.16.Nd

Темплати наноструктур на основі полімерних напівпровідників

М. Ю. Барабаш

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

Застосування темплатів є одним із найбільш дієвих засобів одержання сучасних функціональних нано- та мікроструктурованих матеріалів. В роботі показано можливість використання електрографічного процесу для створення планарних темплатів зі штучним поверхневим рельєфом. Використання полімерних напівпровідників (ПНП) в такому процесі дозволяє забезпечити циклічне створення геометричного рельєфу з модульованим електростатичним зарядом на поверхні темплату у реальному часі. Це дозволяє оптимізувати параметри створення темплатів з різною структурою. Вивчено властивості нового виду оптичної пам'яті ПНП на основі поліепоксипропілкарбазола. На основі такого ефекту одержано темплати з різною рельєфною та польовою топологією. Дослідження релаксації поверхневого потенціалу, розвитку геометричного рельєфу на вільній поверхні ПНП показали, що в ПНП при температурі трохи нижче температури утворення геометричного рельєфу утворюється термостимульований гетерозаряд (ТСГЗ), величина якого пропорційна початковому заряду. Релаксація поверхневого потенціалу залежить від величини та знаку створеного в об'ємі ПНП електричного заряду та має три характерні ділянки. Знайдено значення оптимальної температури та часу утворення ТСГЗ. При створенні полімерного темплату з використанням ТСГЗ було встановлено, що смуга просторових частот, які передаються, співпадає зі смугою звичайного способу реєстрації оптичних голограм; паразитні смуги відсутні. Наявність ТСГЗ в об'ємі темплату сприяє локальному осадженню металу на його поверхню. Практична реалізація даного ефекту дозволяє одержати темплати складної топології за допомогою метод голографічної літографії в реальному масштабі часу.

Template application is one of the most effective ways in fabrication of modern functional nano- and microstructured materials. A possibility to use electrographic process for production of planar templates with an artificial topography is shown. Use of polymeric semiconductors (PSC) in such a process makes possible cyclic production of a geometrical relief with modulated electrostatic charge on a surface of template in real time. It allows optimizing fabrication

parameters of templates with various structures. The properties of a new type of PSC optical memory based on polyepoxipropilcarbazole are analyzed. Based on such an effect, templates with various relief and field topologies are fabricated. The investigation of surface-potential relaxation and development of geometrical relief on PSC free surface shows that, in PSC at temperatures slightly lower than geometrical-relief formation temperatures, photosensitive thermostimulated heterocharge (TSHC) is formed. Its value is proportional to an initial charge. The surface potential relaxation depends on size and sign of the electric charge generated in PSC bulk and has three characteristic sections. Values of optimal temperature and formation time of TSHC are found. As revealed at fabrication of polymer template with use of TSHC, the band of transmitted frequencies coincides with that for usual method of optical holograms registration; parasitic bands are absent. Presence of TSHC in template bulk promotes local deposition of metal on its surface. Practical realization of this effect makes possible to fabricate the complex-topology templates using holographic lithograph methods in real time.

Применение темплатов является одним из наиболее действенных способов получения современных функциональных нано- и микроструктурированных материалов. В работе показана возможность использования электрографического процесса для создания планарных темплатов с искусственным поверхностным рельефом. Использование полимерных полупроводников (ППП) в таком процессе позволяет обеспечить циклическое создание геометрического рельефа с модулированным электростатическим зарядом на поверхности темплата в реальном времени. Это позволяет оптимизировать параметры создания темплатов с различной структурой. Изучены свойства нового вида оптической памяти полимерных полупроводников (ППП) на основе полиэпоксипропилкарбазола. На основе такого эффекта получены темплаты с различной рельефной и полевой топологией. Исследования релаксации поверхностного потенциала и развития геометрического рельефа на свободной поверхности ППП показали, что в ППП при температурах несколько ниже температуры образования геометрического рельефа образуется термостимулированный гетерозаряд (ТСГЗ), величина которого пропорциональна начальному заряду. Релаксация поверхностного потенциала зависит от величины и знака созданного в объеме ППП электрического заряда и имеет три характерных участка. Найдено значение оптимальной температуры и времени образования ТСГЗ. При создании полимерного темплата с использованием ТСГЗ было установлено, что полоса передаваемых частот совпадает с полосой обычного способа регистрации оптических голограмм, паразитные полосы отсутствуют. Наличие ТСГЗ в объеме темплата способствует локальному осаждению металла на его поверхность. Практическая реализация данного эффекта позволяет получать темплаты сложной топологии с помощью методов голографической литографии в реальном масштабе времени.

Ключові слова: темплати, полімерні напівпровідники, термостимульований гетерозаряд, оптичні голограми, фоточутливі полімерні напівпровідники.

(Отримано 20 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Проблема структурування матеріалів в наномасштабі, зокрема, організація процесів впорядкування нанооб'єктів за допомогою темплатів [1–3], є одним з основних напрямків розвитку нанотехнологій. Темплат слугує об'єктом організації в просторі та часі фізико-хімічних процесів утворення наноструктур. Такі наноструктури утворюються на поверхні темплатів різної природи за рахунок близькопольової [4, 5] взаємодії нанооб'єктів зі структурою темплату.

Запропонована методика формування темплату на основі фоточутливих плівок полімерних напівпровідників (ПНП) з використанням лазерної літографії. Просторова модуляція рельєфу поверхні та вбудованого в плівку заряду, здійснюється при електрофотографічному процесі [6, 7]. Вбудований в плівку заряд сприяє утворенню геометричного рельєфу поверхні та формуванню нанокластерів золота при напорошенні на поверхню темплату [8]. Методами сканувальної силової мікроскопії та оптичної мікроскопії показано, що формування нанокластерів золота відбувається у визначених, просторово впорядкованих областях поверхні темплату.

Мета роботи — розроблення методики створення темплатів з електростатичним зарядом з використанням плівок фоточутливих полімерних напівпровідників на основі поліепоксипропілкарбазолу (ПЕПК).

2. МЕТОДА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки ПНП товщиною 1 мкм були нанесені з розчину на скляну підкладку з прозорим електропровідним покриттям SnO_2 . Створення геометричного рельєфу на плівках ПНП, включає рівномірне зарядження поверхні ПНП, експонування світлового поля, швидке нагрівання плівки до температури в'язкої течії, при пропусканні імпульсу струму крізь електропровідні покриття, з природним охолодженням плівки до кімнатної температури. На її поверхні утворюються деформації, характер яких пропорційний оптичній густині світлового поля. Для цього була розроблена спеціальна апаратура під управлінням персонального комп'ютера (ПК), яка забезпечувала проведення вищевказаних операцій та дозволяла вимірювати потенціал вільної поверхні при утворенні геометричного рельєфу ПНП. Вона припиняла нагрівання плівки ПНП після зменшення заряду на задану величину, контролюючи величину геометричного рельєфу, вимірюючи інтенсивність світла в першому порядку дифракції та температуру плівки ПНП. Світлове поле створювалось шляхом багатопроменевою інтерференцією лазерного випромінення.

Важливий процес підготовки ПНП, полягав у осадженні на поверхню ПНП позитивних йонів в коронному розряді. При цьому елек-

тричне поле поверхневих зарядів проникало у всю товщину ПНП та спостерігалась лінійна залежність між потенціалом насиченості (v_c) та товщиною шару ПНП (d) для $d < 10$ мкм. Заряд екранування накопичувався у провідному металізованому підшарі. Поведінка ПНП описується моделью подвійного електричного шару з ефективною товщиною, яка дорівнює робочій товщині ПНП. Використані ПНП мають дуже слабке вбирання у видимій області спектру, тому при освітленні плівки ПНП можна рахувати, що світло рівномірно вбирається вздовж її товщини.

Вбирання світла призводить до генерації додаткових носіїв, збільшення струму та зменшення поверхневої густини заряду. Процес світлового розрядження тільки у першому наближенні зведено до простого зменшення поверхневої густини заряду, тому що при переміщенні носіїв у великих електричних полях відбувається захоплення носіїв у глибокі пастки, накопичення об'ємного заряду та встановлення у шарі електретного стану. Наведено приховане електростатичне зображення у вигляді залежності поверхневої густини заряду σ_t від координати x вздовж поверхні плівки ПНП. При реєстрації голограм двох пласких хвильових фронтів когерентного світла розподіл інтенсивності світла у площині реєстрації буде синусоїдним:

$$I(x) = A_1^2 + A_2^2 - 2A_1A_2 \sin(\varphi x), \quad (2)$$

де A_1 та A_2 — відповідно, амплітуди вектора напруженості електричного поля об'єктного та опорного променів, φ визначається кутом, під яким зводяться на поверхні ПНП об'єктний та опорний промені ($\varphi = 2\pi\nu$). При реєстрації голограм обмежувались діапазоном експозицій, відповідних лінійним ділянкам залежності релаксації потенціалу. При цьому розподілення поверхневої густини заряду у прихованому зображенні буде синусоїдним.

$$\sigma_t(x) = \sigma_0 - \sigma_0\beta_j t = \sigma_0 - A_1^2\beta t\sigma_0 - A_2^2\beta_t\sigma_0 - 2A_1A_2\beta t\sigma_0 \sin \varphi x, \quad (3)$$

де σ_0 — вихідна поверхня густини заряду, яка визначається початковим потенціалом поверхні v ; β — коефіцієнт, який характеризує швидкість зміни поверхневої густини заряду, що визначається як тангенс кута нахилу із залежності σ_1 / σ_0 . Припустимо, що $\sigma_{01} = A_1^2\beta t\sigma_0 - A_2^2\beta t\sigma_0$ та $\sigma_1 = 2A_1A_2\beta t\sigma_0$. Величина σ_{01} , визначає сталу складову поверхневої густини заряду після експонування, а σ_1 — амплітуду змінної складової заряду. Тоді вираз (3) може бути записаний у вигляді:

$$\sigma_t(x) = \sigma_{01} - \sigma_1 \sin \varphi x. \quad (4)$$

Глибина модуляції поверхневої густини заряду при реєстрації

голограм плаского хвильового фронту залежить від експозиції та для експозиції насиченості ефективність голограм не перевищували 5%. Тому, для великої експозиції $\sigma_1 \cong 0,5\sigma_{01}$. Модуляція поверхневої густини заряду призводить до появи змінної складової нормального тиску у ПНП, вираз для якого можна одержати, використавши розрахунки [9] для напруженості електричного поля у діелектричній плівці зі змінною густиною поверхневого заряду:

$$F_n(x) = \left(\frac{dV_0}{dy} - \frac{dV_b}{dy} \right) \sigma_t(x) = (\sigma_{01} + \sigma_1 \sin(\phi x)) \times \\ \times \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_b} + \frac{\sigma_1 \operatorname{ch}(\phi d) \sin(\phi d)}{\varepsilon_b \operatorname{ch}(\phi d) + \varepsilon_0 \operatorname{sh}(\phi d)} + \frac{\sigma_1 \operatorname{sh}(\phi d) \sin(\phi d)}{\varepsilon_b \operatorname{ch}(\phi d) + \varepsilon_0 \operatorname{sh}(\phi d)} \right), \quad (5)$$

де V — потенціал над поверхнею ПНП; V_b — потенціал усередині ПНП, вісь y направлена перпендикулярно поверхні ПНП, а вісь x — паралельно. Зазвичай $\varepsilon_b = 3$, $\varepsilon_a = 1$, $\phi d > 1$, тому вираз (5) може бути представлений у вигляді:

$$F_n(x) = \frac{\sigma_{01}^2}{3} \left[1 + 2,5 \frac{\sigma_1}{\sigma_{01}} \sin(\phi d) + 2,5 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{01}} \right)^2 \sin^2(\phi d) \right]. \quad (6)$$

Оскільки $\sigma_1/\sigma_{01} \ll 1$, то третім членом у дужках у виразі (6) можна знехтувати. Тоді вираз (6) набуває вигляд:

$$F_n(x) = \frac{\sigma_{01}^2}{3} \left[1 + 2,5 \frac{\sigma_1}{\sigma_{01}} \sin(\phi d) \right]. \quad (7)$$

Таким чином, приховане електростатичне зображення на ПНП, має синусоїдний вигляд, який відповідає голограмі плаского хвильового фронту, що забезпечує адекватне перетворення світлового поля у рельєф поверхні ПНП.

Використаний режим утворення геометричного рельєфу плівки ПНП під управлінням ПК, забезпечує одержання темплатів зі стабільними параметрами (величинами геометричного рельєфу та вбудованого заряду). Плівки ПНП дозволяють проводити циклічний запис (до 100 разів) світлового поля, що коректує його параметри. Режим утворення геометричного рельєфу плівки ПНП складав декілька секунд. Параметри темплату контролювали за допомогою оптичної та мікросондової мікроскопії.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Одержані темплати на основі ПНП (ПЕПК) з геометричним рельєфом двох видів (рис. 1 а, б). Розмір поверхні темплату для синусоїдного

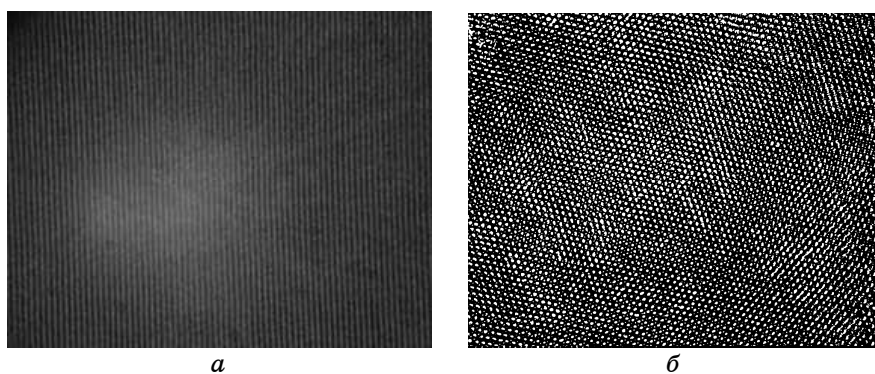


Рис. 1. Рельєф поверхні плівок ПНП: *a* — поверхня з синусоїдним рельєфом; *б* — поверхня плівки ПНП з гексагональною топологією.

рельєфу 20×20 мм, для гексагонального темплату ребро 15 мм. Темплати з синусоїдним та гексагональним рельєфом період складав 2 мкм, а глибина 150 нм. Синусоїдний рельєф створювався при експонуванні поверхні ПНП двома лазерними жмутами інтенсивністю 100 мкВт/см^2 .

Гексагональний рельєф був створений при експонуванні поверхні ПНП трьома лазерними жмутами інтенсивністю 100 мкВт/см^2 . Дифракційна картина наведена на рис. 2.

На рисунку 3, *a* наведений рельєф синусоїдного темплату, одержаного методом АСМ (NanoScope IIIa), який показує, що амплітуда синусоїдного рельєфу складає 175 нм. На рисунку 3, *б* наведений темплат з синусоїдним рельєфом після напорошення плівок золота на поверхню кварцового давача товщиною 50 нм. У цьому випадку амплітуда синусоїдного рельєфу збільшилась з 175 нм до 250 нм.

На рисунку 4 показана зміна потенціалу вільної поверхні плівки ПНП, температури, розвитку геометричного рельєфу при її нагрі-

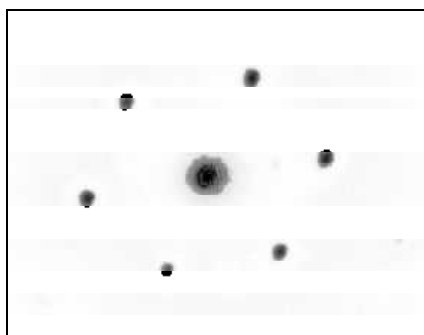


Рис. 2. Дифракційна картина гексагональної топології поверхні ПНП.

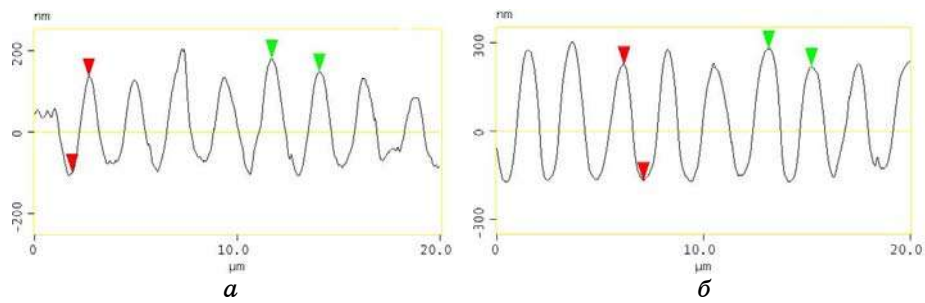


Рис. 3. Рельєф поверхні зразків полімерної плівки, одержані методом АСМ. *a* — рельєф полімерної плівки після запису голограм; *b* — рельєф поверхні після нанесення золота на полімерну плівку.

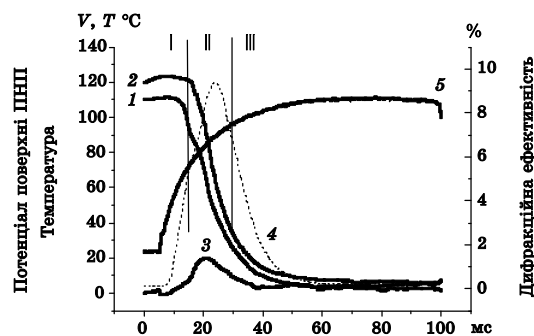


Рис. 4. Крива 1 — зміна потенціалу поверхні плівки ПНП при її нагріванні без попередньо створеним ТСЗ. Крива 2 — зміна потенціалу поверхні плівки ПНП при її нагріванні з попередньо створеним ТСЗ. Крива 3 — релаксація ТСЗ. Крива 4 — розвиток рельєфу на поверхні ПНП. Крива 5 — температура ПНП.

ванні після зарядження та експонуванні світлового поля. Наведено релаксацію потенціалу вільної поверхні плівки ПНП (крива 2) з насамперед створеним від'ємним об'ємним зарядом.

Дослідження релаксації (рис. 4) поверхневого потенціалу та розвитку геометричного рельєфу поверхні ПНП показали, що в ПНП при температурі декілька нижче температури (70°C) утворення геометричного рельєфу, в результаті теплової орієнтаційної поляризації ПНП [10], утворюється не світлочутливий термостимульований гетерозаряд (ТСЗ), величина якого пропорційна початковому заряду. Кінетика релаксації поверхневого потенціалу істотно залежить від величини та знаку попередньо створеного в об'ємі ПНП електричного заряду. Це дозволило виділити на кривій релаксації поверхневого потенціалу 3 характерні ділянки. На першій відбувається переважно утворення об'ємного заряду без помітної релакса-

ції поверхневого, на другій — відбувається в основному релаксація поверхневого заряду, на третій — остаточно релаксація поверхневого та об'ємного зарядів. Значення ТСЗ залежить від температури, величини та знаку заряду на поверхні ПНП, та впливає на кінетику релаксації поверхневого заряду (крива 1). Знайдено значення оптимальної температури (80°C) та часу утворення ТСЗ (20 мс) при даній потужності нагрівання. Можна припустити, що на першій ділянці рух носіїв діркового струму відбувається за дисперсійним механізмом, який потім переходить у механізм руху носіїв контрольного захватом у дрібні пастки [11]. При реєстрації світлових полів в умовах утворення ТСЗ було встановлено, що смуга частот, які передаються, співпадає зі смугою звичайного способу реєстрації, паразитні смуги відсутні.

4. ВИСНОВКИ

Використання тонких плівок полімерних напівпровідників на основі полівінілєпоксикарбазолу дозволяє одержати в електрографічному процесі світлокерівані темплати нановпорядкованих структур. У результаті близькопольової взаємодії, утворюється електричний заряд в об'ємі плівки ПНП сприяє вибіркового осадженню золота на поверхню темплатів. Такі плівки можна робити у циклічному режимі, забезпечивши можливість зміни параметрів темплату у широких межах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. W. A. Goddard, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, and G. J. Iafrate, *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (Boca-Raton-London-New York-Washington, D.C.: 2003).
2. Д. В. Солдатов, И. С. Терехова, *Журнал структурной химии*, 46: 5 (2005).
3. D. V. Soldatov, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (Eds. J. L. Atwood and J. W. Steed) (New York: Marcel Dekker: 2004), p. 1302.
4. Ю. Д. Третьяков, *Красная книга микроструктур новых функциональных материалов* (Москва: МГУ им. М. В. Ломоносова: 2006).
5. H. S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (2004), vol. X, p. 1.
6. Ю. П. Гуцо, *Фазовая рельефография* (Москва: Энергия: 1974), с. 106.
7. С. Г. Гренишин, *Электрофотографический процесс* (Москва: Наука: 1970).
8. Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш, Е. Г. Борщаговский, М. А. Заболотный, Л. Ю. Куницкая, *Тези конф. «Нанорозірні системи: Будова-властивості-технології—НАНСИС 2007» (21–23 листопада 2007 р., Київ, Україна)*, с. 50.
9. Р. Шафферт, *Электрофотография* (Москва: Мир: 1968), с. 448.
10. В. А. Каргин, *Органические полупроводники* (Москва: Наука: 1968), с. 346.
11. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах* (Москва: Мир: 1985), т. 2, с. 462.