

Курс „Тънкослойна електроника“

Водещ преподавател: доц. д-р Мария Александрова

Формат: Лекции, семинарни и лабораторни упражнения

Оценяване: Текуща оценка, сформирана от протоколи с решения на задачи от семинарните упражнения, тестове от лабораторните упражнения (с обща тежест 40%) и контролна работа в края на семестъра (с тежест 60%).

Администриране на курса: Moodle ФЕТТ

15 часа лекции

0. Общи сведения, въведение – 1 час
1. Видове дисплеи (за смартфони, електронни четци, микродисплеи) – 2 часа
2. Тънкослойни транзистори (TFT), приложение управляваща матрица за дисплеи– 2 часа
3. MOS капацитивни структури – приложения зарядно-свързани матрици за видеокамери (CCD) и клетки памет – 2 часа
4. Тънколслойни оптоелектронни структури за видима и ИЧ област – детектори и алтернативни източници на енергия – 2 часа
5. Тънкослойни батерии и суперкондензатори – 2 часа
6. Гъвкава електроника – особености - 2 часа
7. Контролна работа – 2 часа

15 часа семинарни упражнения – решаване на задачи за самостоятелна работа, завършват с протокол от изчисленията

1. Проектиране на MOS структури, критерии за избор на материали и технологии, Съображения, теоретичен анализ и изчисления – 4 часа
2. Проектиране на оптоелектронни детектори, работещи в специфичен спектрален диапазон – 4 часа
3. Проектиране на оптични покрития, работа със специализиран софтуер за тънкослойни филтри и за сканиране на повърхността на слоеве на атомно ниво – 4 часа.
4. Динамика на заряд и разряд на тънкослойни батерии и суперкондензатори – 3 часа

15 часа лабораторни занятия – задължителни, завършват с тестове

1. Тънкослойни пиезоелектрични сензори – технологична изработка и тестване – 3 часа
2. Тънкослойни оптоелектронни детектори за инфрачервения обхват - технологична изработка и тестване – 3 часа
3. Електролуминесцентни дисплеи - технологична изработка и тестване – 3 часа
4. Фероелектрични клетки - технологична изработка и тестване – 3 часа
5. Изследване на уловки (вид дефектни състояния) в тънки слоеве – 3 часа

Високорезолуционни спектроскопски и микроскопски методи за изследване на молекулярната структура, химичния състав и повърхността на тънките слоеве

- **Общи сведения**
- **Основни спектроскопски методи (Оже, FTIR, Раман, XRD, XPS)**
 - Механизъм на изследването;
 - Принцип на работа на апаратурата;
 - Изглед на апаратурата;
 - Примерни спектрограми
- **Основни микроскопски методи (SEM, TEM, AFM)**
 - Механизъм на изследването;
 - Принцип на работа на апаратурата;
 - Изглед на апаратурата;
 - Примерни микроснимки

Повърхността на тънките слоеве се изследва с различни видове спектроскопии, които представляват взаимодействието на светлинен поток или поток от частици с веществото, от което е формиран слой. По този начин се извършва идентификация на химичния състав на слоя чрез спектъра, излъчен или погълнат от този слой.

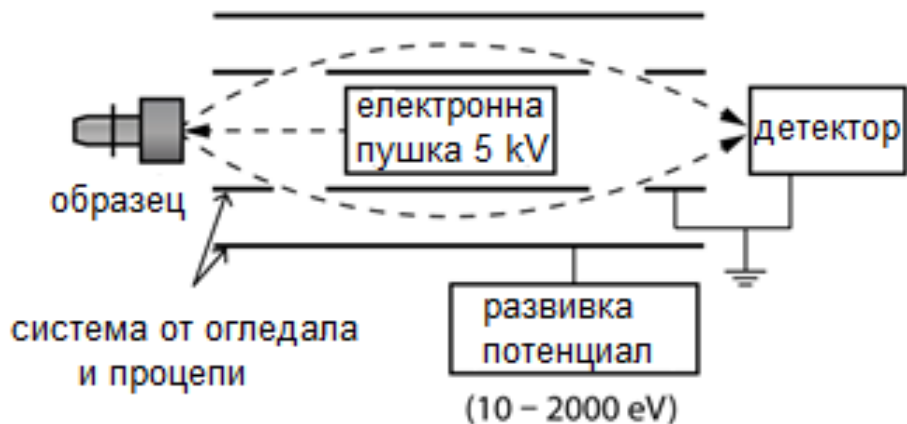
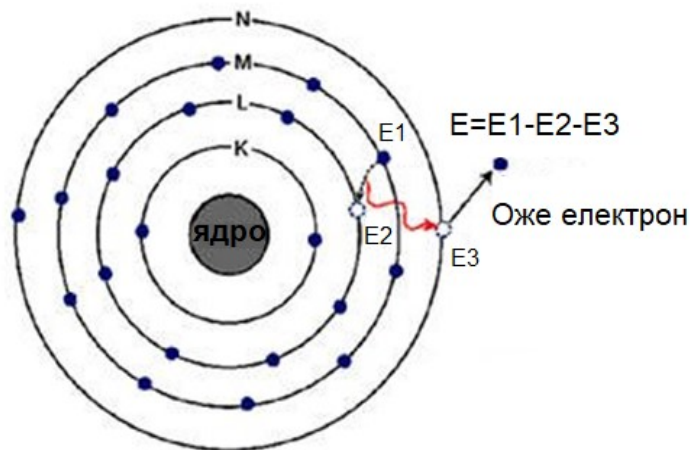
- **Оптична спектроскопия** – взаимодействие на веществото на слоя със светлина, например UV-VIS (светлината е със спектър в областта на УВ и видимата светлина) и IR (светлината е в ИЧ диапазон на спектъра).
- **Електронна спектроскопия** – взаимодействие на веществото с електронен сноп (Оже спектроскопия)
- **Масспектроскопия** – взаимодействие на йони на веществото с електрическо или магнитно поле (вторична йонна масспектроскопия – SIMS).

Според природата на взаимодействие:

- **Абсорбционна** – веществото на слоя поглъща светлина, като се сравнява интензитетът на еталонна подадена светлина преди и след преминаване през слоя.
- **Излъчвателна** – използва обхват на електромагнитния спектър, в който веществото излъчва. Това може да се случи при специфична ширина на забранената зона на слоя, по която може да стане идентификация на материала. За да се предизвика излъчване, молекулите трябва да са погълнали енергия, за да се реализира оптично възбуждане – прескачане на електрон на по-високо енергийно ниво в електронната обвивка на атоми от слоя. Друг електрон попълва освободеното място (ваканция) като енергийният преход между нивата води до освобождаване на фотон с енергия равна на енергийната разлика между тези нива. Тази разлика е характерно свойство за дадено вещество и така може да бъде идентифицирано.
- **Разсейваща** – измерва количеството разсеяна светлина при определена дължина на вълната, поляризация и ъгъл на падане на тази светлина.

Оже спектроскопия (Auger Electron Spectroscopy – AES)

Разрушаващ метод за изследване на състава на слой, чрез измерване на енергията на електрони, излъчени от повърхността му, когато тя се бомбардира с високоенергийни електрони. Тяхната енергия е енергийната разлика между три енергийни нива, които участват в процеса. Те са с типични стойности за даден химичен елемент, следователно разликата им е известна.



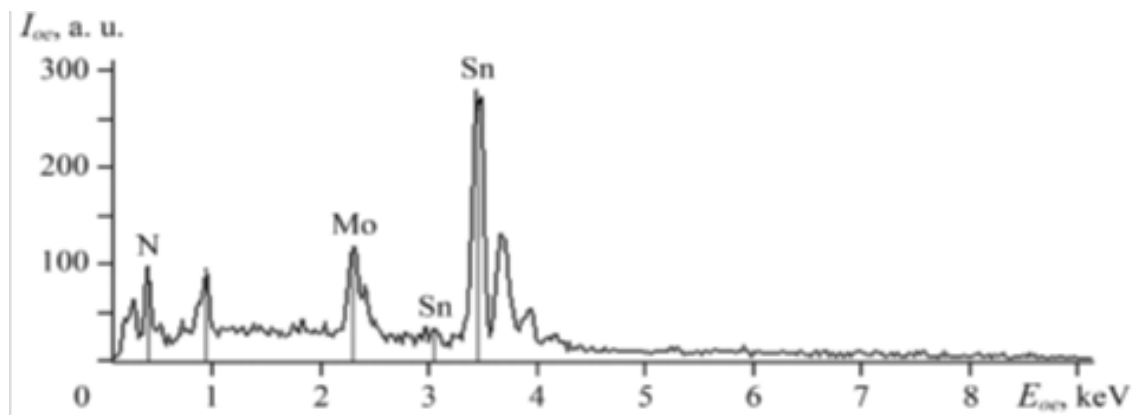
Механизъм на AES изследването, принцип на работа на апаратурата

Тъй като Оже процесът изисква поне 2 енергетични нива (орбитали) и поне три електрона, то елементите водород (1 електрон) и хелий (2 електрона) не могат да се регистрират.

Процесът протича в среда на свръхвисок вакуум над 10^{-8} Torr.



*Изглед на апаратурата за AES
и примерна спектрограма*

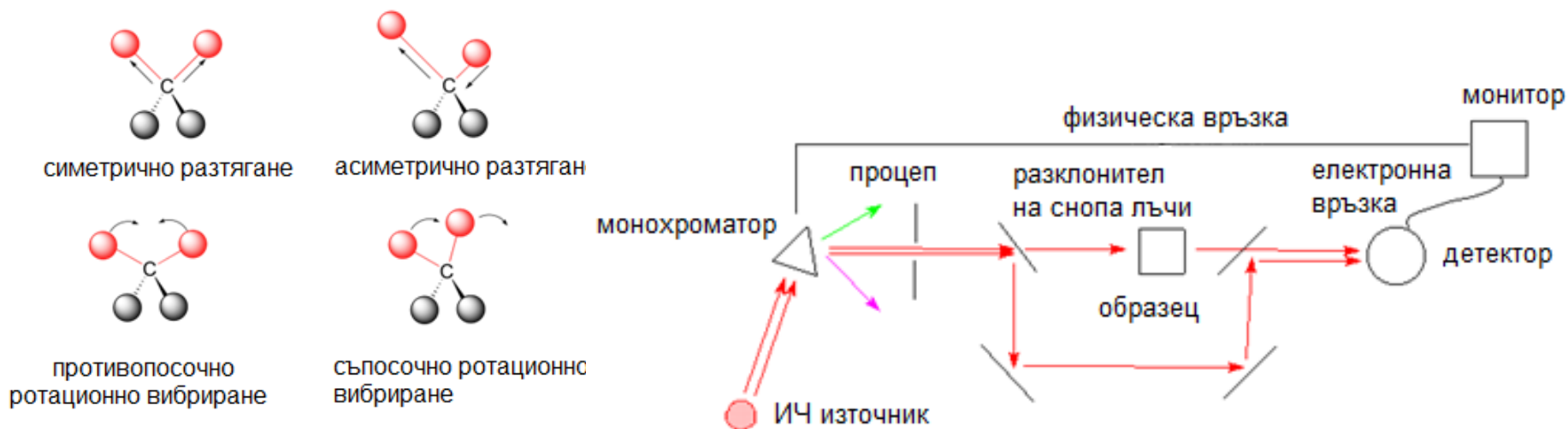


<https://www.surfgroup.be/aes>

Key Engineering Materials, 2018, Vol. 781, pp 8-13

Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (Fourier Transform InfraRed - FTIR)

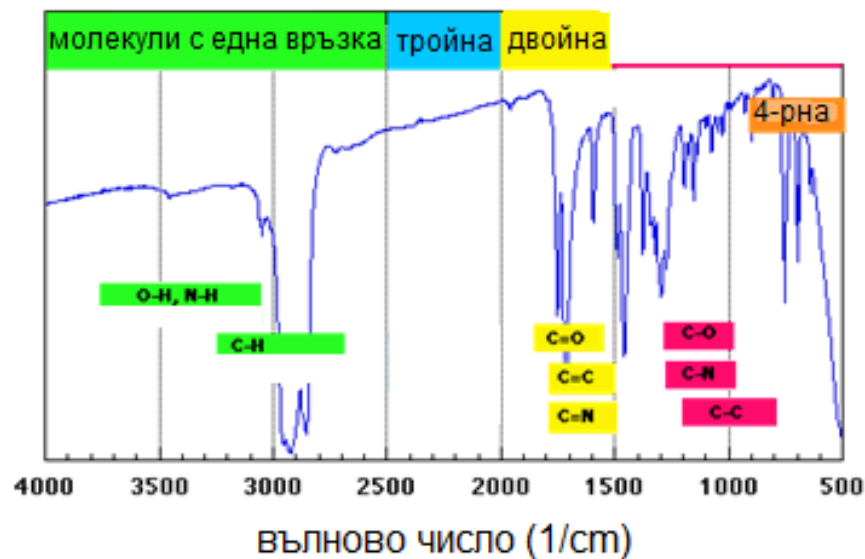
Неразрушаващ анализ, използващ факта, че молекулите имат специфични честоти, при които вибрират топлинно. Тези резонансни честоти на трептене се определят от формата на молекулата, размерът на съставляващите я атоми и вида на химичната връзка между тях.



Механизъм на FTIR изследването, принцип на работа на апаратурата

Колкото по-сложна е молекулата, толкова по-сложни са вибрациите и водят до абсорбция на ИЧ светлина при характерни честоти на тази светлина (отговарящи на характерна дължина на вълната). Спектърът се снима като се пропуска сноп ИЧ светлина през образца и се изследва пропуснатата или отразената съставка.

Чрез измерване на специфичната честота във времето може да се установи промяна в характера и количеството на връзките – например да се установи степен на полимеризация при изследване на органични свръхмолекулни наноматериали или степента на окисление при получаване на оксидни съединения, степен на стареене, степен на дифузионно проникване на вещества на граничната повърхност между слоеве, за които настъпва процес на частично взаимно разтваряне.

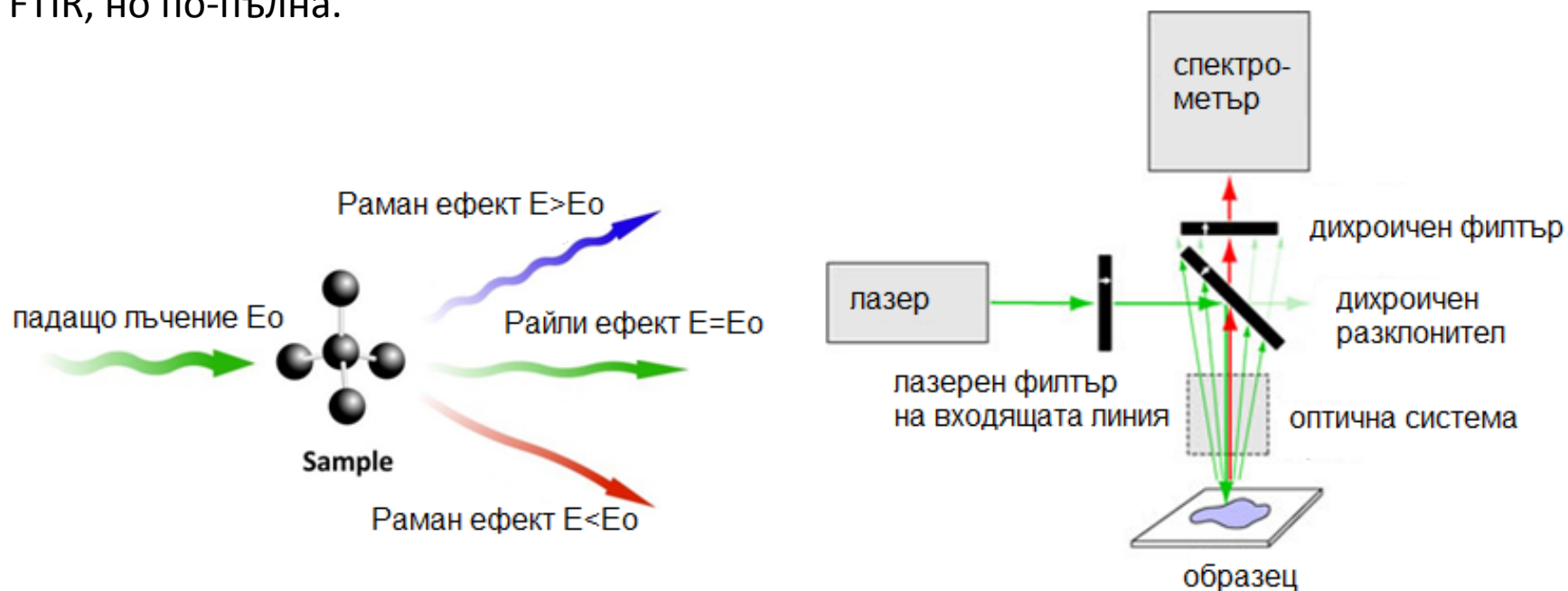


Изглед на апаратурата за FTIR и примерна спектрограма

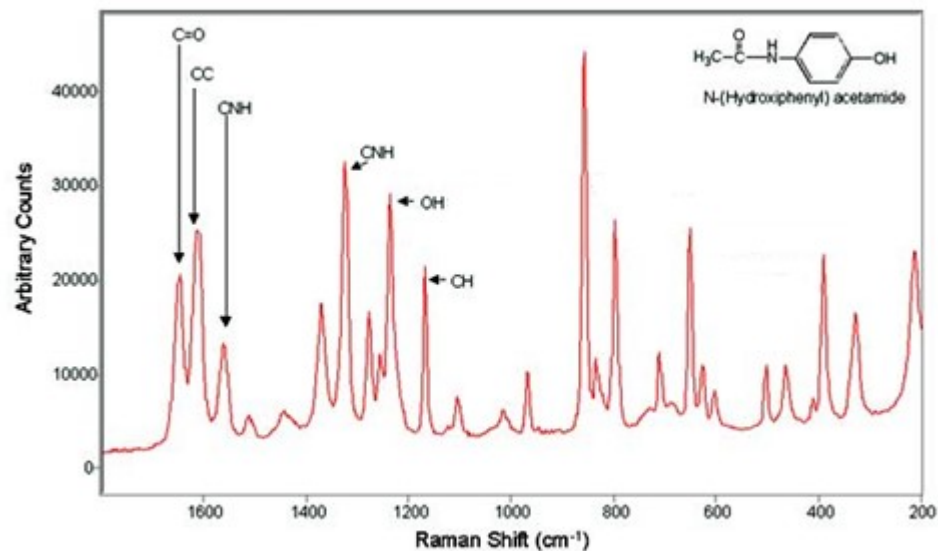
Специални математически преобразувания (Фурие трансформации), които отчитат ефектите на поглъщане на средата и така точността на измерването не се влошава. Това изисква и специална приставка наречена интерферометър на Майкълсон. В противен случай е нужна вакуумна камера за провеждане на измерването.

Раманова спектроскопия (Raman spectroscopy – RS)

Неразрушаващ анализ, който разчита на разсейване на лазерен лъч, при което се изменя честотата на фотоните от лазерния сноп при взаимодействието им с молекулите на слоя. Заради това по ос X на спектрограмата има величина Raman shift, което има смисъл на такова честотно отместване на Рамановия сигнал при Раманов ефект (взаимодействие с молекулите на слоя, при което според вибрирането се разсейва в различна степен лазерното лъчение). Изменението на честотата дава информация за електронните преходи в системата и е подобна на FTIR, но по-пълна.



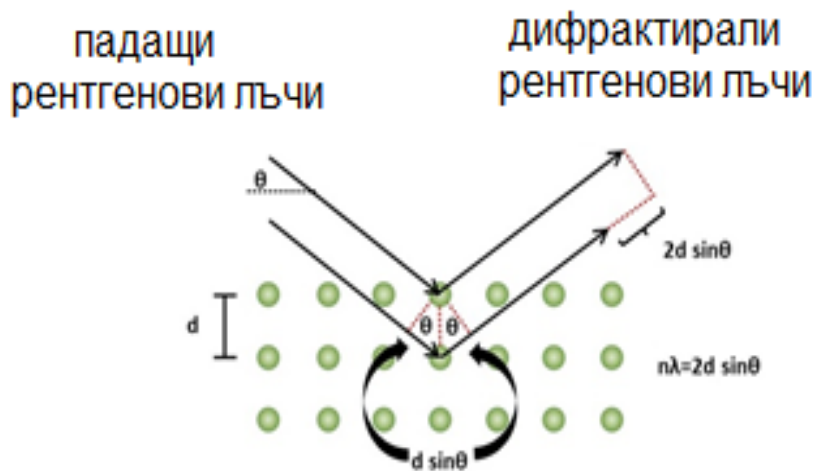
Механизъм на Raman изследването, принцип на работа на апаратурата



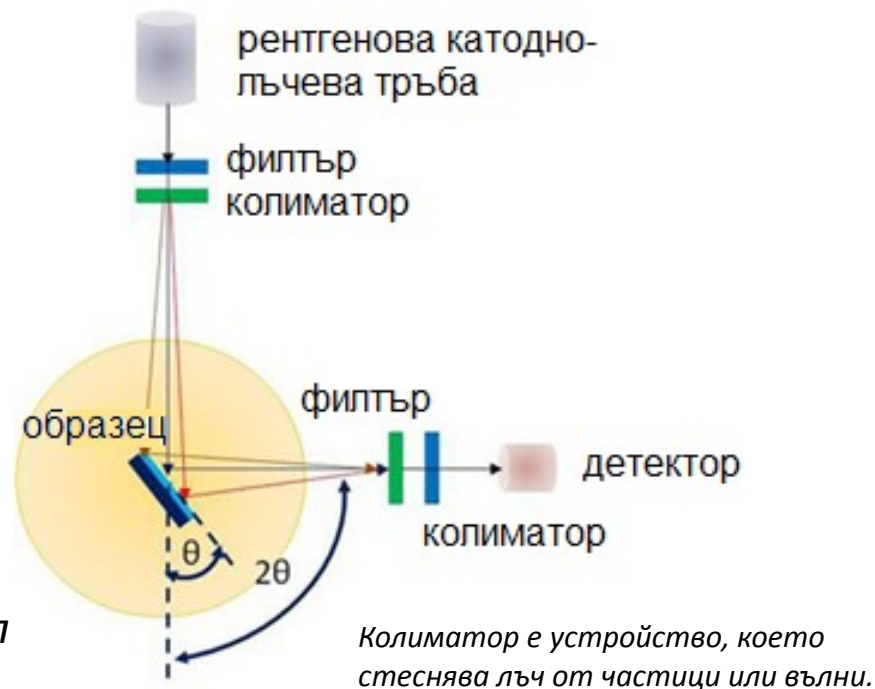
Изглед на апаратурата за Raman и примерна спектрограма

Рентгенова дифракция (X-ray diffraction - XRD)

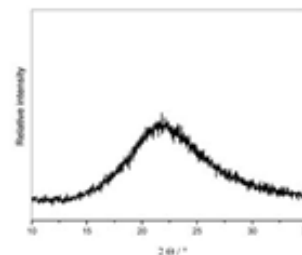
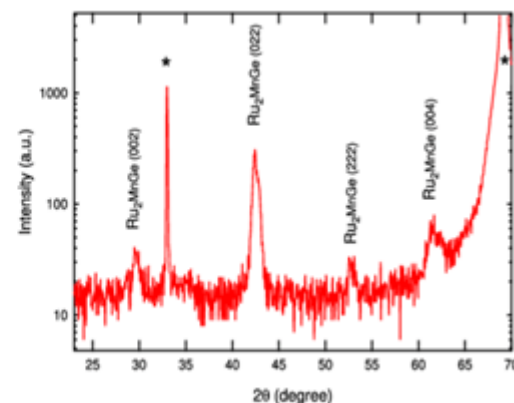
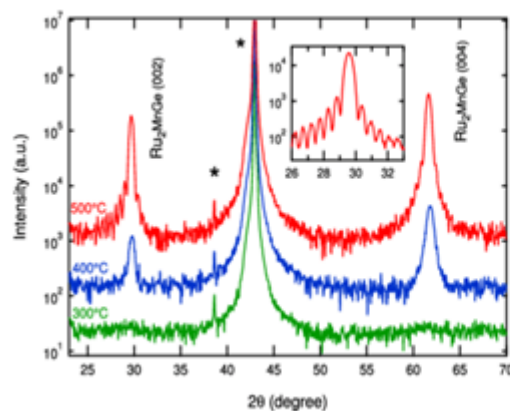
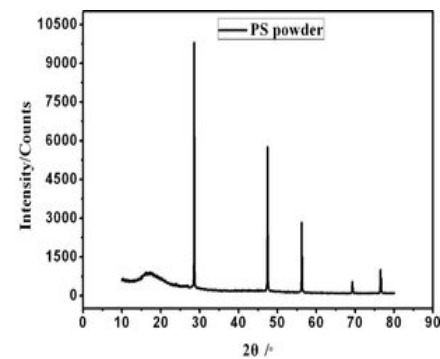
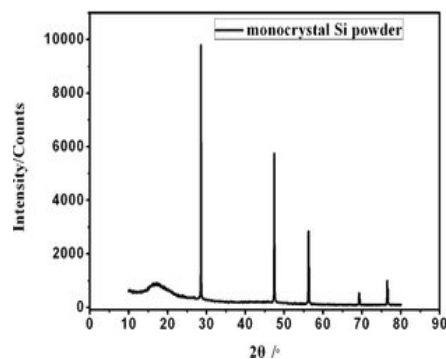
Неразрушителна техника за определяне на кристалографската структура и химичния състав. Може да се получи информация за константа на кристалната решетка, дефекти, ориентация и размери на отделните кристали в поликристално вещество. Ако атомите са подредени периодично, както е при веществата с кристален строеж, то дифрактиралите вълни съдържат остри максимуми със симетрия, съответстваща на разпределението на атомите.



Механизъм на XDR изследването, принцип на работа на апаратурата



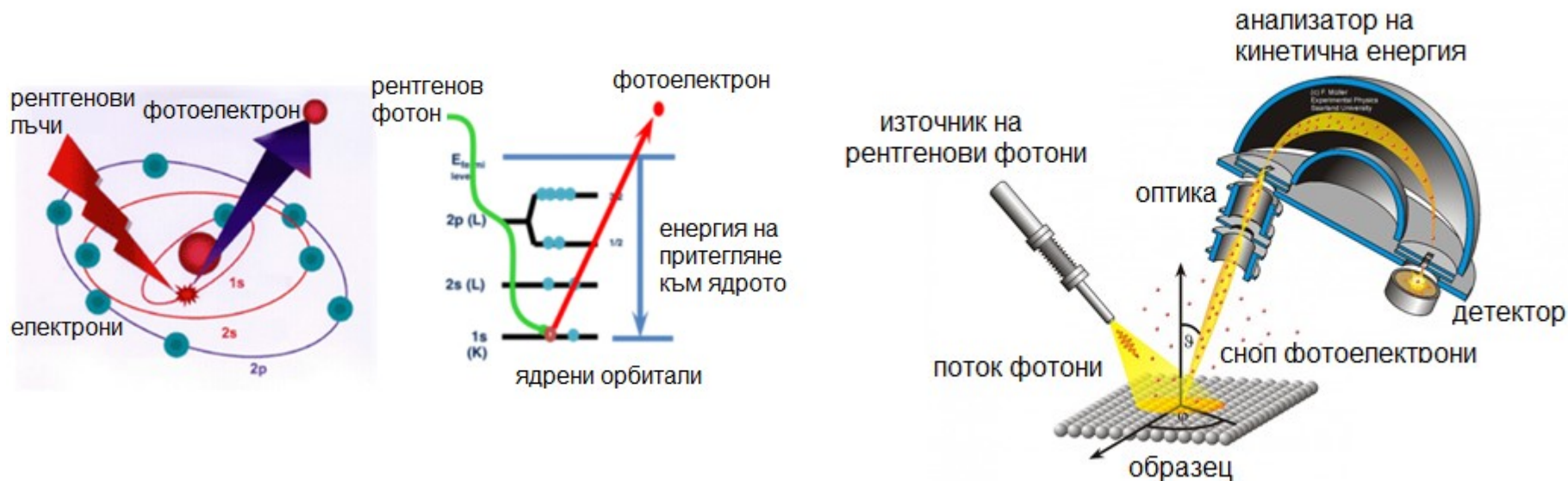
За да се създадат подходящи условия за дифракция, се променя ъгълът на падане на рентгеновия сноп θ , като се завърта подложката със слоя спрямо рентгеноволъчевата тръба, което налага и детекторът да е подвижен. За монокристали пиковете са остри, за поликристали разстлани, а за аморфни структури – липсват.



Изглед на апаратурата за XRD и примерни дифрактограми на монокристален, поликристален и аморфен слой

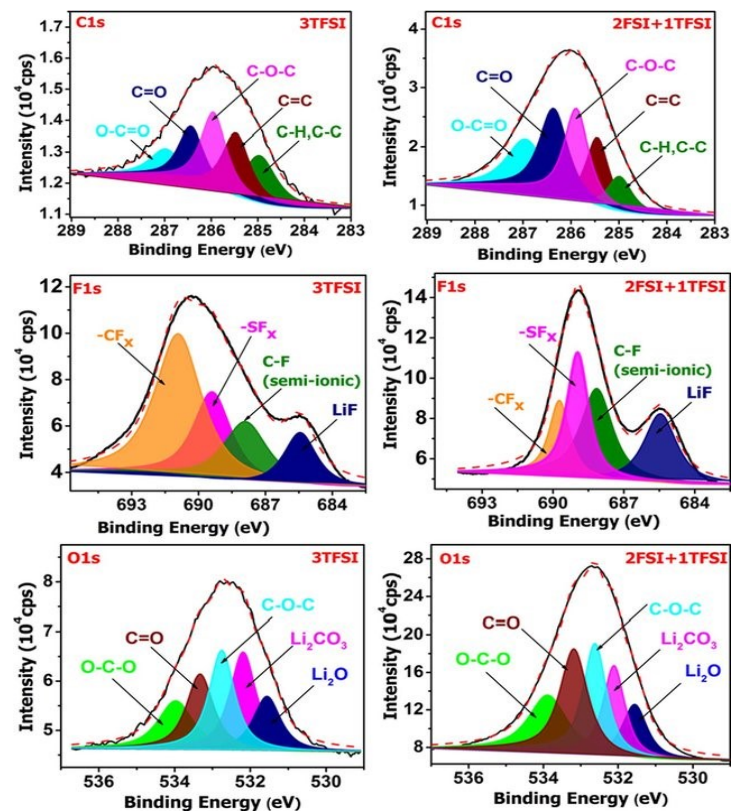
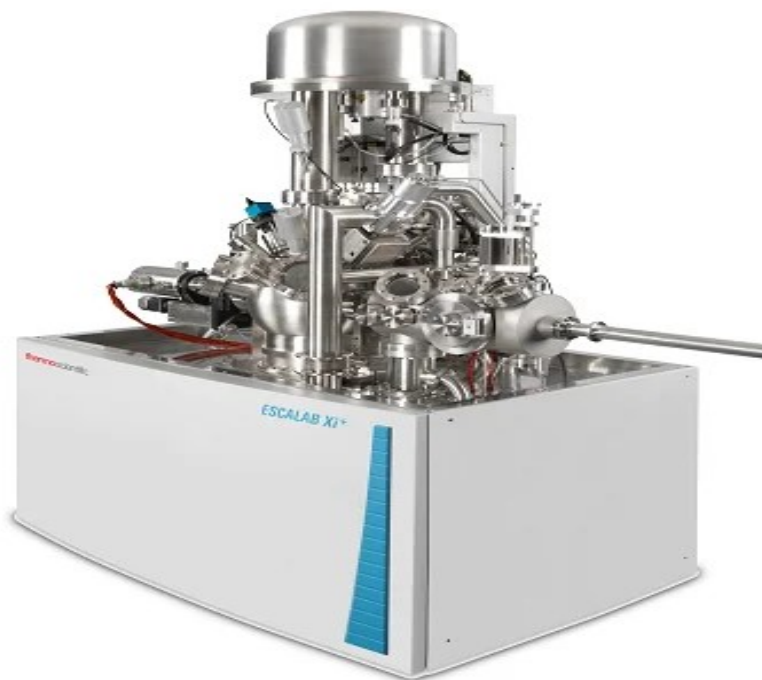
Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS)

Разрушителна техника за идентифициране на химичните елементи в образеца. Падащото рентгеново лъчение йонизира атома, като избива електрон от най-вътрешната електронна обвивка близо до ядрото (дълбочинно проникващо действие, което изисква късовълново лъчение, което в същото време е и достатъчно високоенергийно, за да се преодолее енергията на притегляне от ядрото на атома). Кинетичната енергия на откъснатия електрон е разликата между постъпващата енергия (която е известна) и енергията за преодоляване на връзката с ядрото (BE – binding energy). Така, ако се измери кинетичната енергия, може да се определи BE, която е характеристика за даден тип атом.



Механизъм на XPS изследването, принцип на работа на апаратурата

- Чувствителността на метода е голяма – за свръхтънки слоеве 3-8 nm.
- Не могат да се регистрират всички видове елементи – например водород и хелий, защото нямат ядрени орбитали, а само валентни.
- Могат да се изследват както проводящи, така и изолаторни слоеве.
- Измерването се провежда в средна на вакуум поне 10^{-6} Torr.



Изглед на апаратурата за XPS и примерни спектрограми

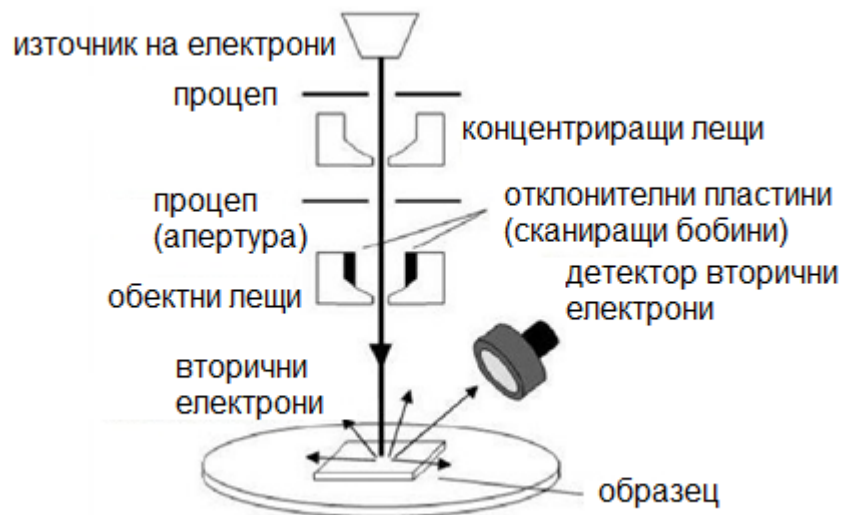
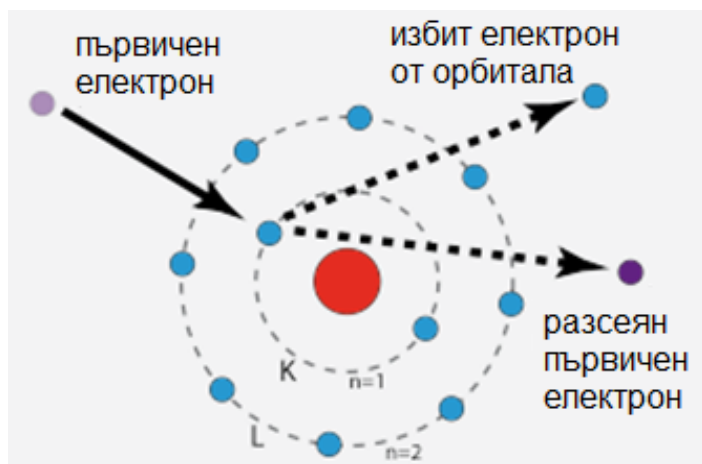
<https://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=3730>;

https://www.researchgate.net/publication/332828570_Concentrated_Dual

[alt Electrolyte to Stabilize Li Metal and Increase Cycle Life of Anode Free Li-Metal Batteries/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/332828570_Concentrated_Dual/alt_Electrolyte_to_Stabilize_Li_Metal_and_Increase_Cycle_Life_of_Anode_Free_Li-Metal_Batteries/figures?lo=1)

Сканираща електронна микроскопия (Scanning electron microscopy – SEM)

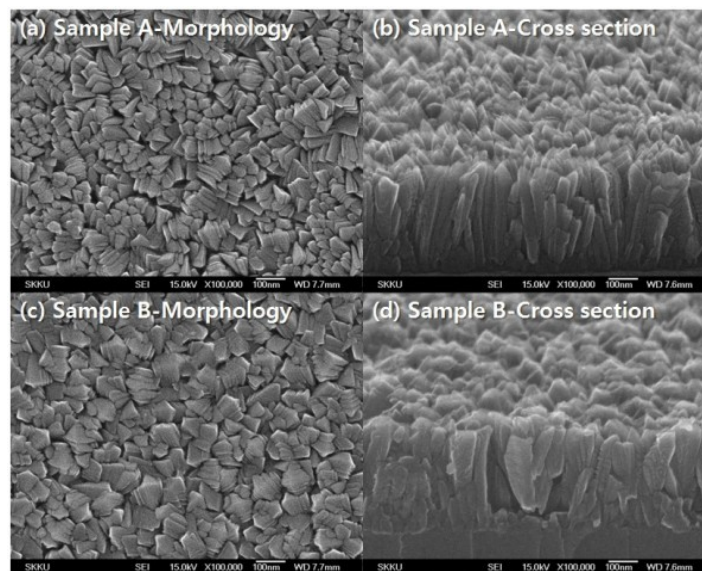
Разрушаващ анализ, при който се наблюдава изображение на повърхността на слоя като се различават градивни частици с разделителна способност до минимум 10 nm, тоест доста под границата на оптичната микроскопия (~ 400 nm). Може да се види структурата на повърхността, дефектите, а чрез наблюдение на напречен разрез на образеца може да се види и определи и дебелината на покритието.



Механизъм на SEM изследването, принцип на работа на апаратурата

Първични електрони се излъчват от електронна пушка чрез термоелектронна емисия, ускоряват се към анод, като формират електронен поток с енергия ~10 keV. Той се фокусира в тесен сноп чрез концентриращи лещи (размер на петното ~ 1-2 nm). После снопът преминава през двойка отклонителни пластини, където се отклонява хоризонтално и вертикално, така че да сканира растерно правоъгълна област от повърхността на образеца. Освобождават се вторични електрони, които се регистрират за получаване на изображението.

Тъй като откъснатите електрони са с много ниска енергия (изпитващи съпротивлението на материала докато напуснат повърхността на слоя) е необходим фотоумножителен детектор за усилване на сигнала, както и вакуумна среда, за да не затихва допълнително енергията на електроните от съприкосновение с молекулите на атмосферата.



Изглед на апаратурата за SEM и примерни микроснимки

Размерът на петното и обемът на взаимодействие са по-големи от разстоянието между атомите, така че резолюцията на SEM не е достатъчна за изобразяване на отделни атоми. Предимство е, че могат да се изследват по-големи области от материала, което дава по-добра представа за цялостната картина на повърхността

<https://www.ruhr-uni-bochum.de/epma/methode/index.html.en>;

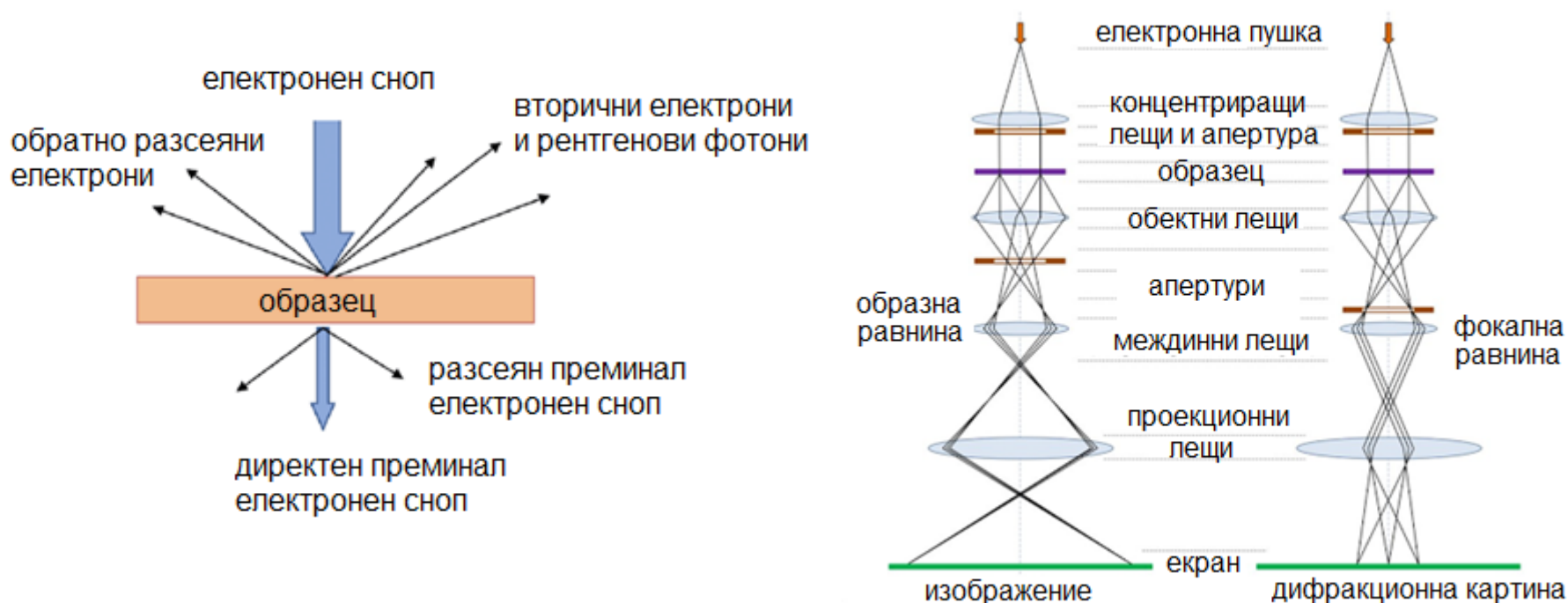
https://www.researchgate.net/publication/281097535_MEASUREMENT_OF_MAGNETIC_HYSTERESIS_LOOPS_IN_CONTINUOUS_AND_PATTERNED

https://www.researchgate.net/publication/221780789_Growth_behavior_of_titanium_dioxide_thin_films_at_different

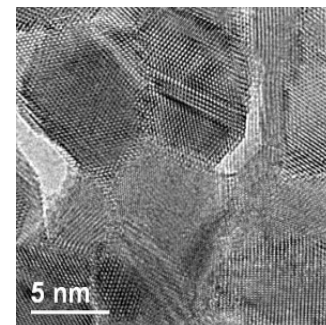
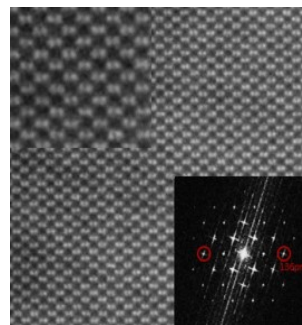
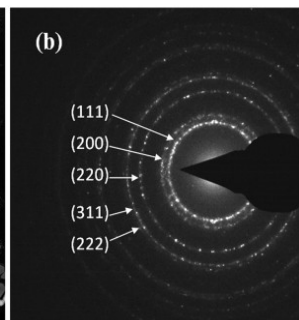
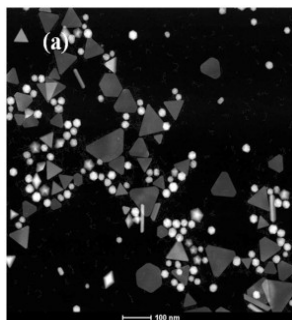
https://www.jeol.co.jp/en/products/list_sem.html; https://www.researchgate.net/publication/221780789_Growth_behavior_of_titanium_dioxide_thin_films_at_different

- Трансмисионна електронна микроскопия (Transmission Electron Microscopy - TEM)

Разрушаващ анализ, при който поток електрони се пренася през образца и се формира увеличено изображение от другата страна на слоя, насочено към флуоресцентен екран или CCD детектор. Плътните електронни облаци около ядрата разсейват електроните встрани от оптичния им път. Там, където електроните са разсеяни се появяват тъмни участъци на екрана. Апаратурата за провеждане на измерването е подобна на тази за SEM, но детекторът е отдолу под образца.



Механизъм на TEM изследването, принцип на работа на апаратурата



Основно приложение на TEM е да открива несъвършенства в структурата. Свръхтънък слой е изложен на поток електрони. Когато те взаимодействат с непрекъсната, еднородна и равномерна материя, константен брой електрони преминава към детектора. Ако потокът срещне дефект, броят електрони към детектора се променя, интензитетът на изображението също и се получава контрастна картина.

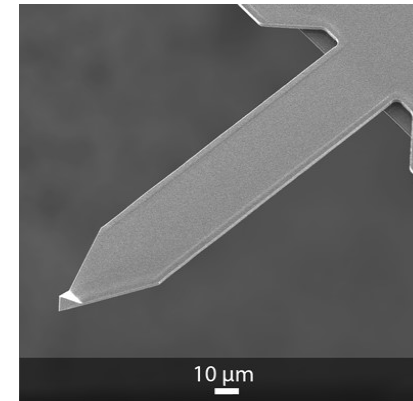
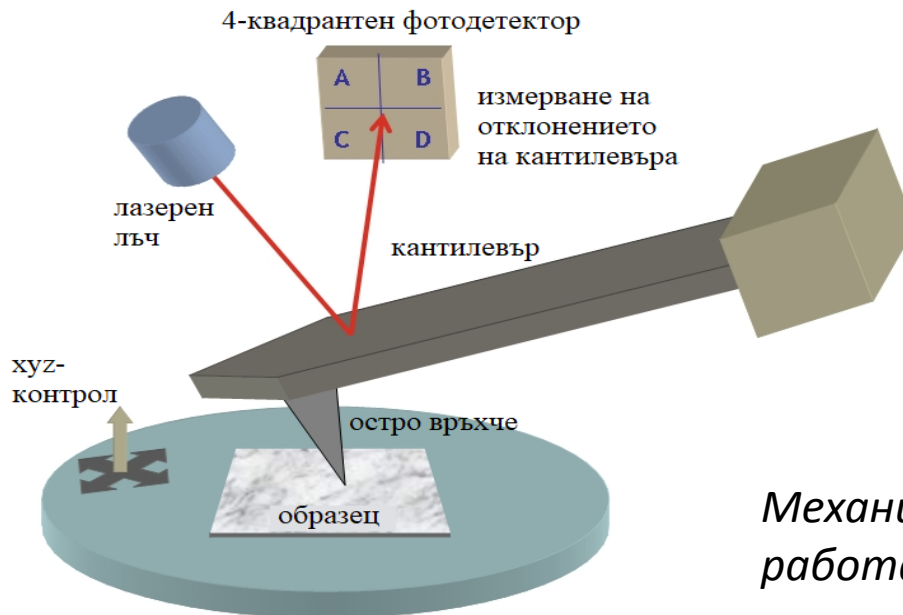
Изглед на апаратурата за TEM и примерни микроснимки

<https://www.royce.ac.uk/equipment-and-facilities/high-throughput-transmission-electron-microscopy/>
https://www.researchgate.net/publication/228060851_Tunability_and_stability_of_gold_nanoparticles_obtained_from_chloroauric_Acid_and_sodium_thiosulfate_reaction/figures?lo=1

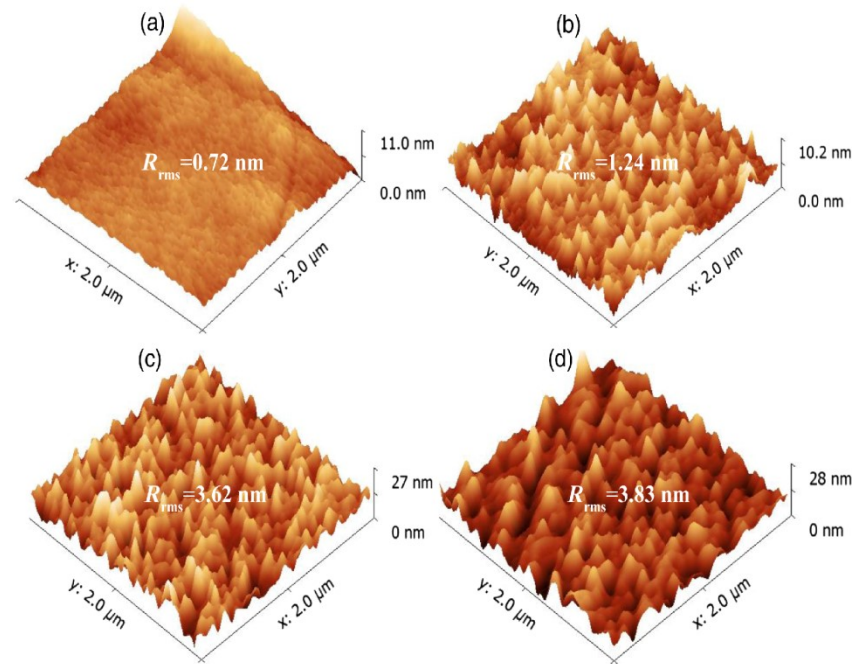
Тъй като обемът на взаимодействие не е голям в сравнение с разстоянието между молекулите, то разделителната способност е достатъчна (под 1 nm) за изобразяване на отделни атоми, което не е възможно при SEM. Недостатък на TEM е специалната подготовка на слоя, за да стане достатъчно тънък („прозрачен“ за електроните), което е времеконсумиращо и изисква използване на специални разтворими подложки. Необходима е вакуумна среда 10^{-8} Torr.

Атомно-силва микроскопия (Atomic Force Microscopy – AFM)

Неразрушаващо изследване на грапавостта на слоевете на нанониво се извършва посредством атомно-силов микроскоп. Това е микроскоп, който осигурява примерен профил на повърхността на образеца с висока разделителна способност, която достига атомни размери. AFM се основана на взаимодействието на тънко острие (сонда) с повърхността на изследвания образец. Това взаимодействие се изразява в привличане или отблъскване на сондата от повърхността, дължащо се на електростатичните сили между атомите от сканираната повърхност и атомите на остро върхче на сондата.



Механизъм на AFM изследването, принцип на работа на апаратурата



Изглед на апаратурата за AFM и примерни микроснимки

В хода на сканиране лъч, генериран от лазерен диод, се отклонява от повърхността на конзолата и попада върху фотодетектор, като от изходния му сигнал се определя и контролира движението на Z пиезоскенера. Фотодетекторът е фотодиоден квадрат, съставен от четири фотоелемента за прецизно отчитане на позицията на отразения от кантилевъра лазерен лъч във всеки квадрант.

При определяне на елементния състав и химичното състояние на връзките между атомите в молекула трябва да се имат предвид следните особености - разделителната способност на Оже спектроскопията е под 1 nm, на Рамановата спектроскопия (вкл. фазови преходи) ~100 nm, на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) (вкл. локална химична среда и степен на окисление) ~ 1 μm и на инфрачервената спектроскопия с трансформация на Фурие (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) - над 1 μm.

За получаване на изображение на повърхността на слоя и наблюдение на неговата морфология (релеф, дефекти) се използват атомно-силова микроскопия (atomic force microscopy AFM), трансмисионна електронна микроскопия (transmission electron microscopy TEM) и сканираща електронна микроскопия (scanning electron microscopy SEM). Разрешаващата способност на TEM е под 1 nm, на AFM 1-10 nm според режима на измерване, на SEM над 10 nm.

За определяне на кристалографската ориентация и размери на нанокристали и микрокристали се използват:

Електронна дифракция (EDS – Electron diffraction spectroscopy) с резолюция ~0,2 nm;
Рентгенова дифракция (XRD – X-ray diffraction) с резолюция ~1 nm.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!