



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **109832**

(13) **C2**

(51) МПК

**H01G 4/06** (2006.01)

**H01G 9/15** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

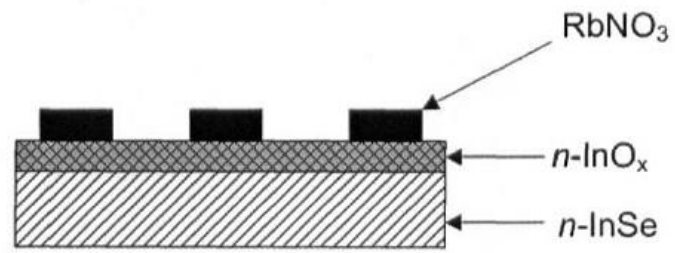
- |   |   |
|---|---|
| <p>(21) Номер заявки: <b>а 2014 04113</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>16.04.2014</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>12.10.2015</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>10.07.2014, Бюл.№ 13</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.10.2015, Бюл.№ 19</b></p> | <p>(72) Винахідник(и):<br/><b>Бахтінов Анатолій Петрович (UA),<br/>Водоп'янов Володимир Миколайович (UA),<br/>Ковалюк Захар Дмитрович (UA),<br/>Кудринський Захар Русланович (UA),<br/>Нетьяга Віктор Васильович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и):<br/><b>ЧЕРНІВЕЦЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ ІНСТИТУТУ<br/>ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА<br/>НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК<br/>УКРАЇНИ,</b><br/>вул. Ірини Вільде, 5, м.Чернівці, 58001 (UA)</p> <p>(74) Представник:<br/><b>Вовківська Галина Василівна</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:<br/>R. Misra, M. McCarthy, A.F. Hebard. Electric field gating with ionic liquids. Appl. Phys. Lett. - 2007. - V. 90 - P. 052905(l) - 052905(3).<br/>RU 2298257 C1, 27.04.2007<br/>UA 97301 C2, 25.01.2012<br/>UA 97268 C2, 25.01.2012<br/>US 5351164 A, 27.09.1994<br/>CA 2122369 A1, 13.05.1993<br/>CN 102082031 A, 01.06.2011</p> |
|---|---|

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОІОННОГО КОНДЕНСАТОРА**

**(57) Реферат:**

Спосіб виготовлення наноіонного конденсатора належить до наноелектроніки і конденсаторобудування і може бути використаний в сучасних електронних приладах. Формування наноіонного конденсатора з електричним подвійним шаром на основі твердотільних компонент (оксиду індію і іонної солі нітрату рубідію), який характеризується високою питомою ємністю на високій частоті (~1 МГц), використовуючи для цього принцип самоорганізації наноструктур. Спосіб полягає у виготовленні наноіонного конденсатора, шляхом впровадження розплавленої іонної солі нітрату рубідію в ван-дер-ваальсівський простір між шарами високоомного кристалу селеніду індію, формуванні шарів оксиду індію з нанорозмірною товщиною на поверхнях (0001) селеніду індію і острівців нітрату рубідію з висотою, меншою ширини ван-дер-ваальсівської щілини шаруватого кристалу, і в забезпеченні при цьому високої якості гетерограниць між матеріалом з іонною провідністю і оксидом.

UA 109832 C2



Фиг. 1

Винахід належить до наноелектроніки і конденсаторобудування і може бути використаний в сучасних електронних приладах.

Відомі в наш час наноіонні конденсатори, в яких використовується швидкий іонний транспорт в подвійному електричному шарі, створені на основі функціональних гетеропереходів "твердотільний іонний провідник - електронний провідник" [1]. Високі значення питомої ємності ( $C_n \sim 20$  мкФ/см<sup>2</sup>) на високих частотах ( $\sim 1$  МГц) можуть бути досягнуті для наноіонних конденсаторів з когерентними гетерограницями між іонним провідником і металевим електродом [2]. Формування гетерограниць з мінімальною концентрацією структурних дефектів і включень сторонніх фаз при когерентній епітаксії шарів іонного провідника, товщина яких повинна складати  $\sim$  декількох нм, на поверхні металевої підкладки можна здійснити тільки при виконанні певних умов. Виготовлення цих пристроїв за допомогою осадження іонного матеріалу у високому вакуумі ( $\sim 10^{-7}$  Па) [3] передбачає використання матеріалів, які характеризуються мінімальною неузгодженістю параметрів кристалічних ґраток і мають певний тип кристалічної симетрії. При такому способі виготовлення наноіонного конденсатора необхідно також враховувати кристалохімію гетерограниць і граничну поляризацію обірваних зв'язків на поверхні підкладки. Це накладає додаткові обмеження на тип матеріалів, які можна застосовувати для виготовлення наноіонного конденсатора, і призводить до ускладнення технології обробки поверхні металевої підкладки. Вона повинна забезпечувати величину шорсткості поверхні підкладки  $< 1$  нм. Крім цього для виготовлення за допомогою такого способу окремих нанорозмірних конденсаторів для цілей наноелектроніки виникає необхідність використання складних технологій (наприклад, прямої електронно-променевої нанолітографії [1]).

Високу питому ємність мають наноіонні конденсатори з електричним подвійним шаром, сформованим на гетерограниці між твердими оксидами ZnO, InO<sub>x</sub> і рідким електролітом [4] або іонною рідиною [5], при прикладанні до них постійної напруги. При цьому на гетерограниці створюється висока напруженість електричного поля, яка призводить до появи металічної провідності в поверхневому шарі оксидів (ефект поля). Товщина електричного подвійного шару, створеного катіонами іонної солі і електронами на гетерограницях в таких пристроях, може складати  $< 1$  нм. З цим пов'язана висока питома ємність ( $C_n \sim 5-15$  мкФ/см<sup>2</sup>), яку вони мають на низьких частотах ( $< 100$  Гц) [4,5].

Найближчим за технічною суттю до запропонованого способу є спосіб виготовлення наноіонного конденсатора [5]. Він формується шляхом створення електричного контакту між іонною сіллю і твердим оксидом індію (InO<sub>x</sub>). Однак істотним недоліком такого конденсатора є те, що іонна сіль знаходиться в рідкій фазі. Це обумовлює низькі значення частоти його перезарядки. Область використання таких конденсаторів обмежена внаслідок складності їх герметизації. Технологія виготовлення цих конденсаторів несумісна з сучасними нанотехнологіями, що робить неможливим їх використання в гібридних твердотільних наноелектронних пристроях.

Задачею запропонованого винаходу є формування наноіонного конденсатора з електричним подвійним шаром на гетерограниці між твердим оксидом InO<sub>x</sub> і твердою іонною сіллю, який характеризується високою питомою ємністю на високій частоті ( $\sim 1$  МГц), використовуючи для цього принцип самоорганізації наноструктур.

Поставлена задача вирішується тим, що в ван-дер-ваальсівські щілини високоомного шаруватого кристалу InSe, який має електронний тип провідності, впроваджується рідка фаза розплаву іонної солі RbNO<sub>3</sub>, яка кристалізується між шарами кристалу після його охолодження до кімнатної температури.

Проведені нами за допомогою методів атомно-силової і скануючої тунельної мікроскопії, а також рентгенівської фотоелектронної і тунельної спектроскопії дослідження морфології поверхні шарів InSe свідчать про атомарну гладкість поверхні окислених і неокислених шарів цього кристалу [6,7]. Шорсткість поверхні цих шарів не перевищує 0,1 нм. Це дозволяє використовувати шари InSe як підкладки для формування наноструктур шляхом осадження на них іонної солі без додаткової механічної або хімічної обробки їх поверхні. Процес механічної і хімічної обробки підкладок, який застосовується в [3-5], вносить дефекти в область гетерограниці між підкладкою і осаджуваним матеріалом, що призводить до погіршення характеристик конденсаторів. Неполлярні поверхні шаруватих кристалів з молекулярним типом зв'язку (ван-дер-ваальсівські поверхні) на відміну від поверхонь підкладок [1-5], на яких формувались наноіонні конденсатори, характеризуються низькою густиною обірваних зв'язків ( $< 10^{10}$  м<sup>-2</sup>) і малими значеннями ( $< 0,1$  Дж·м<sup>-2</sup>) поверхневої енергії. Вони можуть бути отримані простим методом мікромеханічного сколювання вздовж площини шарів, які пов'язані між собою слабким молекулярним зв'язком [8]. Слабка молекулярна взаємодія, яка має місце між осаджуваними матеріалами і ван-дер-ваальсівською поверхнею підкладок, дозволяє за

допомогою способу "ван-дер-ваальсівської епітаксії" вирощувати на цих підкладках тонкі шари різних матеріалів, незалежно від типу їх кристалічної симетрії. В таких шарах відсутні механічні напруги навіть при великій (до 50 %) неузгодженості параметрів кристалічних ґраток осаджуваного матеріалу і підкладки, а гетероструктури, вирощені за допомогою "ван-дер-ваальсівської епітаксії", мають різку гетерограницю [9]. Таким чином застосування технології "ван-дер-ваальсівської епітаксії" знімає багато обмежень, які існують при застосуванні технології "когерентної епітаксії" для виготовлення наноіонних конденсаторів з високими експлуатаційними параметрами.

При виготовленні наноіонних конденсаторів за допомогою запропонованого способу використовуються процеси самоорганізації наночастинок іонної солі  $\text{RbNO}_3$  на ван-дер-ваальсівській поверхні (0001)  $\text{InSe}$ . Поверхнева енергія для площини (0001) шарів  $\text{InSe}$  значно менше поверхневої енергії кристалографічних площин кристалу  $\text{RbNO}_3$ . Тому на ван-дер-ваальсівській поверхні  $\text{InSe}$  має місце 3D ріст окремих острівців  $\text{RbNO}_3$  з рідкої фази цього матеріалу. Морфологія наноструктур  $\text{RbNO}_3$ , сформованих в умовах слабого зв'язку між осаджуваним матеріалом і поверхнею (0001)  $\text{InSe}$ , визначається електростатичною взаємодією між молекулами  $\text{RbNO}_3$  і поверхнею напівпровідникового кристалу, а також диполь-дипольною електричною взаємодією між наночастинами іонної солі. Це дозволяє формувати на ван-дер-ваальсівській поверхні  $\text{InSe}$  наноструктури, які складаються з окремих нанокристалів іонної солі  $\text{RbNO}_3$  і мають різну морфологію, шляхом самоорганізації без застосування методів прецизійної нанолітографії.

Запропонований спосіб ґрунтується на результатах проведених нами досліджень процесів самоорганізації дефектів, які виникають на поверхні (0001)  $\text{InSe}$  внаслідок хімічної і деформаційної взаємодії між підкладкою і цими атомами (молекулами), а також під дією зовнішніх факторів (температури, тиску, тривалості процесу впровадження розплаву іонної солі між шарами кристалу). Внаслідок низької енергії формування дефектів в атомних площинах халькогену (селену) вони легко виникають в базисних площинах (0001)  $\text{InSe}$  при нагріванні цього кристалу при температурах  $>300^\circ\text{C}$ . Окислення поверхні з дефектами базисного типу в атмосфері, яка містить кисень, має місце при протіканні хімічних реакцій на цій поверхні [6,7]. Ця окислена поверхня (0001)  $\text{InSe}$  характеризується малою величиною шорсткості ( $<0,3$  нм). При певних технологічних режимах термічного окислення поверхні (0001)  $\text{InSe}$  можливе також пластичне деформування цього кристалу вздовж пірамідальних кристалографічних площин ковзання дислокацій [6]. Вони проходять на поверхні (0001)  $\text{InSe}$  через кристалографічні напрямки  $<11\bar{2}0>$ , направлені під кутом до базисної площини і розповсюджуються в глибину кристалу на відстань  $\sim$  декількох постійних кристалічної ґратки  $c=24,961$  Å (для  $\gamma$  -  $\text{InSe}$ ). Деформування кристалу вздовж цих площин обумовлює значну величину шорсткості ( $\sim$  декількох нм) окисленої поверхні. Для гетероструктур "іонний провідник - оксид", вирощених на поверхнях з пірамідальними дефектами, спостерігається значне погіршення частотних характеристик ємності і зменшення величини питомої ємності. Для забезпечення високих параметрів наноіонних конденсаторів впровадження іонної солі  $\text{RbNO}_3$  у ван-дер-ваальсівські щілини кристалу  $\text{InSe}$  проводять в рідкому стані при температурах вищих за температуру її плавлення, яка складає при нормальних умовах  $\sim 317^\circ\text{C}$ . Тривалість цього процесу не повинна перевищувати 15 хвилин, а сам процес проводять при температурах  $\sim 320-370^\circ\text{C}$ . При таких технологічних режимах кристал  $\text{InSe}$  не деформується вздовж пірамідальних кристалографічних площин, а висота нанокристалів твердої іонної солі  $\text{RbNO}_3$ , сформованих на ван-дер-ваальсівських поверхнях шарів  $\text{InSe}$ , не перевищує ширини ван-дер-ваальсівської щілини ( $\sim 0,36$  нм) цього кристалу.

Іонні солі нітратів металів (K, Na, Rb) мають сильні окислювальні властивості, обумовлені присутністю іону  $\text{NO}_3$ . При впровадженні рідкої солі між шарами кристалу при температурах  $>300^\circ\text{C}$  має місце розрив хімічних зв'язків між атомами селену і індію і протікання хімічних реакцій за участю іонів In на поверхнях шарів  $\text{InSe}$ . В результаті цього процесу на ван-дер-ваальсівській поверхні формується тонкий шар оксиду  $\text{InO}_x$  [7]. Оскільки процеси дифузії хімічних елементів вздовж осі C шаруватих кристалів обмежені наявністю ван-дер-ваальсівських щілин, то процес окислення в них при певних технологічних умовах може охоплювати тільки один шар кристалу ( $\sim c/3=8,32$  Å для  $\gamma$ - $\text{InSe}$ ). Схема наноструктури, сформованої за допомогою запропонованого способу на ван-дер-ваальсівській поверхні  $\text{InSe}$ , показана на фіг. 1. На відміну від способів [1-5], де для виготовлення наноіонного конденсатора використовувались багато технологічних операцій (підготовка підкладки, нанесення на неї окремих шарів металу і оксиду, виділення окремих нанорозмірних елементів), в запропонованому способі використовуються процеси самоорганізації конденсаторних наноструктур. Це дозволяє сформувати наноструктуру, яка складається з твердотільних

острівців  $\text{RbNO}_3$  і тонкого шару оксиду  $\text{InO}_x$  (фіг. 1), в одному технологічному процесі після впровадження рідкої фази іонної солі в ван-дер-ваальсівські щілини  $\text{InSe}$  і проведенні охолодження композитного матеріалу  $\text{InSe}/\text{RbNO}_3$  до кімнатної температури.

При прикладанні додатної постійної напруги до острівців  $\text{RbNO}_3$  позитивно заряджені іони  $\text{Rb}^+$  в цих острівцях і електрони в шарі  $\text{InO}_x$  зміщуються до гетерограниці  $\text{RbNO}_3/\text{InO}_x$ , формуючи подвійний електричний шар. Напруженість електричного поля в області цієї гетерограниці сильно зростає. Внаслідок прояву ефекту поля в цій області для  $\text{InO}_x$  має місце металева провідність, яка обумовлена високою концентрацією електронів [5]. Висока величина питомої ємності в такій структурі ( $C_p > 20 \text{ мкФ/см}^2$ ) досягається на частоті 1 МГц при прикладанні до структури постійної напруги  $< 10 \text{ В}$ . Вона обумовлена малою товщиною шару Гельмгольца в цих структурах. Більш високе, в порівнянні з [5], значення частоти перезарядки для виготовленого за запропонованим способом наноіонного конденсатора пов'язане з використанням для його виготовлення нанорозмірних твердотільних компонентів (іонної солі і оксиду) і з високою якістю гетерограниць.

Приклад конкретного виконання

Напівпровідникові монокристали вирощувалися методом Бріджмена з нестехіометричного ( $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$ ) складу компонент. Для виготовлення наноіонних конденсаторів використовувались високоомні монокристали  $\text{InSe}$ , які мали кристалічну структуру  $\gamma$ -політипу, n-тип провідності з концентрацією електронів  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при кімнатній температурі. З великих зливків отриманих монокристалів механічним сколюванням вздовж шарів відокремлювалися пластинки розміром  $2 \times 2 \times 0,2 \text{ мм}$ . Отриманий зразок  $\text{InSe}$  поміщався у порцеляновий тигель, хімічно інертний до розплавленого нітрату рубідію, і витримувався в розплаві солі  $\text{RbNO}_3$  при температурі  $370^\circ \text{C}$ . Температура розплаву автоматично підтримувалась високоточним регулятором температури BPT з точністю  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ . Тривалість процесу експонування складала 8 хв. Після впровадження іонної солі в ван-дер-ваальсівські щілини  $\text{InSe}$ , зразок охолоджувався до кімнатної температури. На протилежних гранях виготовленого зразка, співпадаючих з кристалографічними площинами сколу (0001)  $\text{InSe}$ , наносились індієві струмовідводи. Зразок герметизувався з усіх сторін компаундом.

Процеси підготовки зразків до вимірювань, а також виміри їх ємності проводилися після виготовлення зразків в герметичному боксі в сухій атмосфері, осушеній  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Контроль морфології сформованих на ван-дер-ваальсівській поверхні (0001) наноструктур проводився за допомогою атомного силового мікроскопа (ACM) (Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instrument) в режимі періодичного контакту на повітрі після сколювання виготовлених зразків вздовж площин (0001)  $\text{InSe}$ . Частотні характеристики ємності зразків вимірювались при кімнатній температурі за допомогою вимірювача електричного імпедансу фірми Solartron Analytical (модель FRA1255).

На ACM-зображеннях поверхні сформованих зразків (фіг. 2 а, б) спостерігаються острівці  $\text{RbNO}_3$ , які мають середню висоту  $\sim 0,35 \text{ нм}$  (фіг. 2в), що не перевищує ширини ван-дер-ваальсівської щілини для  $\text{InSe}$ . Середнє квадратичне відхилення по висоті для масиву цих острівців на площі  $1 \text{ мкм}^2$  складає  $\sim 0,06 \text{ нм}$ . На ACM-зображенні розподілу фазового контрасту на цій поверхні (фіг. 2б) не спостерігаються прямолінійні дефекти пірамідального типу, які проходять вздовж кристалографічних напрямків  $< 11\bar{2}0 >$  на базисній площині (0001)  $\text{InSe}$ . На фіг. 2б спостерігається одиничний дефект (показано стрілкою), який є 3D включенням оксиду  $\text{InO}_x$ . Це означає, що при вибраних технологічних режимах виготовлення конденсатора густина окремих дефектів, які впливають на його параметри і характеристики мінімальна. Виготовлені таким способом конденсатори мають питому ємність  $C_p \sim 30 \text{ мкФ/см}^2$  на частоті 1 МГц та робочою напругою  $\Delta U = 6 \div 10 \text{ В}$ .

Джерела інформації:

1. А.Л. Деспотули, А.В. Андреева, Б. Рамбабу. Наноионика суперионных проводников - основа создания новых приборов для МСТ. Нано- и микросистемная техника. - 2005 - № 5 - С. 5-13.

2. A.V. Andreeva, A.L. Despotuli. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors. Ionics. - 2005. - V.11 - № 1&2. - P. 152-160.

3. RU № 2298257, C1, МКИ H01L 29/92 опубл. 27.04.2007.

4. H. Schimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa. Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating. Appl. Phys. Lett. - 2007. - V. 91-P. 082106(I) - 082106(3).

5. R. Misra, M. McCarthy, A.F. Hebard. Electric field gating with ionic liquids. Appl. Phys. Lett. - 2007. - V. 90-P. 052905(I) - 052905(3).

6. А.П. Бахтинов, З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, О.С. Литвин. Формирование нанообразований на поверхности слоистого полупроводника InSe в процессе термического окисления. ФТТ. - 2007. - Т. 49. В. 8. - С. 1497-1503.

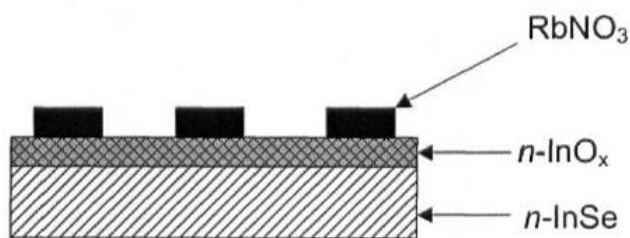
7. А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк, Г.В. Лашкарев, В.Л. Карбовский, З.Д. Ковалюк, А.П. Бахтинов. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла InSe. ФТТ. - 2011. - Т.53, № 3. - С. 579-589.

8. A.K. Geim, I.V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. Nature. - 2013. - V. 499. - P. 419-425.

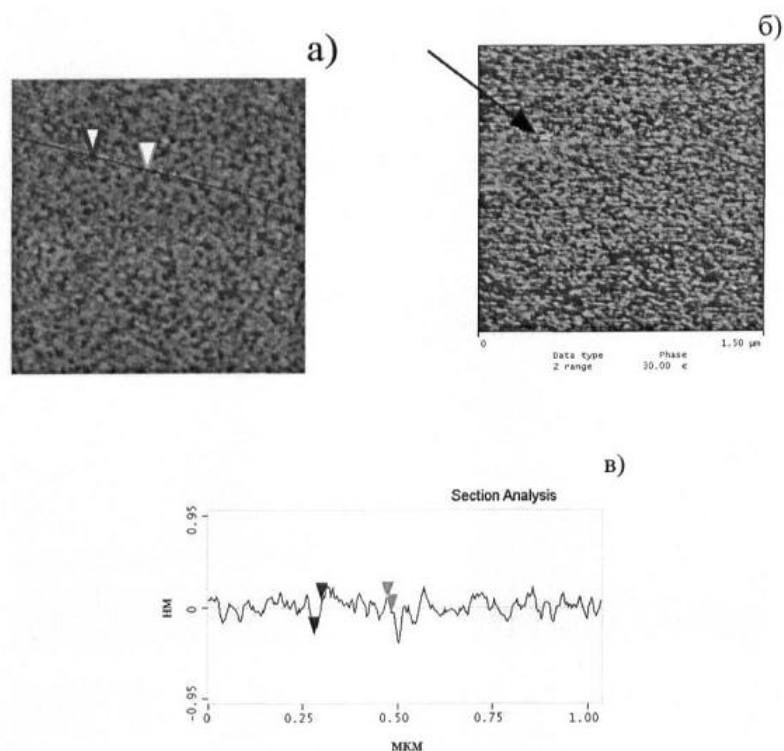
9. A. Koma., K. Yoshimura. Ultrasharp interfaces grown with Van der Waals epitaxy. Surf. Sci. - 1986. - V. 174. - P. 556-560.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб виготовлення наноіонного конденсатора, що включає в себе впровадження в ван-дер-ваальсівський простір між шарами напівпровідникового матеріалу з шаруватою кристалічною структурою рідкої розплавленої іонної солі і наступного охолодження нанокompозитного матеріалу, що складається з шаруватого кристалу і іонної солі, який **відрізняється** тим, що як шаруватий напівпровідниковий матеріал використовують високоомний селенід індію з електронним типом провідності, а як іонну сіль використовують нітрат рубідію, і процес впровадження розплаву іонної солі між шарами шаруватого кристалу проводять протягом часу до 15 хвилин при вибраному з температурного інтервалу 320-370 °С значенні температури, з забезпеченням формування на ван-дер-ваальсівській поверхні шаруватого кристалу тонкого шару оксиду індію з товщиною менше 1 нм і ріст на цьому шарі оксиду тривимірних острівців нітрату рубідію, висота яких не перевищує ширини ван-дер-ваальсівської щілини селеніду індію.



Фиг. 1



Фиг. 2

---

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601