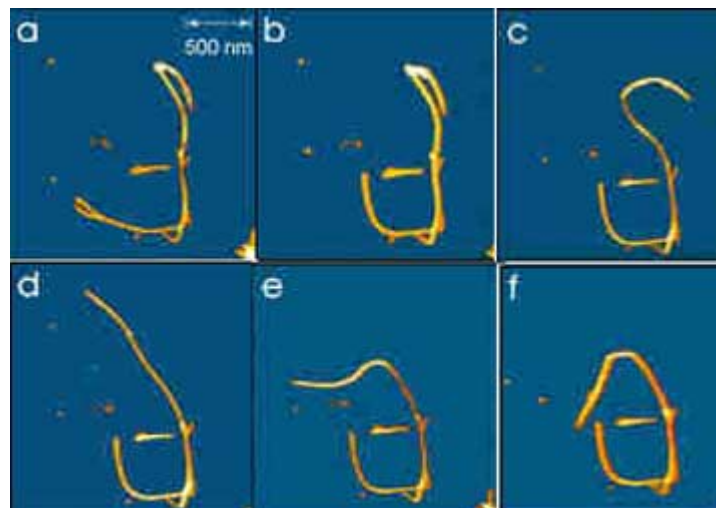


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΑΘΗΝΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
&
ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**



Φατσέας Χαράλαμπος

AM : 3020

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

**ΔΗΜΟΣ ΤΡΙΑΝΤΗΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΟΜΙΚΟΣ
ΚΙΜΩΝ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗΣ**

**Καθηγητής (Επιβλέπων)
Καθηγητής
Αναπληρωτής Καθηγητής**

ΜΑΪΟΣ 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	σελ. 4
1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ	
1.1. Μια συνοπτική ιστορία στην Νανοεπανάσταση.....	σελ. 6
1.2. Φυσικοί περιορισμοί της παραδοσιακής ηλεκτρονικής ημιαγωγών.....	σελ. 8
1.3. Κβαντικές συσκευές Νανοηλεκτρονικής και κβαντικός υπολογισμός.....	σελ. 10
1.4. Επαναστατικές Νανοτεχνολογίες.....	σελ. 13
1.5. Στερεά κατάσταση ενάντια σε μαλακή ύλη στις Νανοτεχνολογίες.....	σελ. 17
2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ / ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ	
2.1. Αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ.....	σελ. 20
2.2. Ορισμοί και πειραματικές μέθοδοι.....	σελ. 20
2.3. Αγωγιμότητα των νανοκρυσταλλικών υλικών	σελ. 26
2.4. Οργανικοί ημιαγωγοί.....	σελ. 31
2.5. Φαινόμενα Single-Electron.....	σελ. 36
2.5.1 Φραγμός Coulomb και χαρακτηριστικές I-V μορφής σκάλας.....	σελ. 36
2.5.2 Συσκευές single-electron και η πρακτική εφαρμογή τους...	σελ. 39
2.5.3 Φαινόμενα single-electron σε οργανικά φιλμ που περιέχουν νανοσωματίδια.....	σελ. 43
3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ / ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	
3.1. Νανοδομημένες Φωτοβολταϊκές συσκευές και ηλιακές Κυψέλες.....	σελ. 45
3.2. Συσκευές φωτοεκπομπής.....	σελ. 53
3.3. Οπτικές συσκευές μνήμης.....	σελ. 56
Ακρωνύμια.....	σελ. 60
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	σελ. 62

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πρόθεμα "**νάνο**" σημαίνει εξαιρετικά μικρό μέγεθος. Τόσο μικρό που στην πραγματικότητα μία νανοκατασκευή χρειάζεται να μεγεθυνθεί πάνω από 10 εκατομμύρια φορές προτού να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε εύκολα τις μικρές λεπτομέρειες με γυμνό μάτι. Ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρεται σε τεχνολογίες όπου η ύλη επεξεργάζεται σε κλίμακα ατόμου και μορίου για να δημιουργήσει νέα υλικά και διαδικασίες. Δεν είναι απλά η μελέτη πολύ μικρών πραγμάτων, αλλά η πρακτική εφαρμογή της γνώσης αυτής.

Υπάρχουν δύο βασικές οδοί πρόσβασης στον νανοκόσμο: η μοριακή κατασκευή αφορά το χειρισμό μεμονωμένων ατόμων (δουλεύοντας από κάτω προς τα πάνω) και η υπερσμίκρυνση που παράγει ολοένα και μικρότερες συσκευές (δουλεύοντας από πάνω προς τα κάτω). Οι αλλαγές που επιφέρουμε στις μοριακές ιδιότητες ενός υλικού σε νανοκλίμακα μπορούν να ενισχύσουν εξαιρετικά τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες σε μεγάλη κλίμακα. Δεν είμαστε ακόμη σε θέση να κατανοήσουμε πλήρως όλες τις λεπτομέρειες που κρύβει το φαινόμενο αυτό. Η επόμενη πρόκληση είναι να κλιμακώσουμε τις μεθόδους νανοκατασκευής για μαζική παραγωγή από τη βιομηχανία. Επί του παρόντος, είναι απαραίτητη η ουσιαστική έρευνα για να εκμεταλλευτούμε τις πλήρεις δυνατότητες της νανοτεχνολογίας.

Μπορούμε να διακρίνουμε τον 'νανόκοσμο' σε τρεις κύριες κατηγορίες :

α) Νανοηλεκτρονική: Συνέχεια της ανάπτυξης της μικροηλεκτρονικής, ειδικά για ηλεκτρονικούς υπολογιστές, αλλά σε σημαντικότερα μικρή κλίμακα μεγέθους.

β) Νανοβιοτεχνολογία: Συνδυασμός μηχανικής σε νανοκλίμακα με βιολογία για το χειρισμό είτε έμβιων συστημάτων είτε την κατασκευή υλικών βιολογικής έμπνευσης σε μοριακό επίπεδο.

γ) Νανοϋλικά: Ο ακριβής έλεγχος της μορφολογίας ουσιών ή σωματιδίων σε διαστάσεις νανοκλίμακας, για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών. Όλοι αυτοί οι αλληλοεπικαλυπτόμενοι τομείς περιστοιχίζονται από τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση και το χειρισμό πάρα πολύ μικρών δομών, τα μικροσκόπια με ευκρίνεια νανοκλίμακας.

Η νανοτεχνολογία αφορά πράγματι πολλούς τομείς. Επιστήμονες υλικών, μηχανολόγοι, ηλεκτρολόγοι και ερευνητές της ιατρικής συνεργάζονται με βιολόγους, φυσικούς και χημικούς. Η έρευνα σε νανοκλίμακα ενοποιείται λόγω της ανάγκης ανταλλαγής γνώσεων για εργαλεία και τεχνικές, όπως και εμπειρογνωμοσύνης σχετικά

με τις ατομικές και μοριακές αλληλεπιδράσεις στο νέο αυτό επιστημονικό πεδίο. Νέες σημαντικές ιδέες και δυνατότητες, όπως η απεικόνιση και ο χειρισμός σε ατομικό επίπεδο, η self-assembly και οι σχέσεις βιολογικής δομής -λειτουργίας, μαζί με ολοένα και ισχυρότερους υπολογιστές, συγκλίνουν ταχύτατα από διαφορετικά πεδία έρευνας.

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια είναι ραγδαία. Τα πιο πρόσφατα νέα, μας έρχονται από τη Νέα Υόρκη και τα εργαστήρια της IBM. Μια νέα τεχνική της IBM Research για την ακριβή τοποθέτηση νανοσωλήνων άνθρακα πάνω σε πλάκες πυριτίου αποτελεί ένα ακόμα βήμα στο δρόμο για την ανάπτυξη κυκλωμάτων νέας γενιάς. Αν και οι επιστήμονες είχαν δημιουργήσει και παλαιότερα τρανζίστορ από νανοσωλήνες, μέχρι σήμερα παρέμενε δύσκολο να τοποθετηθούν με ακρίβεια πάνω σε ένα υπόστρωμα αυτοί οι μικροσκοπικοί κύλινδροι από άτομα άνθρακα.

Οι ηλεκτρονικοί μπορούσαν να χειριστούν αυτά τα μόρια ένα-ένα κάθε φορά, χρησιμοποιώντας συνήθως μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM). Αυτή τη φορά, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν ένα ειδικά σχεδιασμένο μόριο, του οποίου το ένα άκρο συνδέεται με το νανοσωλήνα και το άλλο στο υπόστρωμα, με μια πλάκα πυριτίου. Το αποτύπωμα του τελικού κυκλώματος είχε προηγουμένως δημιουργηθεί πάνω στο πυρίτιο με λωρίδες οξειδίου του αλουμινίου που αποτέθηκαν με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Η χαραγμένη πλάκα βυθίστηκε σε ένα διάλυμα νανοσωλήνων που είχαν ήδη αντιδράσει με το συνδετικό μόριο, και ο άνθρακας αυτόματα «κόλλησε» στο διάγραμμα του κυκλώματος. Νανοδοματίδια παλλαδίου προστέθηκαν στο τέλος για να σχηματίσουν το τελικό τρανζίστορ. Η τεχνική είναι πολλά υποσχόμενη, ωστόσο θα πρέπει να τελειοποιηθεί και να δοκιμαστεί πριν περάσει σε βιομηχανική χρήση στο απώτερο μέλλον: Από τις 49 πρώτες προσπάθειες, μόνο οι 29 έδωσαν λειτουργικά τρανζίστορ.

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

1.1. Μια συνοπτική ιστορία στην Νανοεπανάσταση

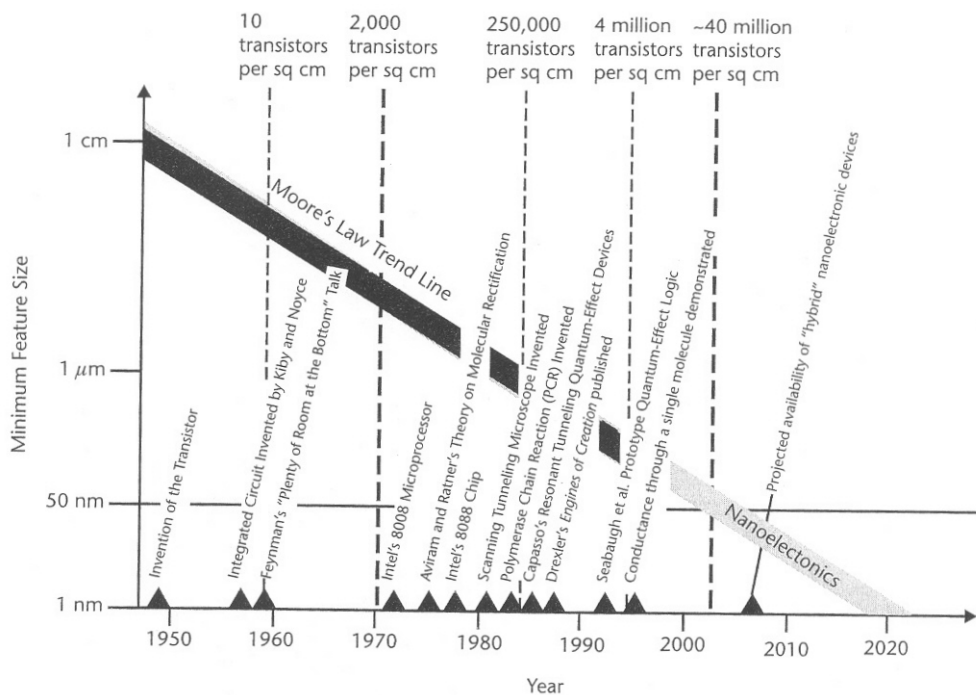
Στην αρχή του εικοστού πρώτου αιώνα, μπήκαμε στον νανόκοσμο. Αυτές τις μέρες, εάν προσπαθήσετε να τρέξετε μια απλή αναζήτηση στο διαδίκτυο με τη λέξη κλειδί "νάνο", χιλιάδες επί χιλιάδων αναφορών θα προκύψουν: νανοσωματίδια, νανοκαλώδια, νανοδομές, νανοςύνθετα υλικά, νανοηλεκτρονικά, νανοτεχνολογία κλπ. Ο κατάλογος θα μπορούσε να είναι ατελείωτος.

Πότε αυτή η επιστημονική νανοεπανάσταση συνέβη πραγματικά; Ίσως, ήταν στα μέσα της δεκαετίας του '80, όταν εφευρέθηκε η τεχνολογία scanning tunneling microscopy. Οι ειδικοί στην ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορούν έντονα να αντιτεθούν σε αυτό το γεγονός αξιώνοντας δεκαετίες εμπειρίας, στην παρατήρηση χαρακτηριστικών γνωρισμάτων με ανάλυση σχεδόν σε ατομικό επίπεδο και πιο πρόσφατων προόδων στη λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Δεν πρέπει να παραλείψουμε την molecular beam epitaxy, την επαναστατική τεχνολογία της δεκαετίας του '80, η οποία επιτρέπει την παραγωγή δομών σε στρώσεις με το πάχος κάθε στρώσης στη νανομετρική κλίμακα. Οι χημικοί κολλοειδών θα έλεγαν ότι στη δεκαετία του '60 και τη δεκαετία του '70, έφτιαζαν τα φιλμ Langmuir - Blodgett (LB) με εξαιρετικά υψηλή περιοδικότητα στη νανομετρική κλίμακα. Από αυτήν την άποψη, η νανοεπανάσταση προήλθε από τις εργασίες του Irving Langmuir και της Katherine Blodgett στη δεκαετία του '30, ή από πιο πρόσφατες εργασίες των Mann και Kuhn, Aviram και Ratner, και του Carter, οι οποίες εξέφραζαν ιδέες μοριακής ηλεκτρονικής στη δεκαετία του '70. Ποιος ο λόγος τέτοιων φανταστικών διαμαχών; Όλοι είχαν δίκιο. Δεν μπορούμε να φανταστούμε τη σύγχρονη νανοτεχνολογία χωρίς κάποια από τις προαναφερθείσες συνεισφορές. Το γεγονός είναι ότι είμαστε στο νανόκοσμο τώρα, και οι λέξεις με το πρόθεμα "νάνο" ξαφνικά έχουν γίνει καθημερινή πραγματικότητα. Ίσως δεν είναι τόσο σημαντικό το πώς συνέβη (δεδομένου ότι έχει ήδη περάσει στην ιστορία). Εντούτοις, πρέπει να συνειδητοποιήσουμε το λόγο για τον οποίο συνέβη.

Μια κατευθυντήρια δύναμη της νανοτεχνολογίας είναι η συνεχής πρόοδος στην μικροηλεκτρονική, αυξάνοντας το επίπεδο ολοκλήρωσης των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (IC), και μειώνοντας έτσι το μέγεθος των ενεργών στοιχείων στα ICs. Αυτό απεικονίζεται καλά στο νόμο του Moore στο σχήμα 1.1.

Ελέγχθηκε κατά τη διάρκεια των τελευταίων τεσσάρων δεκαετιών ότι το μέγεθος των ενεργών στοιχείων (π.χ., τρανζίστορ) μειώνεται με ένα παράγοντα 2 κάθε 18 μήνες.

Φυσικά, υπήρξαν μερικές αποκλίσεις από αυτόν τον νόμο, και το γράφημα στο σχήμα 1.1 απαιτεί κάποιου είδους error bars. Εντούτοις, η παχιά γραμμή ανάπτυξης, η οποία μπορεί να καλύψει τα περιθώρια λάθους, εξηγεί σαφώς την ανωτέρω συμπεριφορά. Τι υπάρχει πίσω από το νόμο Moore; Δεν είναι μόνο η φυσική, η μικροηλεκτρονική εφαρμοσμένη μηχανική και η τεχνολογία από μόνες τους και έχουν έναν αυθόρμητο χαρακτήρα ανάπτυξης. Ο νόμος του Moore είναι ένας νόμος της οικονομίας της ελεύθερης αγοράς, ο οποίος αντικατοπτρίζει την αυξανόμενη δημόσια ζήτηση στις μικροηλεκτρονικές συσκευές, και τον ανταγωνισμό μεταξύ των εταιρειών μικροηλεκτρονικής.



Σχήμα 1.1. Ο νόμος του Moore

Ας αφήσουμε τις οικονομικές πτυχές του νόμου Moore στους οικονομολόγους, και ας αρχίσουμε να συζητάμε για φυσική. Όπως μπορεί κάποιος να δει, το κρίσιμο σημείο του ενός μικρού ξεπεράστηκε στη δεκαετία του '90, που σημαίνει ότι τότε περάσαμε στην εποχή της νανοηλεκτρονικής. Η μέθοδος λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης είχε αρχίσει να υπερισχύει της συμβατικής UV φωτολιθογραφίας, η οποία δεν μπορεί να παρέχει ανάλυση καλύτερη του ενός μm. Έξυπνες τεχνολογικές προσεγγίσεις στην μικροηλεκτρονική, όπως τα VMOS, DMOS, και τα κατακόρυφου τύπου CMOS τρανζίστορ, επέτρεψαν επίσης τη δυνατότητα να ικανοποιηθεί η ζήτηση στη σταθερά αναπτυσσόμενη αγορά των προσωπικών υπολογιστών. Τι ακολουθεί; Μπορούμε να μικρύνουμε περισσότερο τις υπάρχουσες ηλεκτρονικές συσκευές, βασιζόμενοι κυρίως

στο φαινόμενο πεδίου στους ημιαγωγούς; Η απάντηση είναι όχι, λόγω των προφανών φυσικών περιορισμών της μικροηλεκτρονικής ημιαγωγών.

1.2 Φυσικοί περιορισμοί της παραδοσιακής ηλεκτρονικής ημιαγωγών

Η μείωση των διαστάσεων των συσκευών από ημιαγωγούς μπορεί να έχει τις ακόλουθες συνέπειες :

- Μειώνοντας το πάχος των στρωμάτων μόνωσης, αυξάνεται κατά συνέπεια το ηλεκτρικό πεδίο και η πιθανότητα φαινομένων σχετιζόμενων με το πεδίο, όπως τα φαινόμενα σήραγγας (tunnel) και διάσπασης χιονοστιβάδας.
- Διασπορά της οργανωμένης δομής στις ιδιότητες των υλικών.
- Κβαντικά φαινόμενα στα συστήματα χαμηλών διαστάσεων.
- Προβλήματα έκλυσης θερμότητας.
- Περιορισμός της υπολογιστικής ταχύτητας.

Ας τα αναλύσουμε ένα προς ένα. Το τυπικό πάχος της gate οξειδίου στα MOSFETs με αρκετά μικρά του μήκους καναλιού είναι περίπου 100 nm. Μια χαρακτηριστική τάση gate 5V θα δημιουργήσει ένα ηλεκτρικό πεδίο $5 \cdot 10^8$ V/m, που είναι μια αρκετά μεγάλη τάση, αλλά μικρότερη από το όριο διάσπασης χιονοστιβάδας. Οι συσκευές MOS υπό του μικρού πρέπει να έχουν ένα πολύ μικρότερο πάχος gate οξειδίου, σε ένα εύρος από 20 έως 30 nm. Εάν εφαρμοστεί η ίδια τάση πύλης, το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται σε ένα εύρος από $1,7 \cdot 10^9$ έως $2,5 \cdot 10^9$ V/m, το οποίο αυξάνει την πιθανότητα διάσπασης χιονοστιβάδας ή φαινόμενα σήραγγας (tunnel) μέσα από πολύ λεπτότερα τριγωνικά εμπόδια.

Θεωρήσαμε προηγουμένως ότι το υλικό των ημιαγωγών είναι ένα σχετικά ομοιογενές μέσο, το οποίο ισχύει για τις σχετικά μεγάλες συσκευές (περισσότερο από 1 μm στο μέγεθος). Ακόμα και μια απόκλιση 10% της συγκέντρωσης προσμίξεων στο υλικό δεν θα οδηγούσε σε σημαντικές αλλαγές στα χαρακτηριστικά των MOSFETs (π.χ., τάση κατωφλίου, ρεύμα διαύλου). Τι θα συμβεί εάν μειώσουμε το μέγεθος των στοιχείων; Πώς αυτό θα επηρεάσει τις ιδιότητες των υλικών ημιαγωγών, π.χ. τη συγκέντρωση προσμίξεων; Στην περίπτωση ενός τυπικού ημιαγωγού πυριτίου τύπου p (με πρόσμιξη βορίου) με συγκέντρωση πρόσμιξης $N_A = 10^{22} \text{ m}^{-3}$, η επιφάνεια συγκέντρωσης του βορίου θα είναι $N_{AS} = (N_A)^{2/3} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} = 500 \mu\text{m}^{-2}$. Για ένα τρανζίστορ MOS με

διάυλο $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, έχουμε 500 άτομα βορίου κάτω από την πύλη. Δεν είναι τόσο πολύ, αλλά αρκετό ώστε να θεωρηθεί το υλικό ως ένα ομογενές μέσο στερεάς κατάστασης. Εντούτοις, εάν μειώσουμε το μέγεθος του MOSFET σε $0,1\mu\text{m} \times 0,1\mu\text{m}$ έχουμε μόνο πέντε άτομα βορίου κάτω από την πύλη. Είναι στατιστικά κατανομημένα, έτσι ώστε ο αριθμός των ατόμων να είναι 6, 7 ή 3, 4. Επομένως, η τάση κατωφλίου αυτών των MOSFETs θα ποικίλει σημαντικά και μερικές από αυτές τις συσκευές μπορεί να μην λειτουργούν καθόλου. Τι θα κάνουμε; Η αύξηση της συγκέντρωσης προσμίξεων δεν είναι μια ιδανική λύση στο πρόβλημα, μόνο ένα προσωρινό μέτρο. Το πρόβλημα επανεμφανίζεται κατά τη διάρκεια περαιτέρω σμίκρυνσης. Επιπλέον, οι παρενέργειες της μείωσης του πλάτους που συνεπάγεται την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου, και την αύξηση έτσι της πιθανότητας φαινομένων σήραγγας (tunnel) ή διάσπασης χιονοστιβάδας στις επαφές p-n, πρέπει να ληφθούν υπόψη στα υλικά ημιαγωγών υψηλών προσμίξεων. Το συμπέρασμα είναι προφανές: MOSFETs με διαστάσεις μικρότερες των 100nm δεν είναι λειτουργικά.

Τα κβαντικά φαινόμενα αρχίζουν να επηρεάζουν τις ιδιότητες των υλικών όταν οι διαστάσεις είναι μικρότερες από 10 nm, το οποίο προς το παρόν δεν μας απασχολεί. Η ενεργειακή δομή των στερεών καταστάσεων χαμηλών διαστάσεων, π.χ., διδιάστατων (λεπτά φιλμ), μονοδιάστατων (κβαντικά καλώδια), και μηδενικής διάστασης (κβαντικές κηλίδες), αλλάζει δραματικά σε σύγκριση με αυτήν στα τριδιάστατα υλικά οργανωμένης δομής. Αφ' ετέρου, τα κβαντικά φαινόμενα μπορούν να έχουν μια μάλλον θετική επίδραση στην πρόοδο της μικροηλεκτρονικής στερεάς κατάστασης. Τα φαινόμενα του κβαντικού περιορισμού, όπως ο φραγμός Coulomb και το φαινόμενο σήραγγας με συντονισμό, έχουν τονώσει την ανάπτυξη των νέων κβαντικών ηλεκτρονικών συσκευών, οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν τα θεμέλια της μελλοντικής νανοηλεκτρονικής.

Η έκλυση θερμότητας είναι ένα άλλο πρόβλημα του super VLSI. Ακόμη και οι λογικές πύλες CMOS με τη λιγότερη κατανάλωση, που δεν διευθύνουν το ρεύμα και στις δύο λογικές καταστάσεις "1" και "0", απελευθερώνουν ισχύ περίπου 10^{-5} W ανά πύλη. Το super CMOS VLSI με ένα εύρος από 10^6 έως 10^7 τρανζίστορ πρέπει να κάνει απαγωγή ισχύος από 10W έως 100W. Παραδείγματος χάριν, ένας επεξεργαστής Pentium IV παράγει 80 W ισχύ και απαιτεί ένα αρκετά περίπλοκο σύστημα ψύξης. Οι επόμενες γενεές του VLSI πρέπει να αναπτυχθούν σε διατάξεις που καταναλώνουν λιγότερη ισχύ.

Η περαιτέρω αύξηση της υπολογιστικής ταχύτητας είναι ένα πολύ δύσκολο και σύνθετο πρόβλημα, το οποίο περιλαμβάνει τη χρήση νέων υλικών, νέων κβαντικών

ηλεκτρονικών διατάξεων, και νέων αρχών αρχιτεκτονικής των υπολογιστών. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι ημιαγωγοί III-V έχοντας υψηλές τιμές ευκινησίας των φορέων ηλεκτρικού φορτίου μπορούν να προσφέρουν πολύ υψηλότερη συχνότητα λειτουργίας από τις διατάξεις πυριτίου. Εντούτοις, παρά τα προφανή λειτουργικά πλεονεκτήματα των συσκευών ημιαγωγών III-V, το 95% της αγοράς μικροηλεκτρονικής είναι κατειλημμένο με τις πιο τεχνολογικά και οικονομικά αποδοτικές διατάξεις πυριτίου. Μια μετατόπιση προς υλικά ημιαγωγών III-V αναμένεται στο εγγύς μέλλον, όταν οι νέες κβαντικές διατάξεις, ιδιαίτερα οι διατάξεις φαινόμενου σήραγγας με συντονισμό (RTD), θα γίνουν πιο κοινές.

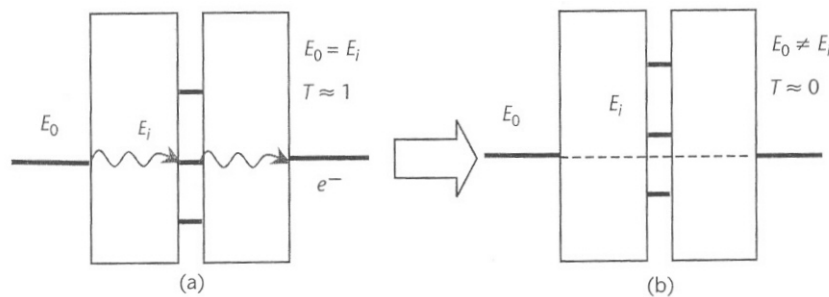
1.3 Κβαντικές συσκευές Νανοηλεκτρονικής και κβαντικός υπολογισμός

Οι φυσικοί περιορισμοί της μικροηλεκτρονικής ημιαγωγών που περιγράφηκαν προηγουμένως έγιναν προφανείς πολύ καιρό πριν. Μια από τις προτεινόμενες εναλλακτικές λύσεις ήταν η μοριακή ηλεκτρονική. Αυτό το θέμα άνθιζε στη δεκαετία του '80, όταν δημιουργήθηκαν αρκετά ερευνητικά εργαστήρια στις Ηνωμένες Πολιτείες, το Ηνωμένο Βασίλειο, τη Γερμανία, τη Γαλλία, την Ιαπωνία, και την πρώην ΕΣΣΔ και άρχισαν να δουλεύουν πάνω στην ανάπτυξη των μοριακών ηλεκτρονικών συσκευών. Πολλές ενδιαφέρουσες και συναρπαστικές ιδέες των λογικών συσκευών βασίστηκαν σε ένα μόριο ή μία ομάδα μορίων, και επαναστατικές νέες αρχές των μοριακών υπολογιστικών συστημάτων προτάθηκαν εκείνη την περίοδο. Αν και οι περισσότερες από αυτές τις ιδέες δεν έχουν εκπληρωθεί ακόμα, οι προσπάθειες δεν σπαταλήθηκαν. Η έρευνα στη μοριακή ηλεκτρονική και στα λεπτά οργανικά φιλμ ανάγκασε την τεχνολογία και τον εξοπλισμό να περάσει στη νανομετρική ζώνη. Η αρχιτεκτονική των κβαντικών υπολογιστικών συστημάτων έχει αναπτυχθεί θεωρητικά και έχει διαμορφωθεί με τις υπάρχουσες υπολογιστικές εγκαταστάσεις, με αποτέλεσμα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα και cellular automata να γίνουν διαθέσιμα στα μοντέρνα πακέτα λογισμικού. Η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής στερεάς κατάστασης έχει τονωθεί επίσης από την εναλλακτική έρευνα στα μοριακά συστήματα. Τελικά, η μοριακή ηλεκτρονική κινήθηκε προς τους αισθητήρες και τα βιοσυστήματα, ενώ η στερεάς κατάστασης ηλεκτρονική επικράτησε με διάφορες λαμπρές ιδέες των κβαντικών ηλεκτρονικών συσκευών. Αξίζει να αναφερθούν εδώ τρεις σημαντικές εξελίξεις:

- (1) Οι διατάξεις φαινόμενου σήραγγας με συντονισμό,
- (2) Οι διατάξεις μοναδιαίου ηλεκτρονίου, και

(3) Οι κβαντικές κηλίδες.

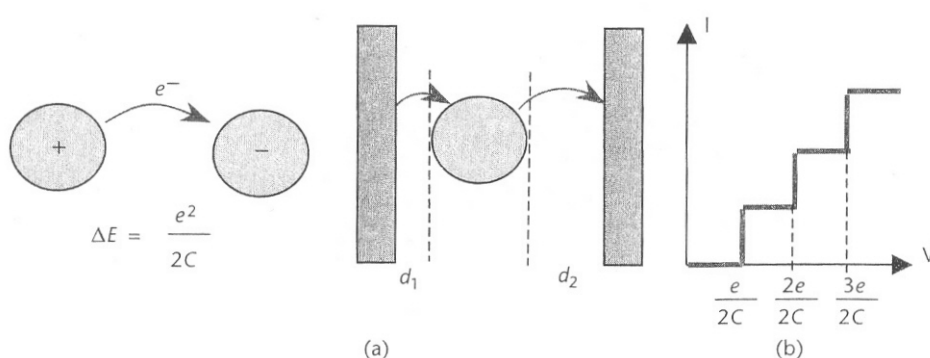
Τα RTDs είναι βασισμένα στο φαινόμενο σήραγγας (tunnel) μέσω ενός πολύπλοκου εμποδίου που έχει ενδιάμεσες καταστάσεις ηλεκτρονίων. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2, όταν το ενεργειακό επίπεδο ηλεκτρονίων στην πηγή ταιριάζει με ένα από τα ενδιάμεσα επίπεδα, η πιθανότητα tunneling αυξάνει δραματικά (θεωρητικά μέχρι το 1), ακόμα κι αν το συνολικό πάχος εμποδίων είναι μεγαλύτερο από την απόσταση tunneling. Όταν οι ενέργειες δεν ταιριάζουν, η πιθανότητα tunneling ηλεκτρονίων είναι πρακτικά ίση με μηδέν. Η πραγματοποίηση αυτής της ιδέας επιτεύχθηκε με ετεροδομές GaAs/AlGaAs που παρήχθησαν με επίταξη μοριακής δέσμης (MBE). Επέτρεψε την μείωση στο μέγεθος των RTD συσκευών στα 50 nm. Προς το παρόν, αυτές οι συσκευές είναι στην αγορά, και η επόμενη γενιά των super VLSI θα στηριχτεί πιθανότατα στα RTDs.



Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου σήραγγας με συντονισμό μέσα από το φράγμα, έχοντας ενδιάμεσες καταστάσεις ηλεκτρονίων σε (a) συνθήκες αντήχησης και (b) συνθήκες ενεργειακής ασυμβατότητας.

Η ιδέα των συσκευών μοναδιαίου ηλεκτρονίου προήλθε από την ανακάλυψη του φαινομένου του φραγμού Coulomb στην αρχή της δεκαετίας του '90 από τους K. Licharev και H. Grabert και M. Devoret. Η αρχή λειτουργίας των SEDs είναι πολύ απλή, και απεικονίζεται στο σχήμα 1.3. Η μεταφορά ενός μοναδιαίου ηλεκτρονίου μεταξύ δύο μορίων, που χωρίζονται από την απόσταση tunneling, θα δημιουργήσει ένα πιθανό εμπόδιο $\Delta E = \frac{e^2}{2C}$ (σχήμα 1.3), όπου $C = \epsilon r$ είναι η χωρητικότητα των σωματιδίων αναλογικά προς την ακτίνα τους. Εάν τα σωματίδια είναι σχετικά μεγάλα, αυτό το πιθανό εμπόδιο είναι πολύ λιγότερο από kT ακόμη και στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε τα άλλα ηλεκτρόνια να είναι σε θέση να κινηθούν σχεδόν ανενόχλητα μεταξύ αυτών των σωματιδίων, αγνοώντας το πιθανό εμπόδιο. Εντούτοις, η μείωση του

μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε μια διαφορετική κατάσταση, όταν το πιθανό εμπόδιο είναι συγκρίσιμο με ή ακόμα και μεγαλύτερο από το kT σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Σε αυτήν την περίπτωση, το πιθανό εμπόδιο που προκαλείται από τη μεταφορά ενός μόνο ηλεκτρονίου θα αποτρέψει την περαιτέρω μεταφορά του ηλεκτρονίου, και αυτή η επίδραση καλείται φραγμός Coulomb. Η πρώτη παρατήρηση του φραγμού Coulomb επιτεύχθηκε σε σωματίδια ινδίου 300nm στους 4.2°K. Επιπλέον ο φραγμός Coulomb μπορεί να παρατηρηθεί σε θερμοκρασία δωματίου σε πολύ μικρότερα σωματίδια, με μέγεθος εύρους από 3 έως 5 nm. Τέτοια παρατήρηση σε νανοσωματίδια 3nm CdS, σχηματισμένα μέσα σε φιλμ Langmir - Blodgett, αναφέρθηκε πρόσφατα.



Σχήμα 1.3 (a) Το φαινόμενο του φραγμού Coulomb και (b) Χαρακτηριστική (I-V) μορφής σκάλας σε τρανζίστορ μοναδιαίου ηλεκτρονίου

Σε συνθήκες φραγμού Coulomb, η μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μέσω ασύμμετρα περιβεβλημένων νανοσωματιδίων (οι διαχωρισμοί d_1 και d_2 πρέπει να είναι διαφορετικοί) εμφανίζοντας τη χαρακτηριστική I-V μορφής σκάλας όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3. Η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την πηγή στο νανοσωματίδιο, θα δημιουργήσει ένα πιθανό φράγμα της τάξης $\frac{e}{2C}$. Δεν θα υπάρξει ρεύμα μέχρι η εξωτερική τάση πόλωσης να ξεπεράσει αυτή την τιμή κατά $2C$. Οι επιτυχείς μεταβάσεις του ηλεκτρονίου θα επιτευχθούν σε τάσεις πόλωσης $\frac{2e}{2C}, \frac{3e}{2C}$, κτλ. Τέτοια συμπεριφορά έχει καταδειχθεί στις θερμοκρασίες δωματίου σε νανοδομές από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες. Συγχρόνως, μια εκτενής θεωρητική εργασία έχει οδηγήσει σε ποικίλες λογικές πύλες μοναδιαίου ηλεκτρονίου και μπορούν να αποτελέσουν τη στοιχειώδη βάση του super VLSI στο εγγύς μέλλον.

Μια άλλη πολύ ελκυστική ιδέα για τα μελλοντικά κβαντικά συστήματα υπολογισμού περιλαμβάνει τις κβαντικές κηλίδες (QD). Αυτές είναι τακτικά κατανομημένα νανοαντικείμενα (π.χ. νανοσυσσωματώματα, νανοησίδες, νανοσωματίδια, μακρομόρια), που χωρίζονται από νανομετρικές αποστάσεις προκειμένου να παρέχουν το μηχανισμό αναμετάδοσης της μεταφοράς φορτίου. Τα QDs θα αποτελέσουν αντικείμενο λεπτομερέστερης συζήτησης στα επόμενα κεφάλαια. Η σημαντικότερη ιδέα που αναφέρεται εδώ είναι ότι οι νέοι τύποι υπολογιστικών συστημάτων μπορούν να βασιστούν σε QDs (δηλ., νευρωνικά δίκτυα ή cellular automata), λειτουργώντας με τις αρχές του παράλληλου υπολογισμού. Το μέλλον της νανοηλεκτρονικής θεωρείται ότι βρίσκεται στα συστήματα QD, τα οποία συνδυάζουν στοιχεία σε νανομετρικές διαστάσεις με μικρή κατανάλωση ισχύος, υψηλή συχνότητα λειτουργίας και υψηλή αξιοπιστία. Μεγάλη πρόοδος μπορεί επίσης να αναμένεται στη μοριακή ηλεκτρονική, παρόλο που δεν αποτελεί αντικείμενο αυτής της μελέτης. Η ιδέα να έχουμε μόρια ως ενεργά στοιχεία σε υπολογιστικά συστήματα είναι ακόμα πάρα πολύ ελκυστική, και τα μοριακά QDs φαίνονται να είναι η πιο πολλά υποσχόμενη κατεύθυνση στους μοριακούς υπολογιστές. Η αρχιτεκτονική cellular automata μπορεί να είναι ικανή να λύσει το θεμελιώδες πρόβλημα της μοριακής ηλεκτρονικής διευθυνσιοδότησης των μεμονωμένων μορίων. Αντί της "καλωδίωσης" κάθε ενεργού μοριακού στοιχείου, είναι καλύτερα να τα οργανώσουμε σε δίκτυα με γρήγορες συνδέσεις μεταξύ των κοντινότερων γειτόνων και να παρέχουμε μόνο την είσοδο και την έξοδο στο μοριακό ιστό.

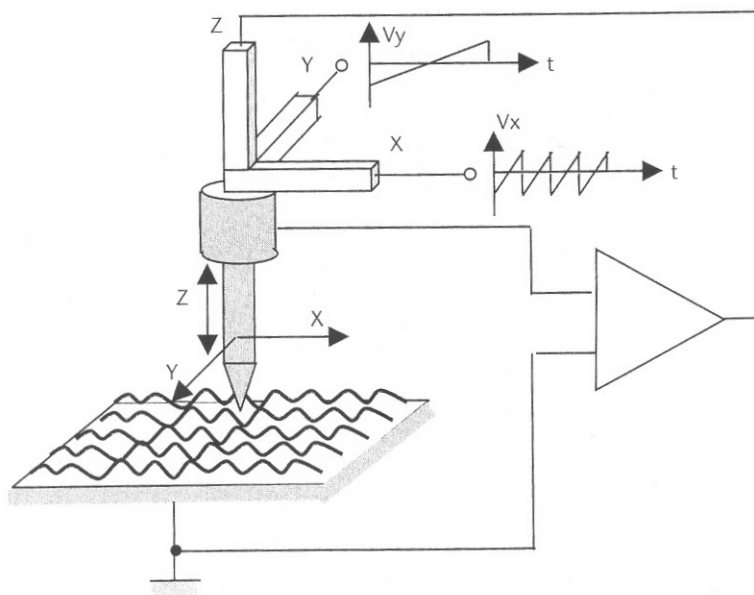
1.4 Επαναστατικές Νανοτεχνολογίες

Η τεράστια πρόοδος στην ηλεκτρονική στερεάς κατάστασης είναι βασισμένη σε αρκετές επαναστατικές τεχνολογίες: (1) επίταξη μοριακής δέσμης (MBE) και σχετικές μέθοδοι (2) νανομικροσκοπία σάρωσης και (3) λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Μπορεί να υπάρχουν πολύ περισσότερες, αλλά αυτές οι τρεις ενισχύουν κατά πολύ τη σμίκρυνση των ηλεκτρονικών συσκευών σε νανομετρική κλίμακα.

Η MBE, μια μέθοδος ακριβούς μετατόπισης σε υψηλό κενό διαφορετικών μειγμάτων, που ελέγχεται αυτόματα από διάφορες αναλυτικές τεχνικές, επιτρέπει τον σχηματισμό συστημάτων από επιστρώσεις, που αποτελούνται από μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς, με το πάχος σε ανάλυση νανομετρικών τμημάτων. Η πραγματοποίηση RDTs και λείζερ ημιαγωγών σε υπερπλέγματα GaAs/AlGaAs είναι πλέον βιομηχανική ρουτίνα. Τυπικές συστάδες QDs μπορούν επίσης να σχηματιστούν από την

αυτοσυσσώρευση λεπτών στρωμάτων InAs που επικάθονται στην επιφάνεια GaAs με την χρήση της MBE.

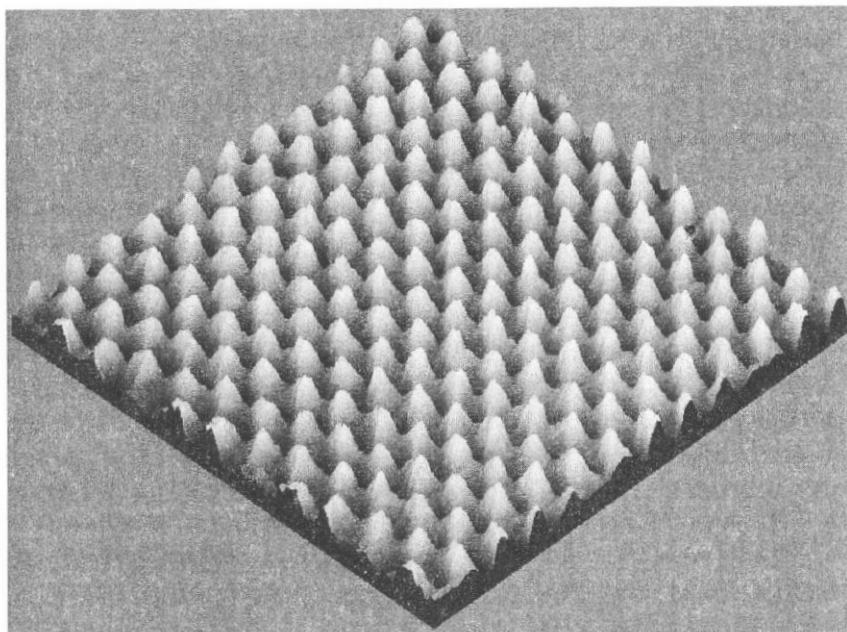
Ίσως, το πιο εντυπωσιακό επίτευγμα στη νανοτεχνολογία ήταν η εφεύρεση της μικροσκοπία σάρωσης σήραγγος (STM) το 1986, που ακολουθήθηκε από την εκρηκτική ανάπτυξη των σχετικών τεχνικών, όπως η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) και πολλών ακόμη διαφορετικών τεχνικών νανοσάρωσης στα επόμενα 10 έως 15 έτη. Το γεγονός ότι το βραβείο Νόμπελ για την εφεύρεση του STM δόθηκε στον Gerd Binnig και στο Heinrich Rohrer το 1986, μόνο 4 έτη μετά από την πρώτη δημοσίευση, δίνει έμφαση στην τεράστια σημασία αυτής της μεθόδου. Για πρώτη φορά στην ιστορία (χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη αρκετά περίπλοκες μεθόδους μικροσκοπίας σημειακής προβολής, εκπομπής πεδίου και εκπομπής ιόντων), οι επιστήμονες είχαν στα χέρια τους το όργανο που τους επέτρεπε να παρατηρούν χαρακτηριστικά γνωρίσματα στην ατομική και μοριακή κλίμακα με σχετική ευκολία. Θα λέγαμε ότι η νανοτεχνολογία ξεκίνησε από εκεί.



Σχήμα 1.4 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του STM

Η μεγαλοφυΐα και η απλότητα πάνε μαζί. Τίποτα δεν μπορεί να είναι απλούστερο από το STM, το οποίο είναι βασισμένο στην εκθετική εξάρτηση του ρεύματος tunneling με την απόσταση. Μια αιχμηρή ακίδα βολφραμίου προσαρμόζεται στον πιεζοκεραμικό μετατροπέα XYZ στο κύριο μέρος του οργάνου STM όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4. Η σάρωση της άκρης στο επίπεδο XY οργανώνεται από αντίστοιχες τάσεις σάρωσης που εφαρμόζονται στο μετατροπέα, ενώ το ρεύμα tunneling που μετριέται μεταξύ της άκρης

και του εξεταζόμενου αγώγιμου υποστρώματος παρέχει μια τάση ανατροφοδότησης στο τερματικό Z του κεραμικού μετατροπέα. Κρατώντας το ρεύμα tunneling σταθερό κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δείγματος στο XY επίπεδο, η καταγραφή της τάσης στο τερματικό Z θα αναπαράγει το προφίλ της επιφάνειας σε ατομική κλίμακα. Μια από τις κλασσικές εικόνες STM από την επιφάνεια υψηλά προσανατολισμένου πυρολυτικού γραφίτη (HOPG) παρουσιάζεται στο σχήμα 1.5.

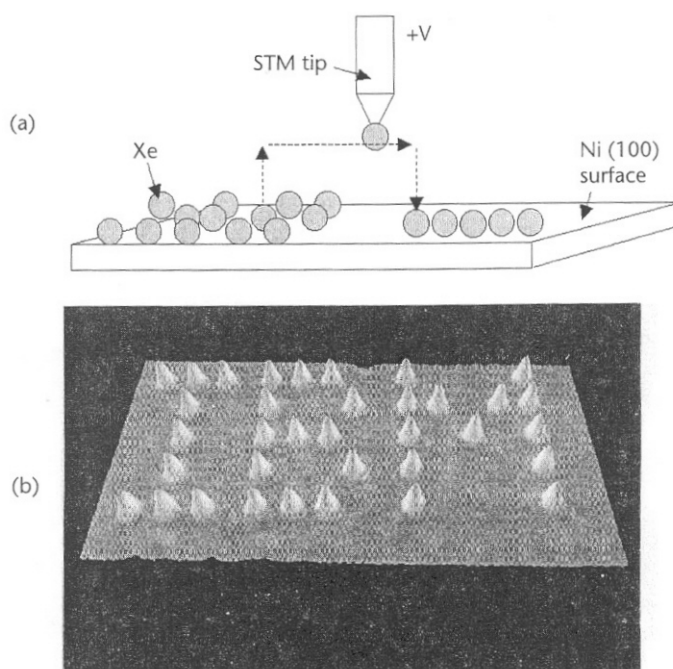


Σχήμα 1.5 Ψευδο-τριδιάστατη εικόνα του STM στην επιφάνεια του HOPG

Η ιδέα του STM είναι πραγματικά απλή. Για το λόγο αυτό αναπαρήχθη πολλές φορές και αναπτύχθηκε περαιτέρω από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες, εταιρείες και ακόμη και ιδιώτες. Στην πρώτη δεκαετία του '90, ένας ερευνητής από το Ινστιτούτο Φυσικής της Ακαδημίας Επιστημών της Ουκρανίας, κατασκεύασε το δικό του STM στο μετατροπέα, που αποτελείται από τρεις πιεζοκεραμικούς σωλήνες από μιας παλαιάς τεχνολογίας κεφαλή LP κολλημένους μεταξύ τους. Ήταν ένα πρόχειρο όργανο ευαίσθητο σε κάθε είδους εξωτερική επίδραση, αλλά ήταν σε θέση να παραγάγει τις ψευδο-τριδιάστατες εικόνες των επιφανειών μίκας, γραφίτη και άλλων υλικών, χρησιμοποιώντας έναν XY καταγραφέα.

Η μέθοδος scanning nanoprobe δεν είναι μόνο ένα αναλυτικό εργαλείο, αλλά επίσης και ένα νανοτεχνολογικό εργαλείο. Μία απλή νανολιθογραφία μπορεί να πραγματοποιηθεί ξύνοντας μαλακές οργανικές επιστρώσεις με μια ακίδα βολφραμίου

STM. Ένας άλλος τρόπος νανομοτίβου είναι η οξείδωση ανόδων λεπτών μεταλλικών φιλμ κάτω από την αιχμή. Εντούτοις, μια καταπληκτική εφαρμογή του STM είναι η δυνατότητα να κινεί τα τριγύρω άτομα. Το σχήμα 1.6 δείχνει σχηματικά πώς τα άτομα μπορούν να προσελκυστούν στην άκρη του STM με την εφαρμογή της κατάλληλης τάσης, να απομακρυνθούν, και έπειτα να τοποθετηθούν όπου απαιτείται. Μια πολύ εντυπωσιακή διαφήμιση της IBM έχει επιτευχθεί γράφοντας το λογότυπο της εταιρείας με άτομα Xe σε μια επιφάνεια (100) Ni χρησιμοποιώντας την παραπάνω τεχνική (σχήμα 1.6). Η άποψη ότι ο χειρισμός του STM είναι πάρα πολύ αργός για την κατασκευή νανοηλεκτρονικών στοιχείων άτομο με άτομο σε μεγάλους αριθμούς μπορεί να μην είναι σωστή. Αναφέρθηκε πρόσφατα η ανάπτυξη μιας μήτρας ακίδων STM που λειτουργούν ταυτόχρονα. Με τέτοια εργαλεία, η κατασκευή STM από νανοϋπολογιστές δεν φαίνεται να είναι στην σφαίρα της φαντασίας.



Σχήμα 1.6 (a) Σχηματική απεικόνιση διαχείρισης STM σε ατομικό επίπεδο και (b) το λογότυπο της IBM σε επιφάνεια Ni(100) με άτομα Xe, με τη χρήση STM

Τελικά, υπάρχει λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, η οποία προήλθε ως η λογική εξέλιξη της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίου (SEM). Το $\lambda/2$ όριο διάθλασης της συμβατικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους θα μπορούσε να παρέχει μια θεωρητική ανάλυση των 130 nm με την χρήση μιας φωτεινής πηγής υδραργύρου ($\lambda = 360 \text{ nm}$). Εντούτοις, μία πρακτική ανάλυση της τάξης 1 μm μπορεί να επιτευχθεί μόνο χάριν στις

δυσκολίες εστίασης της φωτεινής δέσμης. Η χρήση φωτεινών πηγών ακτίνων X μπορούν προφανώς να βελτιώσουν την ανάλυση αλλά τέτοια συστήματα είναι αρκετά περίπλοκα και δεν είναι ασφαλή σε καθημερινή αξιοποίηση. Το όριο διάθλασης μπορεί να ξεπεραστεί με την βοήθεια της οπτικής lithογραφίας κοντινού πεδίου. Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή ακόμα βασίζεται στην χρήση συμβατικών μεταλλικών / γυάλινων μασκών με νανοχαρακτηριστικά που πρέπει να παραχθούν από άλλα μέσα. Ακόμη η εφαρμογή τέτοιων μασκών πάσχει από τα σωματίδια σκόνης και άλλα ελαττώματα.

Η lithογραφία ηλεκτρονικής δέσμης δίνει μια πολύ καλύτερη λύση. Κατ' αρχάς, δεν υπάρχει σχεδόν κανένα όριο διάθλασης, δεδομένου ότι το μήκος κύματος των υψηλών ενεργειακά ηλεκτρονίων είναι απίστευτα μικρό (π.χ. ηλεκτρόνια χαρακτηριστικής ενέργειας των 10 keV έχουν $\lambda = 0,12$ nm). Στην πράξη, λαμβάνοντας υπόψη τα προβλήματα της εστίασης δέσμης ηλεκτρονίων, μια ανάλυση λίγων νανομέτρων είναι πλέον εφικτή. Δεύτερον, η lithογραφία ηλεκτρονικής δέσμης αποδίδει σε κενό, απαλλάσσοντας έτσι αυτήν την μέθοδο από σκόνη και άλλες μορφές μόλυνσης. Τέλος, η lithογραφία ηλεκτρονικής δέσμης μπορεί να μην απαιτήσει τις ενδιάμεσες μάσκες, μιας και το σχέδιο μπορεί να διαμορφωθεί απλά από το προγραμματισμένο scanning στο wafer πυριτίου με τη δέσμη ηλεκτρονίων.

1.5 Στερεά κατάσταση ενάντια σε μαλακή ύλη στις Νανοτεχνολογίες

Δεκαετίες εκτενούς έρευνας στη μοριακή ηλεκτρονική έχουν οδηγήσει σε αξιοσημείωτη πρόοδο στις χημικές μεθόδους νανοτεχνολογίας. Η τεχνολογία των λεπτών οργανικών φιλμ έχει βελτιωθεί στην τελειότητα. Επιπρόσθετα στην παραδοσιακή τεχνική Langmuir- Blodgett, νέες μέθοδοι χημικής και ηλεκτροστατικής αυτοάρμωσης εμφανίστηκαν. Η πρόοδος στα οργανικά κolloειδή και στην χημεία πολυμερών ήταν τεράστια. Χιλιάδες επί χιλιάδων νέες οργανικές ενώσεις υψηλής καθαρότητας συντέθηκαν. Οι ενώσεις έχουν πολύ ενδιαφέρουσες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, επιτρέποντάς τους να σχηματίσουν συμπλέγματα με άλλα μόρια, καθιστώντας τις κατά συνέπεια κατάλληλες για αυτοάρμωση και sensing για παράδειγμα. Το ίδιο πράγμα μπορεί να ειπωθεί για την χημεία πολυμερών, η οποία παράγει αυτήν την περίοδο και αγώγιμα και εκπέμποντα φως πολυμερή, και polyionic ενώσεις ικανές για την κατασκευή ηλεκτροστατικών σύνθετων πολυστρωματικών διατάξεων αυτοάρμωσης. Η χημεία κolloειδών πέτυχε την εμπορική παραγωγή διάφορων ανόργανων σωματιδίων κolloειδών διαφορετικής φύσης, όπως μέταλλα (Au, Pt, Ag, και Co), ημιαγωγούς (II-

VI, III-V, και IV υλικά), μονωτές (μίκια, TiO_2 , SiO_2 , και πολυμερή), και μαγνητικά υλικά Fe_2O_3 . Αυτά τα κolloειδή σωματίδια είναι καθαρά, σταθερά, ομοιόμορφα, και ακριβή στο μέγεθός τους, σε νανομετρική κλίμακα.

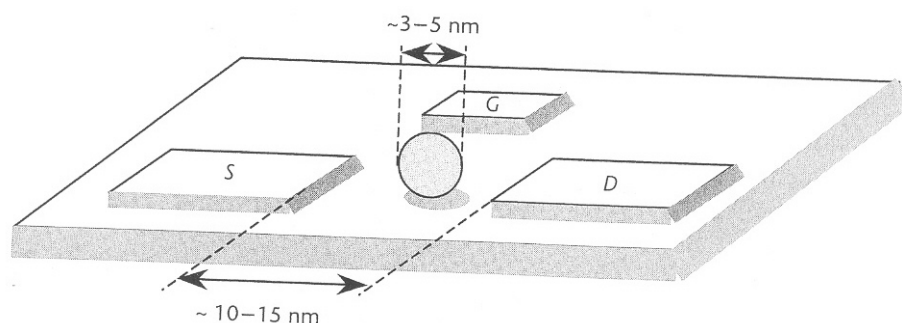
Η βιοχημεία είναι ένα ειδικό θέμα, λόγω της τεράστιας προόδου στη σύνθεση των βιοεξαρτημάτων, της πειραματικής μεθοδολογίας, της διαμόρφωσης και της κατανόησης των βιοδιαδικασιών. Ο εικοστός πρώτος αιώνας θα ήταν ένας αιώνας βιοτεχνολογίας, παρά νανοτεχνολογίας, εάν θα ήμαστε ικανοί να τις διαχωρίσουμε μεταξύ τους. Η μελλοντική νανοηλεκτρονική μπορεί επίσης να είναι βιοηλεκτρονική, μια βιομηχανική αναπαραγωγή της ισχυρότερης (αν και ευμετάβλητης) μηχανής επεξεργασίας δεδομένων και λήψης αποφάσεων - τον ανθρώπινο εγκέφαλο.

Από πολλές απόψεις, είναι πολύ βολικότερο να χρησιμοποιείς νανοστοιχεία που παράγονται με χημικές μεθόδους, παρά από πολύ περίπλοκες και ακριβές φυσικές μεθόδους όπως η MBE. Παραδείγματος χάριν οι συσκευές φαινομένου σήραγγας με συντονισμό ή τα λέιζερ ημιαγωγών μπορούν να παραχθούν από ηλεκτροστατική αυτοάρμωση, τεχνική που παρέχει ακρίβεια παρόμοια με την MBE, αλλά με πολύ χαμηλότερο κόστος. Οι παράμετροι αυτών των πολυστρωματικών διατάξεων μπορεί να μην είναι τόσο καλές όσο εκείνες που παράγονται με την MBE, αλλά ίσως να είναι επαρκείς για κάποιες εφαρμογές.

Το ίδιο ισχύει και στα QDs. Η χρήση της MBE για το σχηματισμό QDs δεν είναι πειστική. Οι νανοησίδες InAs που διαμορφώνονται σαν αποτέλεσμα της αυτοσυσσώρευσης ενός λεπτού στρώματος MBE InAs στην επιφάνεια GaAs δεν είναι τέλεια, με διασπορά μεγέθους στη νανομετρική κλίμακα και ανωμαλίες στην επίπεδη διάταξη. Συγχρόνως, η διασπορά μεγέθους των κolloειδών νανοσωματιδίων είναι κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερη, και τα σωματίδια κolloειδών μπορούν να διευθετηθούν κατά τρόπο εξαιρετικά κανονικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της χημικής αυτοάρμωσης. Μία νονοστρωματική διάταξη από χημικά (μέσω διαδρομής θειόλης) αυτοαρμζόμενα νανοσωματίδια χρυσού, έχοντας διαμορφώσει ένα σχεδόν τέλειο διδιάστατο πλέγμα που ακολουθεί μια κλειστή σειρά στοιβαξης, καταδεικνύει το πλεονέκτημα μιας χημικής προσέγγισης. Η περαιτέρω διαμόρφωση τέτοιων αυτοαρμζόμενων στρωμάτων είναι δυνατή είτε με ηλεκτρονική δέσμη είτε με λιθογραφία STM.

Η πρώτη πειραματική παρατήρηση του φραγμού Coulomb και των χαρακτηριστικών I-V μορφής σκάλας σε θερμοκρασία δωματίου έγινε με την STM σε νανοσωματίδια CdS διαμορφωμένα σε φιλμ λιπαρού οξέος LB. Πρακτικότερες συσκευές

μοναδιαίου ηλεκτρονίου μπορούν να πραγματοποιηθούν με μια απλή παγίδευση των σωματιδίων μετάλλου ή ημιαγωγού στις επίπεδες συνδέσεις σήραγγας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7 Σχηματική απεικόνιση ενός τρανζίστορ μοναδιαίου ηλεκτρονίου με νανοσωματίδια CdS παγιδευμένα μέσα σε έναν επίπεδο κόμβο.

Θα ήταν λανθασμένο να πούμε ότι οι τεχνολογίες οργανικού φιλμ θα επικρατήσουν αυτών της στερεάς κατάστασης. Αντ' αυτού θα συμπλήρωναν η μια την άλλη, συγκεντρώνοντας τα πλεονεκτήματα και των δύο. Σε όλες τις εφαρμογές που προαναφέρθηκαν, οι νανοδομές που παρήχθησαν με χημικά μέσα ενσωματώθηκαν με τα παραδοσιακά στοιχεία (π.χ. μεταλλικές επαφές, ενώσεις σήραγγας) που παρήχθησαν από συμβατικές τεχνολογίες στερεάς κατάστασης, όπως η απόθεση μετάλλων και η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Αυτό καταδεικνύει μια γενική τάση των χημικών και φυσικών μεθόδων να αλληλοσυμπληρώνονται. Έτσι τα μελλοντικά νανοηλεκτρονικά συστήματα θα κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας σύνθετες μεθόδους.

2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ / ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ

2.1 Αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ φτιαγμένα είτε από οργανικά είτε ανόργανα υλικά, αποτέλεσε αντικείμενο εκτενούς μελέτης για δεκαετίες και η γνώση συνοψίστηκε σε δημοσιεύσεις επιστημονικών εργασιών και βιβλία. Τα βασικά σημεία τόσο των θεωρητικών όσο και των πειραματικών πτυχών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των λεπτών φιλμ εξετάζονται εδώ, εστιάζοντας σε κβαντικά φαινόμενα στην αγωγιμότητα, όπως το φαινόμενο σήραγγας (tunnel) και οι διαδικασίες μοναδιαίου ηλεκτρονίου, που έχουν μεγάλες δυνατότητες στην ανάπτυξη των νανοηλεκτρονικών συσκευών.

2.2 Ορισμοί και πειραματικές μέθοδοι

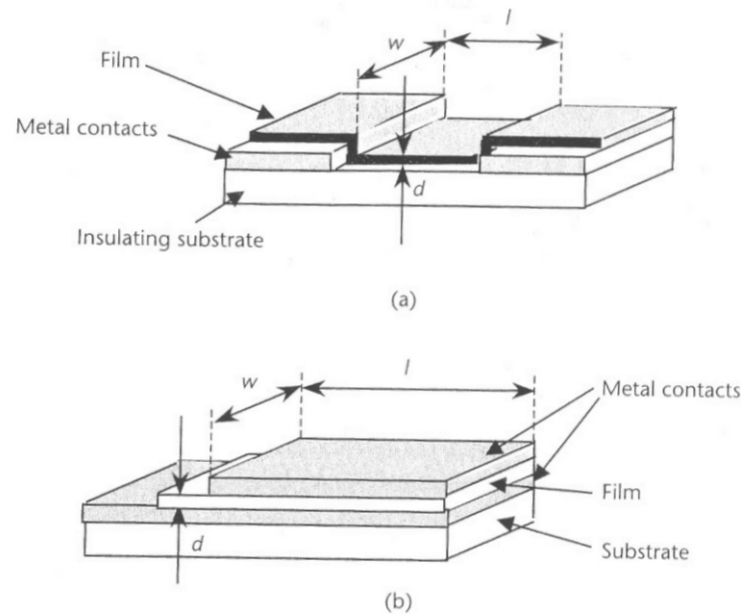
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ μπορεί να μελετηθεί (και θεωρητικά και πειραματικά) σε δύο πιθανές διατάξεις: (1) αγωγιμότητα στην επίπεδη επιφάνεια του φιλμ (π.χ., πλευρική ή επίπεδη αγωγιμότητα), και (2) αγωγιμότητα στην κάθετη κατεύθυνση της επιφάνειας του φιλμ (π.χ., κανονική αγωγιμότητα). Πειραματικά, αυτοί οι δύο τύποι αγωγιμότητας μπορούν να εξεταστούν στις επίπεδες και δομές σάντουιτς αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.

Και στις δύο περιπτώσεις, η αγωγιμότητα μπορεί να οριστεί ως:

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{V \cdot A} \quad (2.1)$$

όπου V είναι η τάση που εφαρμόζεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, που χωρίζονται από την απόσταση l , η οποία οδηγεί το ρεύμα I μέσω της διατομής A . Οι μονάδες για την αγωγιμότητα είναι $[\Omega^{-1}m^{-1}]$ ή $[Sm^{-1}]$. Στις επίπεδες δομές, το L είναι η ελάχιστη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, και $A = d \times w$ είναι το γινόμενο ενός φιλμ πάχους d επί του ηλεκτροδίου πλάτους w ενώ σε δομές σάντουιτς, $l = d$ και A είναι ο τομέας της επικάλυψης των κάτω με τα πάνω ηλεκτρόδια (σχήμα 2.1). Συνήθως στις επίπεδες δομές, το L είναι πολύ μεγαλύτερο και το A είναι πολύ μικρότερο από τις αντίστοιχες τιμές στις

δομές σάντουιτς. Έτσι παράγεται ένα πολύ μικρότερο μετρούμενο ρεύμα στις επίπεδες δομές, και ένα πολύ μεγαλύτερο ηλεκτρικό πεδίο στις δομές σάντουιτς. Πολύ συχνά, προκειμένου να αυξηθεί το ρεύμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οριζόντια interdigitated ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2.

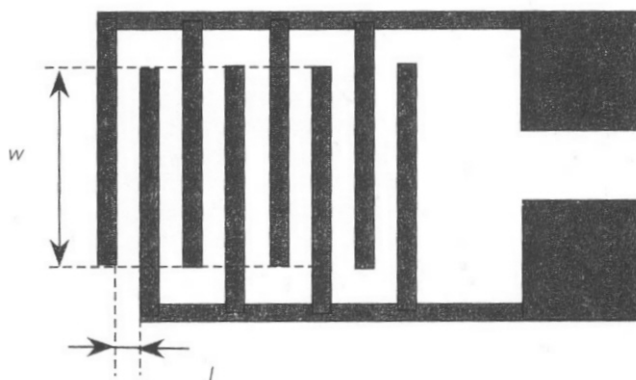


Σχήμα 2.1 Μετρήσεις αγωγιμότητας της δομής λεπτών φιλμ
(a) επίπεδη δομή (b) δομή σάντουιτς

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{(N-1)wd} \quad (2.2)$$

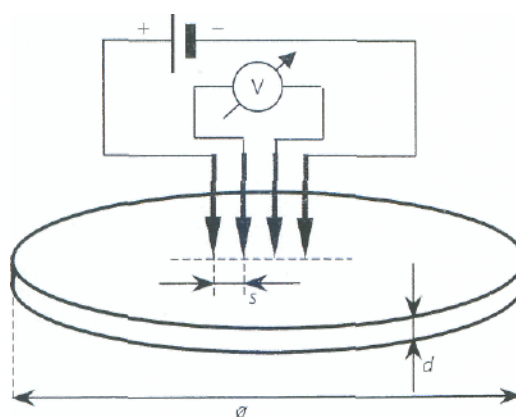
όπου N είναι ο αριθμός των κροσσών, l είναι ο διαχωρισμός μεταξύ των κροσσών, και w είναι η επικάλυψη των κροσσών. Τέτοια interdigitated ηλεκτρόδια μπορούν να παραχθούν με τη μέθοδο της φωτολιθογραφίας. Οι δομές με το διαχωρισμό l αρκετών δεκάδων μικρών είναι εμπορικά διαθέσιμες. Με τις τυπικές παραμέτρους των interdigitated ηλεκτροδίων που είναι διαθέσιμα στο εργαστήριο μας, $l=60 \mu\text{m}$, $w=3.5 \text{ mm}$, $N=16$, και το πάχος των φιλμ $d=100 \text{ nm}$, οι ελάχιστες τιμές της αγωγιμότητας σε εύρος από 10^{-9} έως $10^{-10} \text{ (S}^{-1}\text{m}^{-1}\text{)}$ μπορεί να μετρηθούν χρησιμοποιώντας τυπικό ηλεκτρομετρικό εξοπλισμό. Οι μετρήσεις λιγότερο αγώγιμων υλικών μπορεί να πάσχουν από το ρεύμα διαρροής επιφάνειας που προκαλείται συνήθως από την υγρασία στην ατμόσφαιρα. Η εκτέλεση μετρήσεων στο κενό ή στην ατμόσφαιρα των αδρανών αερίων

(π.χ., He, AR, ή N_2) μπορεί να μειώσει το όριο της μετρήσιμης αγωγιμότητας κατά δύο τάξεις μεγέθους.



Σχήμα 2.2 Interdigitated ηλεκτρόδια για μετρήσεις αγωγιμότητας στο επίπεδο

Η περαιτέρω βελτίωση της ευαισθησίας μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση του χάσματος μεταξύ των επίπεδων ηλεκτροδίων. Οι δομές με χάσματα υπό του μικρού μπορούν να γίνουν είτε με electron-beam είτε με SPM λιθογραφία. Στην τελευταία περίπτωση, το χάσμα μπορεί "να χαραχτεί" στο λεπτό φιλμ μαλακών μετάλλων (π.χ., Au, Al, ή Cu) με μια αιχμηρή ακίδα STM ή AFM.



Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση μετρήσεων τεσσάρων σημείων

Τεχνικά, η επιφανειακή αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ (ιδιαίτερα ανόργανων φιλμ) μετριέται πολύ εύκολα με τη μέθοδο four-point probe, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3. Το μικρό ρεύμα μεταξύ των άκρων των ηλεκτροδίων (1 και 4) οδηγείται από μία πηγή ρεύματος, ενώ η πτώση τάσης καταγράφεται μεταξύ των μεσαίων ηλεκτροδίων (2 και 3). Αυτό επιτρέπει την εξάλειψη της παρασιτικής αντίστασης των επαφών. Η

παράμετρος της αντίστασης των φύλλων (r_s) μπορεί να ληφθεί από αυτές τις μετρήσεις, υποθέτοντας ότι το πάχος των φιλμ είναι πολύ μικρότερο από τις πλευρικές διαστάσεις του:

$$r_s = \frac{V}{I} g \quad (2.3)$$

όπου το g είναι ο γεωμετρικός παράγοντας. Εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (s) είναι πολύ μικρότερη από τις πλευρικές διαστάσεις του δείγματος (π.χ., η διάμετρος του wafer (φ), έπειτα $g = \pi / \ln 2 = 4.54$. Δίνεται η εξάρτηση $g = (\varphi / s)$. Η τιμή του r_s μετριέται στις ασυνήθιστες μονάδες [Ω / \square] (ωm ανά τετράγωνο), και οι μονάδες μπορούν να είναι mm^2, cm^2, m^2 ή τετράγωνα οποιωνδήποτε άλλων διαστάσεων. Η ειδική αντίσταση (ρ) και η αγωγιμότητα (σ) των λεπτών φιλμ μπορούν επομένως να υπολογιστούν ως:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = r_s d \quad (2.4)$$

Η χρήση των δομών σάντουιτς είναι καταλληλότερη από αυτή των επίπεδων δομών για τις μετρήσεις υλικών μικρής αγωγιμότητας. Απλή σύγκριση από τους γεωμετρικούς παράγοντες $\frac{l}{A} = 10^{-2} m^{-1}$ στη (2.1) και $\frac{l}{(N-1)dw} = 10^{-4} m^{-1}$ στη (2.2)

που υπολογίζονται χρησιμοποιώντας φιλμ πάχους 100nm, την περιοχή ηλεκτροδίων σάντουιτς $A = 10mm^2$ και οι ανωτέρω διαστάσεις για τα ηλεκτρόδια, δείχνουν το σαφές πλεονέκτημα των δομών σάντουιτς. Εντούτοις, μετρήσεις της αγωγιμότητας λεπτών φιλμ (ιδιαίτερα, οργανικών λεπτών φιλμ) στις δομές σάντουιτς αντιμετωπίζουν ένα τυπικό πρόβλημα βραχυκυκλώματος. Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για την ύπαρξη βραχυκυκλωμάτων στις δομές σάντουιτς: (1) οι εγγενείς (αρχικές) ατέλειες στα λεπτά φιλμ, όπως pinholes στα Lb φιλμ, ή ρωγμές σε φιλμ sol-gel και ηλεκτρικής εναπόθεσης φιλμ (2) ατέλειες που προκαλούνται από την μετατόπιση των μεταλλικών ηλεκτροδίων, όπως "κάψιμο" των οργανικών φιλμ κατά τη διάρκεια θερμικής εξάτμισης και (3) μηχανική ή χημική ζημία του φιλμ, που προκαλείται είτε από τα metal spring contacts στο πάνω ηλεκτρόδιο, είτε με τη διάλυση του οργανικού φιλμ κατά τη διάρκεια της εφαρμογής των επάργυρων επαφών, αντίστοιχα. Οι τελευταίοι παράγοντες μπορούν να εξαιρεθούν εύκολα με τη χρησιμοποίηση διαχωρισμένων επαφών στα κάτω και πάνω

ηλεκτρόδια (σχήμα 2.1). Οι εναπομείναντες δύο παράγοντες οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλικών ινών κατά μήκος του φιλμ, οι οποίες προκαλούν βραχυκύκλωμα.

Η παρουσία ινών μπορεί να μειωθεί ουσιαστικά από μια "προσεκτική" εξάχνωση των μετάλλων. Κατ' αρχάς, τα μέταλλα με χαμηλά σημεία τήξης είναι προτιμητέα από αυτήν την άποψη. Προφανώς, ο χρυσός, με σημείο τήξης $1,064^{\circ}\text{C}$, είναι πιο επιβλαβής για τα οργανικά φιλμ από το αλουμίνιο (660°C) και το ίνδιο (156°C). Ακόμη, η εξάτμιση πρέπει να πραγματοποιηθεί σε αργό ρυθμό με ενδιάμεσες διακοπές ώστε να ψύχεται το δείγμα. Η ψύξη του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της εξάτμισης μετάλλων, που μπορεί να επιτευχθεί με μια βάση στήριξης του δείγματος που συνδέεται με μια παγίδα υγρού αζώτου ή με μια ψήκτρα Peltier μέσα σε ένα θάλαμο κενού αέρος, είναι άλλη μια λύση στο πρόβλημα. Όσο αφορά την ζημιά λόγω θερμοκρασίας η "ψυχρή μέθοδος" επιμετάλλωσης των μετάλλων ίσως είναι καλύτερη από τη θερμική εξάτμιση. Εντούτοις, τα μεταλλικά σωματίδια έχουν ακόμα αρκετά υψηλή κινητική ενέργεια ώστε να προκαλέσουν ζημιά στα λεπτά οργανικά φιλμ. Τα μεταλλικά σωματίδια μπορούν επίσης να δημιουργήσουν μια ηλεκτρική φόρτιση, και να γίνουν πιο διεισδυτικά στο sputtering plasma.

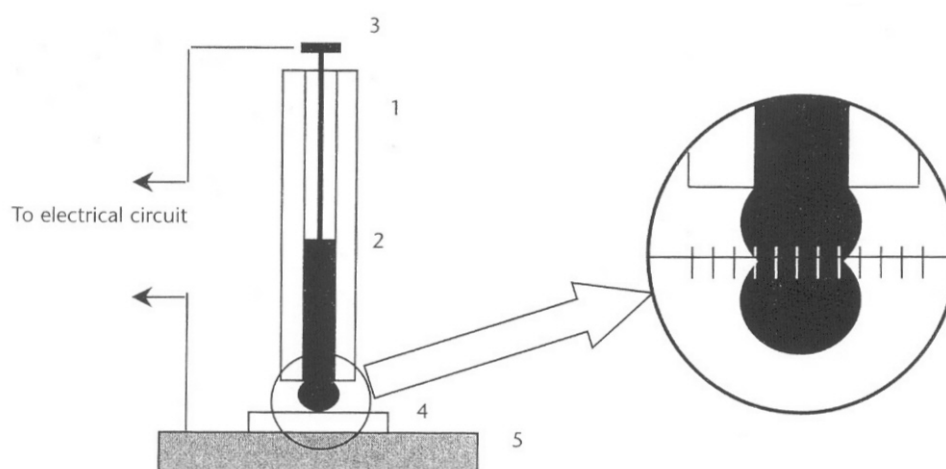
Η επίδραση των εγγενών ατελειών στα φιλμ μπορεί να μειωθεί διατηρώντας υψηλά πρότυπα στην τεχνολογία απόθεσης. Αυτό απαιτεί τη χρήση καθαρών δωματίων, τη χρήση καθαρισμένων και φιλτραρισμένων χημικών ουσιών για την απόθεση φιλμ, και τη βελτιστοποίηση των τεχνολογικών διαδικασιών των επεξεργασιών απόθεσης και ανόπτησης φιλμ (annealing). Στην περίπτωση των φιλμ Lb, η επιλογή των αμφίφυλων μορίων είναι κρίσιμη. Τα άκαμπτα φιλμ Lb των μορίων λιπαρού οξέος, που συνήθως περιέχουν έναν μεγάλο αριθμό pinholes και έχουν χαμηλό σημείο τήξης (80°C με 120°C), είναι πολύ δύσκολα αντικείμενα για ηλεκτρικές δοκιμές. Τα πολυμερή φιλμ, μην έχοντας pinholes, και έχοντας υψηλότερα σημεία τήξης, είναι καταλληλότερα για αυτόν το σκοπό.

Οι υπάρχουσες ίνες μετάλλων στις δομές σάντουιτς μπορούν να αφαιρεθούν εφαρμόζοντας μια μεγάλη τάση πόλωσης που υπερβαίνει το όριο κατάρρευσης. Μεγάλο ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσω των μεταλλικών ινών προκαλώντας την υπερθέρμανσή τους, και επομένως την οξείδωση ή την εξάτμισή τους. Μια σειρά διαδοχικών εφαρμογών υψηλής τάσης αυξάνει βαθμιαία την τάση κατάρρευσης, ως αποτέλεσμα του "καψίματος" των μεταλλικών ινών. Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε σε πολλά πειράματα σε λεπτά οργανικά φιλμ, συμπεριλαμβανομένης της κλασικής εργασίας των

Mann και Kunn στο φαινόμενο σήραγγας (tunnel) μέσω των μονοστρώματικών λιπαρών οξέων του Langmuir.

Μια ριζική λύση στο πρόβλημα βραχυκυκλώματος στις δομές σάντουιτς είναι η χρήση είτε ηλεκτρολύτη, είτε υγρών μεταλλικών επαφών στις κορυφές. Η επαφή ηλεκτρολυτών χρησιμοποιήθηκε ευρέως για τη μελέτη των ανόργανων ημιαγωγών. Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των οργανικών λεπτών φιλμ. Εντούτοις, το εύρος των εφαρμοζόμενων τάσεων είναι περιορισμένο λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Στη περίπτωση των λεπτών φιλμ, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε τη διείσδυση του ηλεκτρολύτη μέσω των ατελειών του φιλμ, προκαλώντας έτσι βραχυκύκλωμα.

Τα πάνω ηλεκτρόδια φτιαγμένα από ρευστά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος ή το εύτηκτο In/GA, είναι πιο ελπιδοφόρα. Πραγματικά, η τεχνική mercury probe υιοθετήθηκε ευρέως στη μικροηλεκτρονική για τη δοκιμή των κατατεθειμένων στρωμάτων σε satellite silicon wafers κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των ICs. Η χρήση των ηλεκτροδίων υδραργύρου για τη μελέτη του φαινομένου σήραγγας (tunnel) μέσω μονοστρώματικών alkanethiols αναφέρθηκε πρόσφατα.



Σχήμα 2.4 Σχηματικό διάγραμμα της επαφής Hg (1) τριχοειδής σωλήνας με (2) υδράργυρο, (3) μεταλλική ακίδα, (4) δείγμα, (5) μεταλλική πλάκα. Η μεγέθυνση δείχνει μια μικροσκοπική άποψη της επαφής

Μια χαρακτηριστική κατασκευή επαφής Hg, που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4, περιλαμβάνει (1) έναν τριχοειδή σωλήνα γεμάτο με (2) υδράργυρο και (3) μια μεταλλική ράβδο που χρησιμεύει ως ηλεκτρική επαφή στον υδράργυρο. Η θέση της επαφής είναι ρυθμιζόμενη, και θα μπορούσε να έρθει σε επαφή με (4) το δείγμα που είναι στερεωμένο πάνω (5) στην μεταλλική πλάκα. Ένα μικροσκόπιο τοποθετείται οριζόντια, με σκοπό την

παρατήρηση της γραμμής επαφής μεταξύ μιας σταγόνας υδραργύρου και του δείγματος. Η μεγέθυνση στο σχήμα 2.4 παρουσιάζει την επαφή μεταξύ μιας σταγόνας υδραργύρου και την αντανάκλασή της από την επιφάνεια του δείγματος. Η περιοχή του ηλεκτροδίου υδραργύρου μπορεί έτσι να υπολογιστεί μετρώντας την διάμετρο της επαφής. Το κύριο πλεονέκτημα της επαφής Hg είναι το γεγονός ότι είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί της εξάτμισης των μεταλλικών επαφών. Αυτό ισχύει για την πλειοψηφία των ανόργανων υλικών, αλλά όχι πάντα για τα οργανικά φιλμ. Οι προηγούμενες προσπάθειες να χρησιμοποιηθεί η επαφή Hg για το Lb και τα οργανικά φιλμ δεν ήταν επιτυχείς, λόγω της πολύ μικρής προσκόλλησης σε αυτά τα στρώματα. Και το Lb και τα φιλμ μπορούν να καταστραφούν τελείως από την επαφή τους με τον υδράργυρο, ο οποίος έχει πολύ υψηλή surface tension 485 mN/m σε θερμοκρασία δωματίου. Η σταγόνα υδραργύρου έχει καλυφθεί από ένα μονοστρωματικό αμφίφυλο υλικό, αφήνοντας μια τρύπα στο κάτω μέρος του φιλμ. Σε αντίθεση, τα πολυμερή φιλμ, και συγκεκριμένα τα ηλεκτροστατικά αυτοαρμοζόμενα polyelectrolyte φιλμ, έχουν πολύ ισχυρότερη προσκόλληση και στο υπόστρωμα και μεταξύ των polyelectrolyte στρώσεων, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Συγχρόνως, τα πολυμερή φιλμ παρέχουν ακρίβεια πάχους συγκρίσιμη με τα φιλμ Lb. Αυτά τα φιλμ δεν μπορούν να καταστραφούν από την επαφή τους με τον υδράργυρο. Τα πειράματά μας δεν παρουσιάζουν καμία οπτική αλλαγή στην επιφάνεια πολυμερών φιλμ μετά από την εφαρμογή της επαφής Hg.

Ένα σχετικό μειονέκτημα μιας επαφής Hg είναι το περιορισμένο εύρος θερμοκρασίας του για τις μετρήσεις αγωγιμότητας. Το εύρος μεταξύ του σημείου τήξης του υδραργύρου 38°C και του σημείου βρασμού του 356° C δεν είναι τόσο μικρό. Εντούτοις, η θέρμανση του υδραργύρου είναι μια πολύ επικίνδυνη διαδικασία, η οποία απελευθερώνει τοξικούς ατμούς υδραργύρου, έτσι συνιστάται να γίνονται οι μετρήσεις του εύρους θερμοκρασίας σε θάλαμο κενού αέρος. Επιπλέον, η μέγιστη θερμοκρασία περιορίζεται από τις χαρακτηριστικές μεταβάσεις φάσης στα οργανικά λεπτά φιλμ.

2.3 Αγωγιμότητα των νανοκρυσταλλικών υλικών

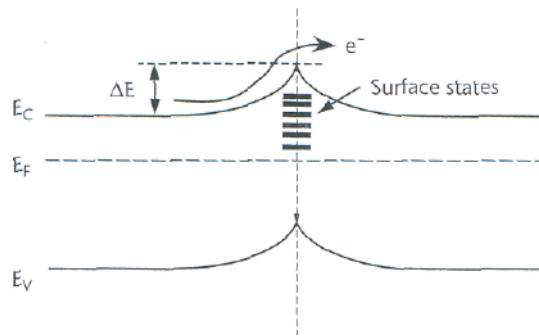
Η πλειοψηφία των υλικών που προετοιμάζονται με χημικές διαδικασίες είναι πολυκρυσταλλικά. Το μέγεθος των κρυστάλλων, το οποίο μπορεί να ποικίλει σε ένα ευρύ φάσμα από δεκάδες μικρόμετρα έως νανόμετρα, είναι κρίσιμο για την αγωγιμότητα των υλικών. Ακόμη και πολύ αγώγιμα υλικά (σε μονοκρυσταλλική μορφή) πάσχουν από

μερικούς σοβαρούς περιορισμούς αγωγιμότητας, που οφείλονται στην επίδραση των ορίων μεταξύ των κρυστάλλων. Αυτοί οι περιορισμοί δεν είναι τόσο κρίσιμοι για τα πολυκρυσταλλικά μέταλλα λόγω των μεγάλων τους συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων, αλλά είναι ιδιαίτερα σημαντικοί για τους ημιαγωγούς. Μια μεγάλη συγκέντρωση επιφάνειας, που προκαλείται από το κακό ταίριασμα του δικτυωτού πλέγματος στα ενδοκρυσταλλικά όρια (intercrystallite), οδηγεί στο σχηματισμό πιθανών εμποδίων μεταξύ των κρυστάλλων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5.

Τα ηλεκτρόνια σε μια ζώνη αγωγιμότητας απαιτούν πρόσθετη ενέργεια για να υπερνικήσουν τα ενδοκρυσταλλικά εμπόδια. Αυτό οδηγεί στη μείωση της αγωγιμότητας, λόγω της επιπρόσθετης ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE) στον τύπο για την αγωγιμότητα:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g + \Delta E}{2kT}\right) \quad (2.5)$$

Η αξία αυτής της πρόσθετης ενέργειας ενεργοποίησης απεικονίζει το μηχανισμό σκέδαση ηλεκτρονίων - οπών, ο οποίος μπορεί να περιλάβει θερμικά ενεργοποιημένο hopping, τις διαδικασίες με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου όπως ο μηχανισμός Pool - Frenkel, και το tunneling. Πολύ συχνά, αυτοί οι μηχανισμοί συνυπάρχουν, έτσι ώστε η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας για το ίδιο υλικό μπορεί να διαφέρει, ανάλογα με το ηλεκτρικό πεδίο, τη θερμοκρασία, ή τη συγκέντρωση προσμίξεων.



Σχήμα 2.5 Ο σχηματισμός πιθανών φραγμών σε ενδοκρυσταλλικά όρια κόκκων

Ένα κλασικό, καλά μελετημένο αντικείμενο, που επεξηγεί την επίδραση των φυσικών ορίων στην αγωγιμότητα, είναι τα sol-gel φιλμ TiO_2 . Τυπικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα της αγωγιμότητας νανοκρυσταλλικών φιλμ TiO_2 που υποβάλλονται σε επεξεργασία με το sol-gel/spin coating route παρουσιάζονται στα σχήματα 2.6 και 2.7.

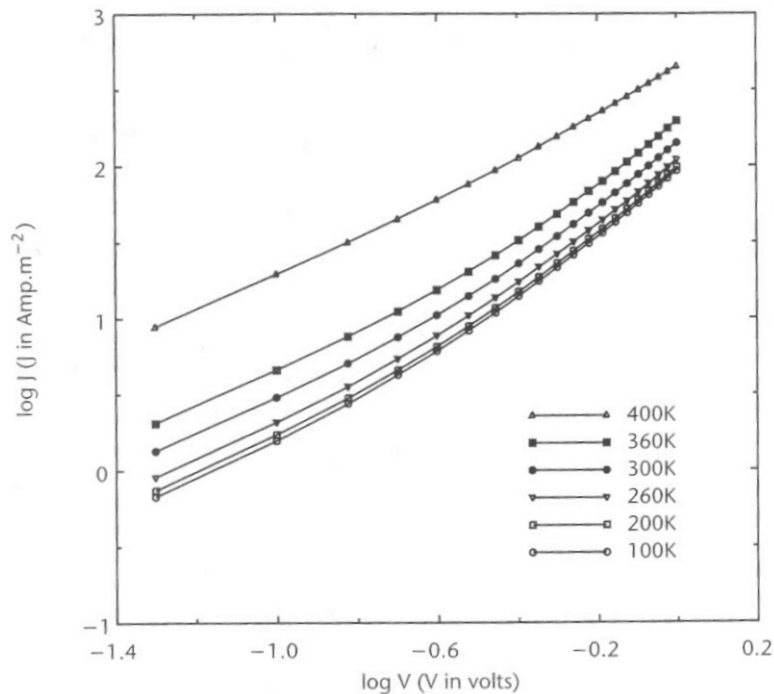
Τα χαρακτηριστικά I-V των ITO/ TiO_2 /Al δομών σάντουιτς που μετριοούνται σε εύρος θερμοκρασίας από 100K έως 400K, και φαίνονται στο σχήμα 2.6 σε μια διπλή

λογαριθμική κλίμακα, παρουσιάζουν αλλαγές στο μηχανισμό αγωγιμότητας. Μετασχηματίζεται από ωμική συμπεριφορά σε χαμηλές τάσεις σε μηχανισμό space-charge limited (SPL) $J \approx V^m$, με το m να κυμαίνεται από 1.6 έως 2.16 στις υψηλότερες τάσεις. Οι χαρακτηριστικές γραφικές παραστάσεις του $\log(\sigma(1/T))$, φαίνονται στο σχήμα 2.7 τόσο στις ωμικές όσο και στις SPL περιοχές, φαίνεται η αύξηση στην ενέργεια ενεργοποίησης στις υψηλές θερμοκρασίες. Η βαθμιαία αύξηση στην αγωγιμότητα σε $T < 220\text{K}$ συνδέεται γενικά με το variable-range hopping (VRH) μηχανισμό αγωγιμότητας, που περιγράφεται από τη σχέση

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (2.6)$$

όπου σ_0 είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας, και το T_0 είναι ένας χαρακτηριστικός συντελεστής θερμοκρασίας, που και τα δύο εξαρτώνται από την πυκνότητα των τοπικών συγκεντρώσεων στο επίπεδο Fermi $N(E_F)$:

$$\sigma_0 = \frac{3e^2\nu}{(8\pi k)^{1/2}} \left(\frac{N(E_F)}{akT}\right)^{1/2} \quad \text{και} \quad T_0 = \frac{18a^3}{kN(E_F)} \quad (2.7)$$

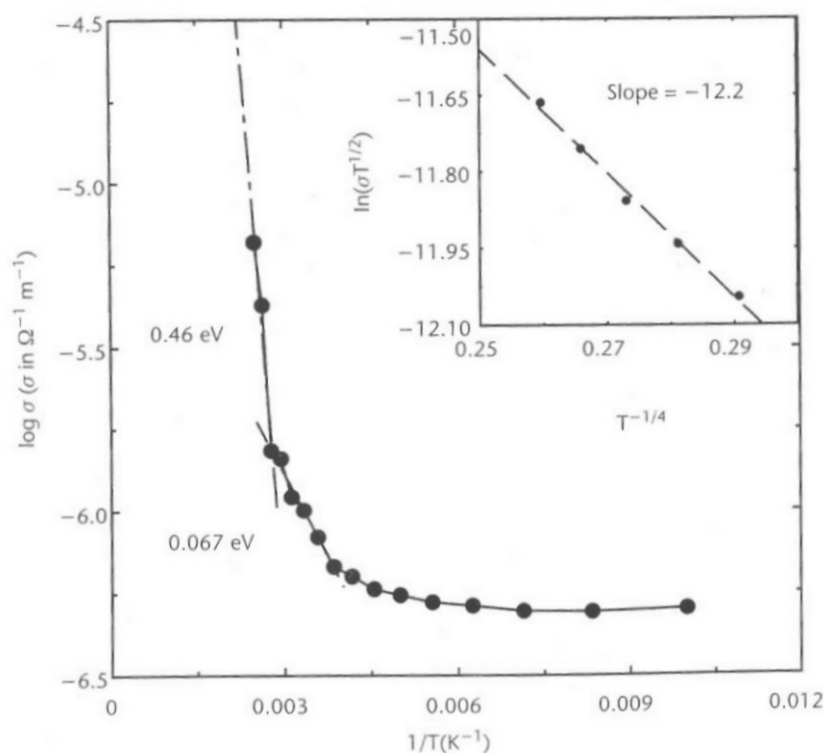


Σχήμα 2.6 Η συνάρτηση $\log(Q) - \log(V)$ για την δομή $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ μετρούμενη σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε κλίμακα από (100 – 400) K

Εδώ το ν είναι η συχνότητα φωτονίων σε θερμοκρασία Debye, και το a είναι το αντίστροφο μήκος απόσβεσης της κυματοσυνάρτησης των τοπικών συγκεντρώσεων κοντά στο επίπεδο Fermi. Η μεγέθυνση στο σχήμα 2.7 παρουσιάζει τη γραμμική εξάρτηση του $\log(\sigma T^{1/2})$ σε $T^{-1/4}$ θερμοκρασίες κάτω των 220K. Αυτή η παρατήρηση είναι σύμφωνη με (2.6) και αποδεικνύει ότι ο μηχανισμός VRH είναι επικρατέστερος στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης 0,067 eV και 0,46 eV σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 220\text{K}$) θεωρούνται οι ενέργειες ιονισμού των ρηχών και βαθιών επιπέδων δοτών κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα. Παρόμοιες τιμές ενεργειών ενεργοποίησης αναφέρονται για τους πιεσμένους σβόλους του anatase TiO_2 που σκλήρυναν με πυράκτωση παρουσία υδρογόνου στους 400°C , και συνδέθηκαν με κενά οξυγόνου.

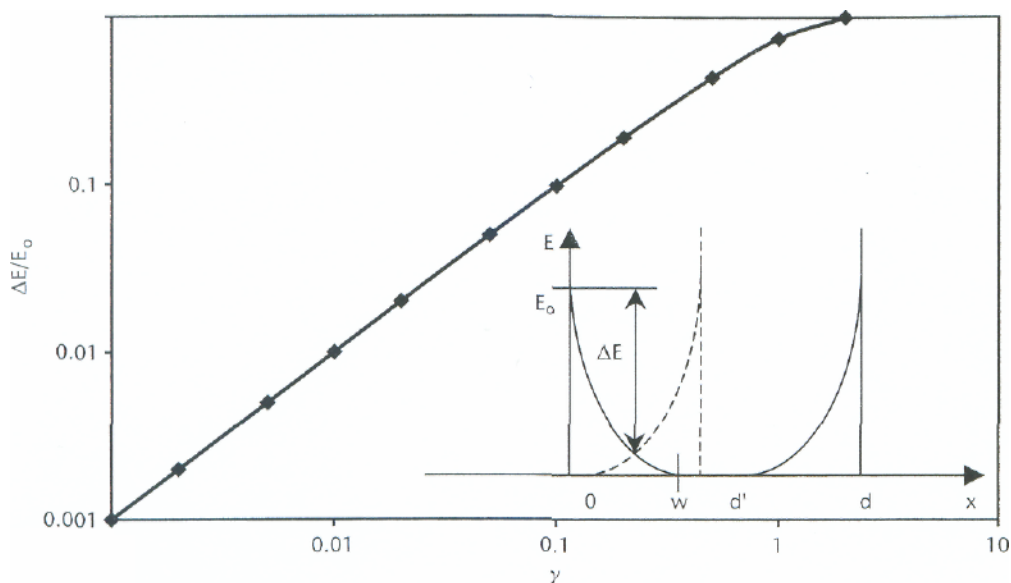
Σε εφαρμοζόμενες τάσεις υψηλότερες από 1.8V, όταν πραγματοποιείται η αγωγιμότητα SCL, δύο τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης 0,047 eV και 0.3 eV λαμβάνονται για το υψηλό εύρος θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.7 Η συνάρτηση του $\log(a) - 1/T$ για την ωμική περιοχή. Η μεγέθυνση δείχνει μέρος της συνάρτησης σχεδιασμένη σε $\ln(aT^{1/2})r^{1/4}$

Η εξήγηση του σχηματισμού των ρηχών παγίδων στο υλικό TiO_2 βρίσκεται στη νανοκρυσταλλική του φύση. Η μεγάλη πυκνότητα της επιφανειακής συγκέντρωσης βρίσκεται στα φυσικά όρια του υλικού TiO_2 προκαλώντας τον σχηματισμό πιθανών εμποδίων, όπως φαίνεται στην μεγέθυνση του σχήματος 2.8. Εάν το φυσικό μέγεθος (d) είναι μεγαλύτερο από το διπλάσιο του πλάτους ($2w$), τότε το ύψος εμποδίων διατηρεί την αρχική του τιμή E_0 . Εντούτοις, εάν το φυσικό μέγεθος είναι μικρότερο από $2w$, τα πιθανά εμπόδια επικαλύπτονται, και το εμπόδιο που προκύπτει μειώνεται σε ΔE όπως φαίνεται στην μεγέθυνση του σχήματος 2.8.

Στην περίπτωση μιας περαιτέρω μείωσης του d , τα πιθανά εμπόδια μπορούν να εμφανιστούν ως μικρές διακυμάνσεις στην άκρη των ζωνών αγωγιμότητας (σθένος), και μπορούν να εξαφανιστούν εντελώς όταν το $d \ll 2w$. Αυτές οι ενεργειακές διακυμάνσεις μπορούν να υπολογιστούν ως $\Delta E = E_0 \left(\gamma - \frac{\gamma^2}{4} \right)$, όπου $\gamma = \frac{d}{w}$



Σχήμα 2.8 Συνάρτηση του ύψους σχετικού φραγμού σε πολύ μικρά πολυκρυσταλλικά υλικά. Η μεγέθυνση απεικονίζει την διαδικασία της μείωσης του φραγμού.

Τα αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης φαίνονται στο σχήμα 2.8. Θεωρώντας αρχικό φράγμα τιμής $E_0 = 0.5eV$ και συγκέντρωση πρόσμιξης δοτών σε φιλμ TiO_2 $N_D = 10^{24} m^{-3}$ το πλάτος κένωσης μπορεί να υπολογιστεί ως : $w = L_D \sqrt{2\beta E_0}$,

όπου $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\beta e N_D}}$ το μήκος Debye και $\beta = \frac{e}{kT}$

Από τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτει $L_D \approx 8nm$ και $w = 50nm$. Από τα αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης (σχήμα 2.8) κάποιος μπορεί να συμπεράνει ότι για το φυσικό μέγεθος των 5nm το ύψος του εμποδίου θα μειωθεί στα 0,05 eV, το οποίο είναι πολύ κοντά στις πειραματικές μετρήσεις των 0,047 eV για την ενέργεια ενεργοποίησης.

2.4 Οργανικοί ημιαγωγοί

Οι οργανικοί ημιαγωγοί μπορούν να οριστούν ως μοριακοί κρύσταλλοι που αποτελούνται από μόρια με ένα καλά ανεπτυγμένο π-electron σύστημα. Τα χαρακτηριστικά υλικά που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (π.χ., ναφθαλίνη, ανθρακένιο, τετρακένιο, πεντακένιο), πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες, και πολλά άλλα. Η επικάλυψη των π-electrons των γειτονικών μορίων δεν είναι αρκετά ισχυρή, με συνέπεια το ενεργειακό φάσμα ηλεκτρονίων του υλικού να είναι παρόμοιο με τα φάσματα των μεμονωμένων μορίων και για αυτό δεν διαμορφώνει ζώνες. Για να κυριολεκτήσουμε, η θεωρία ζωνών δεν ισχύει για τους μοριακούς κρυστάλλους έτσι ώστε οι τυποποιημένοι όροι της φυσικής στερεάς κατάστασης, όπως η ζώνη αγωγιμότητας, η ζώνη σθένους και το διάκενο ζώνης, πρέπει να χρησιμοποιηθούν πολύ προσεκτικά για την ερμηνεία των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των οργανικών υλικών. Παραδείγματος χάριν, το σθένος και οι ζώνες αγωγιμότητας περιέχουν ορισμένα επίπεδα ηλεκτρονίων, που αντιστοιχούν στις τροχιακές δεσμεύσεις (π) και αποδεσμεύσεις (π^*) στους μοριακούς κρυστάλλους αντίστοιχα, και το χάσμα μεταξύ των επιπέδων HOMO και LUMO μπορεί να αντιμετωπιστεί ως το διάκενο ζώνης (δείτε το σχήμα 2.9).

Εντούτοις, η ενέργεια ενεργοποίησης (ΔE) που λαμβάνεται από την πειραματική θερμοκρασιακή εξάρτηση της μοριακής αγωγιμότητας κρυστάλλων είναι διαφορετική από το ανωτέρω ενεργειακό χάσμα:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (2.9)$$

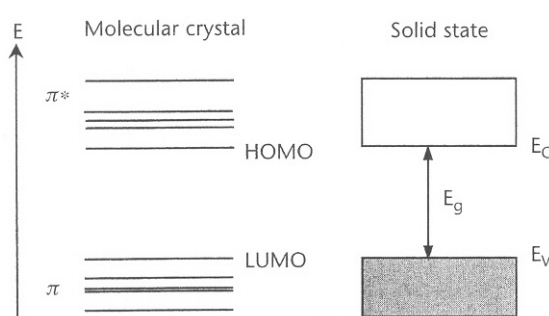
όπου $\Delta E = E_g + \Delta W$

Η ενέργεια αποτελείται από E_g , την ενέργεια της διέγερσης των ζευγαριών ηλεκτρονίων/οπών, και ΔW , το οποίο είναι η πρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για τη μετατόπιση των φορέων. Τα ζευγάρια ηλεκτρονίων / οπών στους μοριακούς κρυστάλλους είναι ακόμα συνδεδεμένα στα εγγενή μόρια τους ή με άλλα λόγια

περιορισμένα. Η φυσική του περιορισμού ηλεκτρονίων βρίσκεται στη διαφορά μεταξύ των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης δόνησης για τα μόρια (10^{-13} δευτερόλεπτα) και για τα ηλεκτρόνια (10^{-15} δευτερόλεπτα), έτσι ώστε τα μόρια στο δικτυωτό πλέγμα να είναι παγωμένα κατά τη διάρκεια της μετακίνησης των ηλεκτρονίων, παρέχοντας κατά συνέπεια την ηλεκτροστατική έλξη. Αυτός ο περιορισμός μπορεί να υπερνικηθεί, εάν παρέχουμε την πρόσθετη ενέργεια από φωτονίους (π.χ., δονήσεις του κρυσταλλικού δικτυωτού πλέγματος). Σε αντίθεση με τους ανόργανους ημιαγωγούς στερεάς κατάστασης, που έχουν μια κινητικότητα στους οργανικούς κρυστάλλους με μια σχετικά αδύνατη θερμοκρασιακή εξάρτηση, τα ηλεκτρόνια / οπές έχουν μια κινητικότητα που εξαρτάται από τη θερμοκρασία εκθετικά :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{2kT}\right) \quad (2.10)$$

Συνδυάζοντας τη σχέση (2.10) με το συμβατικό τύπο συγκέντρωσης ηλεκτρονίων/οπών $n(p) = N_{C(V)} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$, προκύπτει ο 2.9.



Σχήμα 2.9 Αναλογία ενεργειακών διαγραμμάτων μοριακών κρυστάλλων και ανόργανων ημιαγωγών στερεάς κατάστασης.

Αν και η αγωγιμότητα περιγράφεται από εξισώσεις παρόμοιες με εκείνες των ημιαγωγών στερεάς κατάστασης, η χρήση της θεωρίας ζωνών για τους οργανικούς ημιαγωγούς περιορίζεται από τον περιορισμό των φορέων. Γίνεται κατανοητό από την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg στην κβαντική μηχανική, $\Delta E \tau \geq \hbar$ όπου το ΔE είναι κάποια χαρακτηριστική ενέργεια στη θεωρία ζωνών, παραδείγματος χάριν ένα διάκενο ζώνης, και το τ είναι ο χρόνος χαλάρωσης ηλεκτρονίου (ή ο ενδιάμεσος χρόνος μεταξύ των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων με τα ιόντα δικτυωτού πλέγματος).

Χρησιμοποιώντας έναν ορισμό της κινητικότητας ηλεκτρονίου, $\mu = \frac{e\tau}{m_e}$, προκύπτει το

κριτήριο για τη δυνατότητα εφαρμογής της θεωρίας ζωνών:

$$\mu \geq \frac{e\hbar}{m_e \Delta E} \quad (2.11)$$

Για παράδειγμα, θεωρώντας $\Delta E \approx 1eV$ και τη μάζα ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου, ο (2.11) μετασχηματίζεται σε ένα απλό αριθμητικό κριτήριο, που καταλήγει στο συμπέρασμα ότι, εάν η κινητικότητα ηλεκτρονίων είναι μικρότερη από $10^{-4} (m^2 V^{-1} s^{-1})$, τότε η θεωρία ζωνών δεν ισχύει για αυτό το υλικό. Με άλλα λόγια, εάν το μήκος ενός ελεύθερου δρόμου ηλεκτρονίων στο υλικό είναι μικρότερο από το κρυσταλλογραφικό διάστημα στο δικτυωτό πλέγμα, τότε τέτοια ηλεκτρόνια είναι περιορισμένα.

Μέχρι τώρα, συζητήσαμε για τους καθαρούς οργανικούς ημιαγωγούς. Εντούτοις, η παρουσία προσμειξέων ή εγγενών ατελειών έχει καθοριστική επίδραση στην αγωγιμότητα αυτών των υλικών. Παραδείγματος χάριν, ηλεκτραρνητικά αέρια, όπως O_2, O_3, NO_x, SO_2 , δρουν ως δέκτες ακαθαρσιών, ενώ τα ηλεκτροθετικά αέρια, όπως NH_3, CO , ενεργούν ως δότες ακαθαρσιών των μοριακών κρυστάλλων στις φθαλοκυανίνες και πορφυρίνες. Αυτό εξηγεί γιατί οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν πολύ υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας σε ατμοσφαιρικές συνθήκες απ' ό,τι στο κενό.

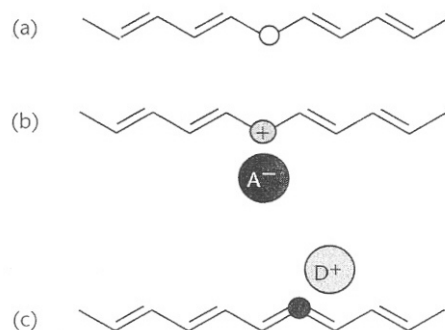
Ένα κλασικό παράδειγμα των οργανικών ημιαγωγών είναι οι κρύσταλλοι μεταλλικής φθαλοκυανίνης (*MePc*). Η χημική δομή ενός μορίου *MePc* παρουσιάζεται στο σχήμα 2.21. Είναι ένα πολύ κοινό υλικό, που έχει υψηλή διάταξη χημικής καθαρότητας και ένα σχετικά υψηλό σημείο τήξης περίπου $400^\circ C$. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να τροποποιηθούν εύκολα χημικά με την ένωση μερικών λειτουργικών ομάδων (*R*). Για παράδειγμα, η αντικατάσταση των υδρογονανθράκων κάνει αυτά τα μόρια διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες και έτσι κατάλληλα για απόθεση LB ή spin coating, ενώ η προσθήκη ιοντικών ομάδων, όπως $SO_3^- Na^+$, τα κάνει υδατοδιαλυτά και κατάλληλα για ηλεκτροστατική αυτοάρμωση. Τα μόρια *MePc* διαμορφώνουν ένα κρυσταλλογραφικό δικτυωτό πλέγμα, στο οποίο η κύρια δομική μονάδα είναι ένας σωρός μορίων *MePc*. Οι μη τροποποιημένοι κρύσταλλοι *MePc* μελετήθηκαν εκτενώς στη δεκαετία του '70 και τη δεκαετία του '80. Αργότερα στη δεκαετία του '90, το ενδιαφέρον μετατοπίστηκε προς τα λεπτά φιλμ από *MePc* φτιαγμένα με απόθεση LB ή spin coating. Λόγω των ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους, σε συνδυασμό με την πολύ δυνατή

οπτική προσρόφηση στο ορατό φάσμα, τα λεπτά φιλμ *MePc* βρήκαν εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές συσκευές, ηλιακές κυψέλες, ενεργά οπτικά μέσα αποθήκευσης πληροφοριών, λέιζερ, οπτικά φίλτρα και πολλές άλλες συσκευές. Η αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ *MePc* μελετήθηκε εκτενώς από πολλές ερευνητικές ομάδες. Διαπιστώθηκε ότι η αγωγιμότητα των φιλμ *MePc* επηρεάζεται από την παρουσία ηλεκτροενεργών αερίων, τα οποία κατέστησαν τα φιλμ *MePc* πολύ ελκυστικά για εφαρμογές αισθητήρων αερίων. Σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, τα φιλμ *MePc* παρουσιάζουν αγωγιμότητα τύπου p στο εύρος 10^{-6} (Sm^{-1}), λόγω της παρουσίας οξυγόνου που είναι δέκτης προσμείξεων. Η κινητικότητα των φιλμ *MePc* είναι συνήθως πολύ χαμηλή και ποικίλει σε ένα μεγάλο εύρος $10^{-3} \div 10^{-8}$ ($m^2V^{-1}s^{-1}$), ανάλογα με τον τύπο μετάλλου και κρυσταλλογραφικής δομής. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η χρήση της ορολογίας της θεωρίας ζώνης δεν είναι κατάλληλη για τα φιλμ *phthalocyanine*. Η εξάρτηση θερμοκρασίας της αγωγιμότητας για τα φιλμ *CuPc* παράγει μια ενέργεια ενεργοποίησης 0,81 eV. Στο κενό, η αγωγιμότητα του *MePc* πέφτει δύο με τρεις τάξεις μεγέθους και η θερμοκρασιακή εξάρτηση δίνει μια υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης 1,07 eV, που συνδέεται πιθανότατα με τις εγγενείς ατέλειες των φιλμ *MePc*. Αφ' εταίρου, με την παρουσία αερίου NO_x (ένα μίγμα οξειδίων NO_2 και NO), η αγωγιμότητα *MePc* αυξάνεται, επειδή η ενέργεια ενεργοποίησης που συνδέεται με τον δέκτη προσμείξεων NO_x είναι μικρότερη (0,63 eV). Η επίδραση της έκθεσης στο αέριο NO_x δεν είναι μόνιμη και η αγωγιμότητα του φιλμ επανέρχεται μετά από συνεχή «ξεπλύματα» με φρέσκο αέρα. Η θέρμανση του δείγματος μέχρι τους 150°C με 180°C υποκινεί την εκρόφηση NO_2 , και κάνει το χρόνο αποκατάστασης πολύ πιο σύντομο. Ακόμα μεγαλύτερα αποτελέσματα στην αγωγιμότητα παράγονται από την έκθεση στο όζον, το οποίο δίνει ένα πιο ρηχό επίπεδο αποδεκτών στο διάκενο ζώνης των υλικών *MePc*. Αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των φιλμ *MePc* τα καθιστούν πολύ ελκυστικά για στις εφαρμογές αισθητήρων αερίων.

Τα συγκροτήματα μεταφοράς φορτίου είναι δύο συστατικών οργανικά υλικά που έχουν μόρια δότη και αποδέκτη στο ίδιο δικτυωτό πλέγμα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ένα σύνθετο TTF-TCNQ (tetra-thiofulvalen-tetra-cyano-chinodimethane). Τα μόρια TTF δότη και TCNQ αποδέκτη που έχουν κανονική διάταξη (π.χ., κρυσταλλογραφικό δικτυωτό πλέγμα) σχηματίζουν ζώνη αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα, η αγωγιμότητα τέτοιων υλικών είναι κανονικά υψηλή στο εύρος

$1 \div 100(Sm^{-1})$ και εξαρτάται από την κρυσταλλογραφία του υλικού και του περιεχομένου των προσμείξεων.

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι ένας άλλος τύπος οργανικού υλικού υψίστης σημασίας, λόγω των πολυάριθμων εφαρμογών τους στη μικροηλεκτρονική και στην οπτοηλεκτρονική. Σε αντίθεση με τους προηγούμενους δύο τύπους υλικών τα πολυμερή σώματα έχουν μια υψηλή κινητικότητα των φορέων φορτίου, λόγω ενός τεράστιου συστήματος ελεύθερων ηλεκτρονίων που εκτείνονται σε ολόκληρη την πολυμερή αλυσίδα. Θεωρητικά, στη απλούστερη περίπτωση μιας άπειρης αλυσίδας ($C_nH_{n+1}, n \rightarrow \infty$) με ισομήκης δεσμούς C-C, δεν υπάρχει κανένα ενεργειακό χάσμα μεταξύ των επιπέδων HOMO και LUMO, έτσι ώστε να παρατηρείται μεταλλική αγωγιμότητα. Εντούτοις, στα πραγματικά πολυμερή, το μήκος των δεσμών C=C και C-C είναι διαφορετικό, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός διάκενου ζώνης, το οποίο μπορεί να φθάσει σε αρκετά eV. Οι προσμείξεις στα πολυμερή με δότες (ή αποδέκτες) οδηγεί στο σχηματισμό ηλεκτρικά φορτισμένων ατελειών στο σύστημα εναλλασσόμενων μονών (σ) και διπλών δεσμών (π), οι οποίες μπορούν να διαδοθούν κατά μήκος της πολυμερούς αλυσίδας. Τέτοιες ατέλειες, που ονομάζονται σολιτόνια, δρουν ως φορείς φορτίων στα πολυμερή (σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10 Ο σχηματισμός των (a) ουδέτερων, (b) αρνητικά φορτισμένων και (c) θετικά φορτισμένων σολιτόνιων στα polyenes.

Στην πραγματικότητα, το σολιτόνιο είναι ένας πολύ πιο σύνθετος σχηματισμός από μια απλή λανθασμένη τοποθέτηση ενός διπλού δεσμού, και περιλαμβάνει μηχανική παραμόρφωση που κυμαίνεται από 10 έως 15 επαναλαμβανόμενες μονάδες της πολυμερούς αλυσίδας. Τα σολιτόνια, όντας ένα μοναδικό κύμα σε ένα μέσο με μη γραμμική διασπορά, μπορούν να διαδοθούν κατά μήκος της πολυμερούς αλυσίδας

πρακτικά χωρίς διασκεδασμό, αυξάνοντας την κινητικότητα κλίσης. Τα άτομα προσμείξεων διαδραματίζουν ακόμα έναν σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα των πολυμερών, παρέχοντας τη διασύνδεση μεταξύ των μεμονωμένων πολυμερών αλυσίδων.

2.5 Φαινόμενα Μοναδιαίου ηλεκτρονίου

2.5.1 Φραγμός Coulomb και χαρακτηριστικές I-V μορφής σκάλας

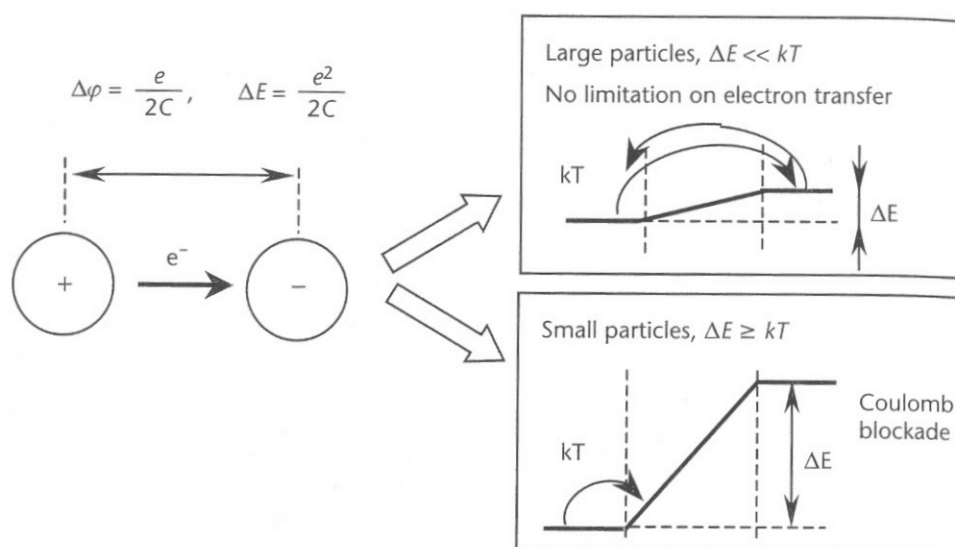
Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ νανοδιάστατων αντικειμένων είναι πολύ διαφορετική από τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ αντικειμένων μεγαλύτερης κλίμακας. Σε τέτοιες δομές παρατηρείται κάποιου είδους κβαντοποίηση, η οποία δημιουργεί ένα νέο είδος νανοηλεκτρονικών συσκευών που λειτουργούν με λίγα ηλεκτρόνια, συχνά αποκαλούμενες ως συσκευές μοναδιαίου ηλεκτρονίου. Ως συνήθως, μια πολύ απλή φυσική ιδέα αποτελεί τη βάση για μια ολόκληρη σειρά φαινομένων μοναδιαίου ηλεκτρονίου.

Ας θεωρήσουμε δύο σωματίδια φτιαγμένα από αγωγίμο υλικό (π.χ., μέταλλο ή ημιαγωγός), που χωρίζεται από μια απόσταση μερικών νανομέτρων, η οποία είναι αρκετά μικρή για να παρέχει απευθείας το φαινόμενο σήραγγας (tunnel). Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.21, μια τυχαία μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από ένα σωματίδιο σε άλλο, θα καταστήσει ηλεκτρικά φορτισμένα και θα δημιουργήσει μια πιθανή διαφορά όπου $\frac{e}{2C}$, όπου $C = 4\pi\epsilon r$ είναι η χωρητικότητα ενός σφαιρικού σωματιδίου ακτίνας r και

δηλεκτρικής διαπερατότητας ϵ . Με ενεργειακούς όρους, ένα πιθανό εμπόδιο $\Delta E = \frac{e^2}{2C}$

δημιουργείται μεταξύ των σωματιδίων. Για μεγάλα σωματίδια (σε αυτήν την περίπτωση, ακόμη και μόρια υπό του μικρού θεωρούνται μεγάλα), $\Delta E \ll kT$ ακόμη και στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε άλλα ηλεκτρόνια αγνοούν αυτό το εμπόδιο, και μπορεί να κινηθούν από ένα σωματίδιο στο άλλο, μπροστά και πίσω, χωρίς καμία δυσκολία. Εντούτοις, για τα μικρά σωματίδια (δέκατα του νανόμετρου και μικρότερα), αυτό μπορεί να μην συμβεί, επειδή το ενεργειακό φράγμα μπορεί να γίνει συγκρίσιμο, ή ακόμα και μεγαλύτερο από την θερμική ενέργεια ($\Delta E \geq kT$). Σε αυτή την περίπτωση η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου δημιουργεί ένα φράγμα που εμποδίζει την περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φραγμός Coulomb και παρατηρήθηκε πειραματικά για πρώτη φορά το 1986 από τον Likharev παρόλο που

ήταν θεωρητικά γνωστό. Σε αυτή τη μελέτη τα πειράματα διεξάχθηκαν με έναν πολύ εργαστηριακό τρόπο φέρνοντας σε επαφή σωματίδια Ινδίου 40-50 νανομέτρων προσροφημένα πάνω στην οξειδωμένη μεταλλική επιφάνεια με ένα ακροφύσιο επιδεικνύοντας το φαινόμενο φραγμού Coulomb στους 4,2 K. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώθηκε αργότερα ανεξάρτητα από τους Grabert και Devoret σε παρόμοιου μεγέθους μεταλλικούς νήσους σχηματισμένες με λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, όπως και από πολλούς άλλους επιστήμονες από διαφορετικές ομάδες. Εντούτοις για πολύ μικρότερα σωματίδια εύρους 3-5 νανομέτρων ο φραγμός Coulomb παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.



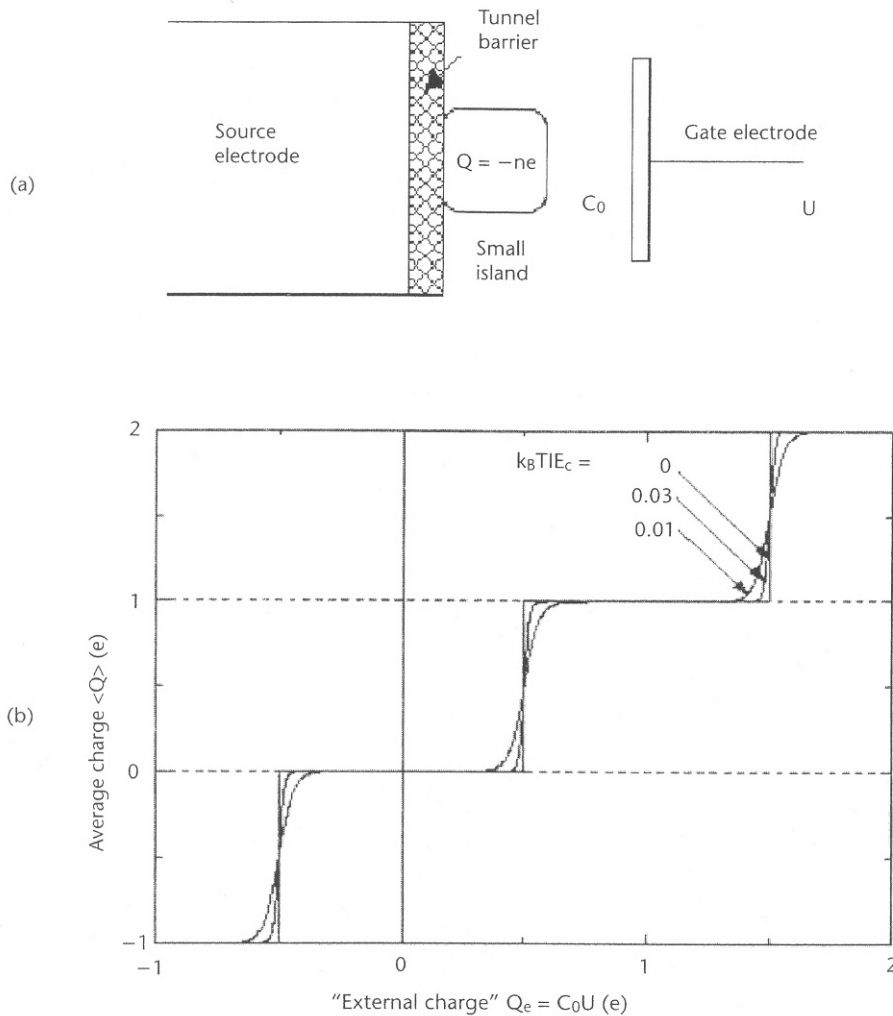
Σχήμα 2.21 Απεικόνιση του φαινόμενου Coulomb

Στην πραγματικότητα, σε αυτές τις δημοσιεύσεις το φαινόμενο φραγμού Coulomb καταχωρήθηκε μέσω χαρακτηριστικών μετρήσεων I-V, οι οποίες παρουσιάζουν μια συμπεριφορά μορφής σκάλας τυπική για τις διαδικασίες μοναδιαίου ηλεκτρονίου. Στη δομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.22 (α), το νανοσωματίδιο (δηλ., η νανοησίδα) είναι ενδιάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Το κατώτατο ηλεκτρόδιο χωρίζεται από το σωματίδιο από ένα λεπτό εμπόδιο διάφανο για το φαινόμενο σήραγγας (tunnel) (μία πλάκα αλουμινίου επιστρωμένη με ένα εγγενές οξείδιο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες μπορεί να είναι μια ιδανική επιφάνεια για τέτοια πειράματα), ενώ ένα ηλεκτρόδιο βρίσκεται επάνω από το σωματίδιο σε πολύ μεγαλύτερη απόσταση. Σε μια τέτοια δομή, το φαινόμενα σήραγγας (tunnel) από την πηγή στη νανοησίδα δημιουργεί μια πιθανή διαφορά $e/2C$. Η περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων εμποδίζεται έως ότου η εξωτερική

τάση πόλωσης να υπερβεί την τιμή $e/2C$, επιτρέποντας το tunnelling ενός δευτέρου ηλεκτρονίου.

Η διαδικασία μιας μεταφοράς φορτίου στο παραπάνω σύστημα μπορεί να περιγραφεί με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

$$W = \frac{Q^2}{2C} + \frac{C_0}{C} QU + \text{σταθ.} = \frac{(ne - Q_e)^2}{2C} + \text{σταθ.} \quad (2.18)$$



Σχήμα 2.22 (α) Η δομή των I-V μετρήσεων, και (β) η χαρακτηριστική I-V μορφής σκάλας που παρουσιάζει το φαινόμενο του φραγμού Coulomb.

Εδώ, το $Q = -ne$ είναι το διακριτό ηλεκτρικό φορτίο της νανονησίδας, που προκαλείται από το tunneling ενός αριθμού ηλεκτρονίων από την πηγή. Το $Q_e = C_0 U$ είναι το εξωτερικό φορτίο, που εξαρτάται από τη DC τάση (U) που εφαρμόζεται στο

ηλεκτρόδιο της gate. Το C_0 είναι η χωρητικότητα μεταξύ της νανοησίδας και του ηλεκτροδίου της gate και το C είναι η συνολική χωρητικότητα, συμπεριλαμβανομένου του C_0 . Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το tunneling εμφανίζεται χωρίς αλλαγές στο W (δηλ., $dW/dt = 0$), η εξάρτηση του ηλεκτρικού φορτίου (Q) της νανοησίδας στο εξωτερικό ηλεκτρικό φορτίο (Q_e) (έχει μία προφανή συμπεριφορά σκάλας, με ένα μονό βήμα τάσης $\Delta U = e/C_0$ που αντιστοιχεί στη μεταφορά ενός μοναδιαίου ηλεκτρονίου ($\Delta Q = e$) στη νησίδα. Αυτή η εξάρτηση παρουσιάζεται στο σχήμα 2.22 (β). Στους 0K τα βήματα θα είχαν μια ιδανική ορθογώνια μορφή, και η αύξηση θερμοκρασίας θα οδηγούσε στην παραμόρφωση των βημάτων.

2.5.2 Διατάξεις μοναδιαίου ηλεκτρονίου και η πρακτική εφαρμογή τους

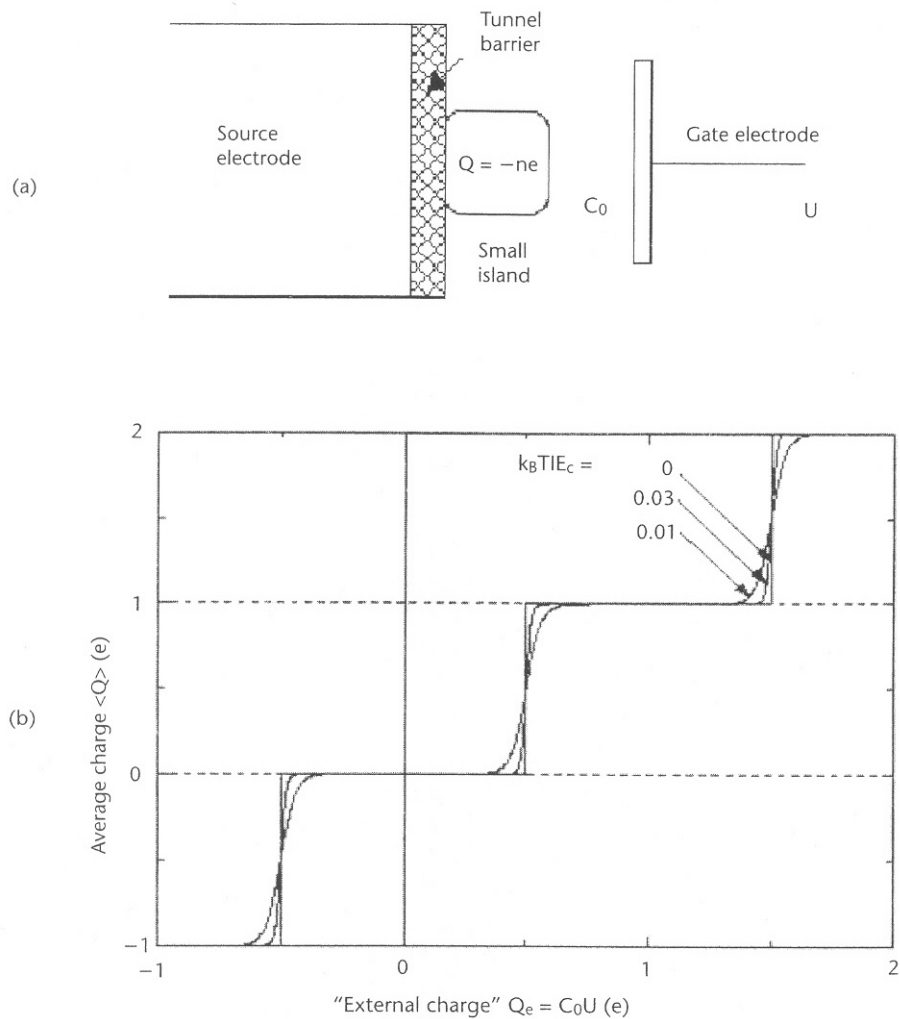
Οι μεγάλες προοπτικές από τα φαινόμενα μοναδιαίου ηλεκτρονίου στην εφαρμογή των νανοηλεκτρονικών συσκευών πραγματοποιήθηκαν πολύ σύντομα μετά από την ανακάλυψή τους. Το τρανζίστορ SET (μοναδιαίου ηλεκτρονίου) προτάθηκε ανεξάρτητα από τους Likharev και Devoret και ένας μεγάλος αριθμός από άλλες μοναδιαίου ηλεκτρονίου συσκευές. Μια συσκευή τριών πορτών παρουσιάζεται το σχήμα 2.23(α). Η νανοησίδα είναι χωρισμένη από συνδέσεις στις επαφές source και drain. Η επαφή gate, αν και χωρίζεται από μια μεγαλύτερη απόσταση από τη νανοησίδα για να αποτρέψει το άμεσο tunnelling, μπορεί να επηρεάσει ηλεκτροστατικά τη νησίδα.

Η έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορεί να γραφτεί ως:

$$W = \frac{(ne - Q_e)^2}{2C} - \frac{eV(n_1C_2 + n_2C_2)}{C} + \text{σταθ.} \quad (2.19)$$

όπου n_1 , και n_2 είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων που περνάνε από τα εμπόδια 1 και 2 αντίστοιχα, έτσι ώστε ο αριθμός ηλεκτρονίων στη νησίδα να είναι $n = n_1 - n_2$. Η συνολική χωρητικότητα $C = C_0 + C_1 + C_2$ ισούται με το άθροισμα των χωρητικοτήτων των gate, source, και drain. V είναι η τάση source-drain και U είναι η τάση gate ($Q_e = C_0U$). Τυπικές χαρακτηριστικές I-V source-drain φαίνονται στο σχήμα 2.23(b). Όταν δεν εφαρμόζεται τάση gate (δηλ., $Q_e = 0$), δεν υπάρχει ρεύμα μέσα από το τρανζίστορ σε χαμηλές τάσεις source-drain (V) λόγω του φραγμού Coulomb. Όταν η τάση φθάνει την τάση κατωφλίου $V = e/C$, ο φραγμός Coulomb υπερνικείται και το

ρεύμα αυξάνεται, ακολουθώντας μια σχεδόν ωμική εξάρτηση. Με την εφαρμογή της τάσης gate ($U = C_0 Q_e$), είναι πιθανόν να φορτίσει η νησίδα ξεχωριστά και επομένως να αφαιρέσει τους όρους του φραγμού Coulomb και να καταστήσει το τρανζίστορ αγώγιμο, ακόμη και σε μικρή V . Στην πραγματικότητα, η καμπύλη I-V μπορεί να ταλαντώνεται με μια περίοδο $\Delta U = e/C_0$ κατά τη διάρκεια της σάρωσης της τάσης gate, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.23(b).

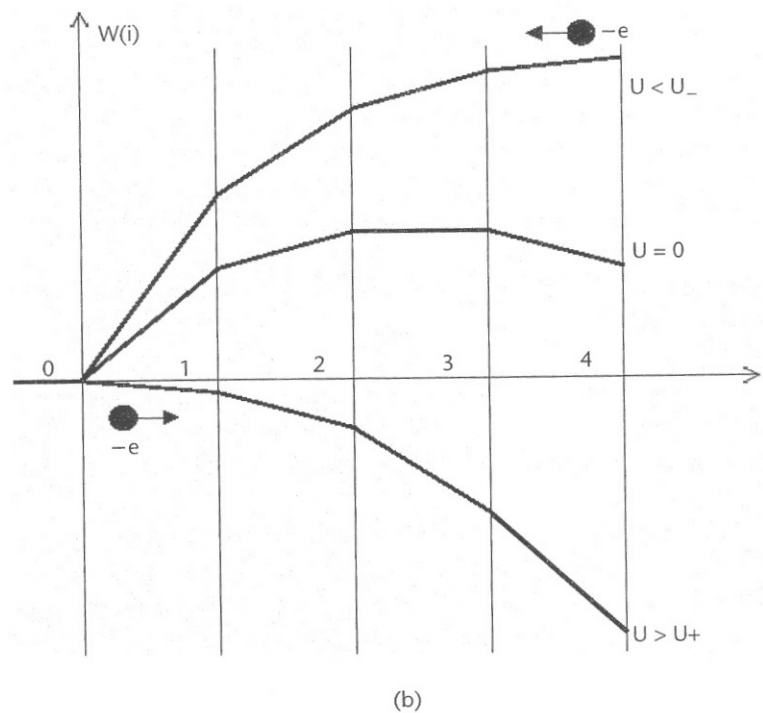
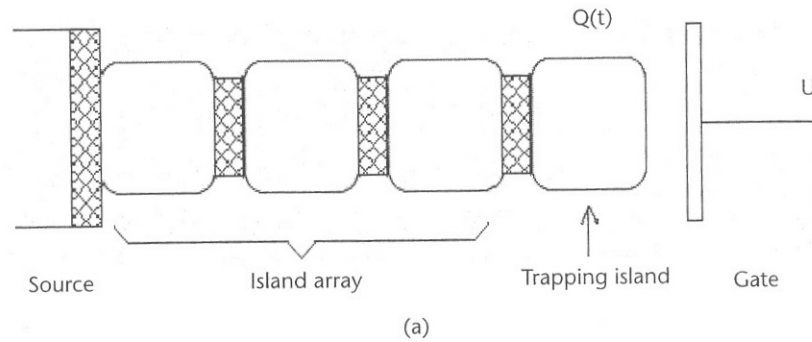


Σχήμα 2.23 Τρανζίστορ μοναδιαίου ηλεκτρονίου (a) η δομή, και (b) καμπύλες I-V source-drain για διάφορες τιμές της τάσης gate Q_e

Ένα SET είναι η απλούστερη, πιο βασική συσκευή, η οποία προώθησε μια σειρά διαφορετικών συσκευών μοναδιαίου ηλεκτρονίου και λογικών πυλών.

Η αλυσίδα των νανονησίδων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.24(a), μπορεί να λειτουργήσει ως μνήμη. Η ενέργεια των νανονησίδων φθάνει στο μέγιστο κάπου στο μέσο της αλυσίδας, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.24(b). Με την εφαρμογή μιας

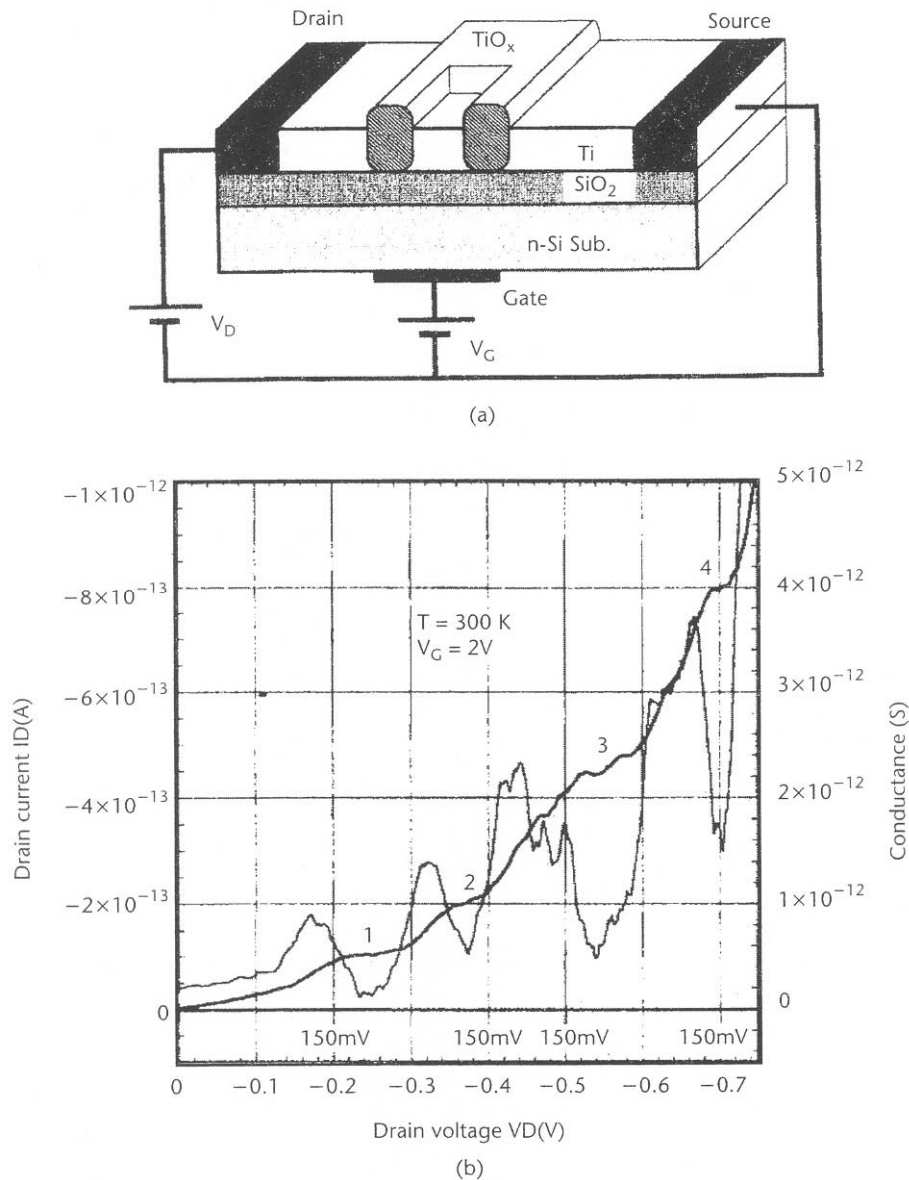
συγκεκριμένης τάσης στην gate, ένα μονό ηλεκτρόνιο μπορεί να περάσει από την αλυσίδα των νησίδων και να παγιδευτεί τελικά στην τελευταία. Αυτό είναι ισοδύναμο με "το γράψιμο" στις συσκευές μνήμης. Μπορεί να απελευθερωθεί (δηλαδή η μνήμη μπορεί να διαγραφεί) με τη σύνδεση των τάσεων gate αντίθετης πολικότητας. Άλλες συσκευές μνήμης, όπως η περιστροφική πύλη και η αντλία, που βασίζονται στην ίδια λειτουργική αρχή, μπορούν να στηριχτούν στις συστοιχίες νανονησίδων.



Σχήμα 2.24 Παγίδευση μοναδιαίου ηλεκτρονίου (a) σχηματικά, και (b) η ηλεκτροστατική ενέργεια ενός επιπλέον ηλεκτρονίου ως συνάρτηση της θέσης του για τρεις τιμές τάσης gate

Μια SED μπορεί να παραχθεί με διάφορα μέσα της νανοτεχνολογίας. Ένα από τα πρώτα SETs, που λειτουργεί στους 100K, παρήχθη εμπορικά από την εξάτμιση του αργιλίου από δύο γωνίες μέσω της ανασταλμένης μάσκας. Η τεχνολογία SIMOX που

συνδυάζεται με την λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης φαίνεται να είναι η πιο ελπιδοφόρος τεχνολογία για την εμπορική κατασκευή SET. Μια νησίδα πυριτίου, που διαμορφώνεται από τη συμβατική UV λιθογραφία στο υπόστρωμα SOI στο κοινό σημείο των στρωμάτων SiO_2 / Si_3N_4 , έχει διαστάσεις περίπου ίσες με 100 nm και παρουσιάζει έτσι χαρακτηριστικές I-V μορφές σκάλας στους 21K.



Σχήμα 2.25 SET διαμορφωμένο από STM λιθογραφία: (α) η δομή, και (β) η χαρακτηριστική I-V source-drain μετρημένη σε θερμοκρασία δωματίου.

Η STM νανολιθογραφία είναι άλλη μια άριστη τεχνική για το σχηματισμό νανοσυνδέσμων. Το σχήμα 2.25(α) παρουσιάζει το SET που παράγεται από ένα παχύ φιλμ Tj 3nm από την τοπική ανοδική οξειδωση κάτω από την αιχμή STM.

Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους (3 έως 4 nm) των νησίδων Tj, μια ευδιάκριτη χαρακτηριστική I-V μορφής σκάλας παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.25(b). Μια ακόμα καλύτερη βηματική ανάλυση ($\Delta U = e/C_0 \approx 1V$) αναφέρθηκε για να επιτευχθεί στο Nb/NbO₃, SETs, που παρήχθησαν από την ανοδική οξειδωση, χρησιμοποιώντας μια επαφή STM.

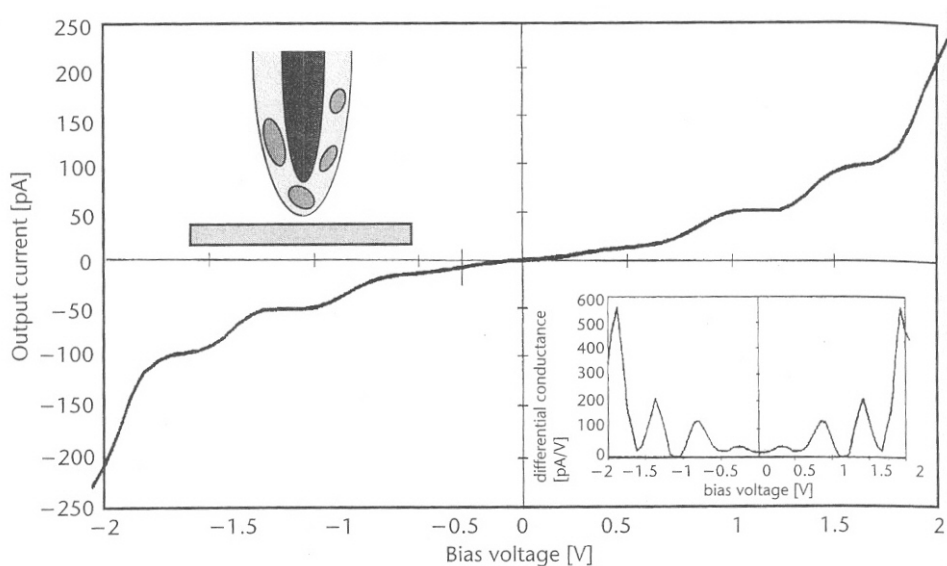
2.5.3 Φαινόμενα μοναδιαίου ηλεκτρονίου σε οργανικά φιλμ που περιέχουν νανοσωματίδια

Πώς η οργανική τεχνολογία φιλμ και οι χημικές διαδρομές του σχηματισμού των νανοδομών συμβάλλουν στο καυτό θέμα των συσκευών μοναδιαίου ηλεκτρονίου; Η χρήση των κolloειδών νανοσωματιδίων για την πραγματοποίηση SED είναι αρκετά προφανής. Από πολλές απόψεις, είναι πολύ ευκολότερο να χρησιμοποιηθούν τα καθορισμένα με σαφήνεια κolloειδή νανοσωματίδια (φτιαγμένα από μέταλλα ή ημιαγωγούς), παρά νανονησίδες (που διαμορφώνονται χρησιμοποιώντας περίπλοκη και ακριβή νανολιθογραφία). Τα SED μπορούν να παραχθούν με την εισαγωγή νανοσωματιδίων στο προσχηματισμένο χάσμα μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων. Πρώτον, το χάσμα είναι μεγαλύτερο (εύρους από 10 έως 20 nm), και μπορεί να παραχθεί με απλούστερα μέσα (π.χ., ηλεκτρονική δέσμη, ή STM λιθογραφία απόξεσης). Δεύτερον, η τυχαία απόθεση νανοσωματιδίων 2-3nm μέσα σε ένα πολύ μεγαλύτερο χάσμα δίνει μια αρκετά καλή πιθανότητα λήψης λειτουργικών συσκευών. Η χρήση της αυτοάρμωσης θα επιτρέψει την ακριβέστερη απόθεση των νανοσωματιδίων στο χάσμα.

Η πρώτη παρατήρηση του φραγμού Coulomb σε θερμοκρασία δωματίου επιτεύχθηκε από τον Erokhin, με μετρήσεις ρεύματος STM σε ένα διστρωματικό Lb λιπαρού οξέος περιέχοντας νανοσωματίδια CdS. Η παρουσία σωματιδίων CdS μεγέθους περίπου 3nm επιτρέπει την καταχώρηση των χαρακτηριστικών I-V μορφής σκάλας σε θερμοκρασία δωματίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.26. Οι δυσκολίες με τη θερμική κλίση κατά τη διάρκεια των φασματοσκοπικών μετρήσεων STM ξεπερνιούνται με την απόθεση Lb φιλμ επάνω στην αιχμή STM, όπως παρουσιάζονται από την μεγέθυνση στο σχήμα 2.26.

Η προσέγγιση κolloειδών νανοσωματιδίων στα SET εφαρμόστηκε επιτυχώς από άλλες ερευνητικές ομάδες, χρησιμοποιώντας νανοσυμπλέγματα ευγενών μετάλλων ή νανοσωματίδια ημιαγωγών. Η χρήση εξαιρετικά μικρών (σε εύρος από 1,2 έως 1,4 nm)

συμπλεγμάτων CdS που διαμορφώνονται μέσα σε calixarene Lb φιλμ, είναι μια πολύ ελπιδοφόρος κατεύθυνση για την επεξεργασία του SET, έχοντας τη βηματική ανάλυση σε εύρος 1V-2V και λειτουργώντας σε θερμοκρασίες δωματίου (ή και ακόμα υψηλότερες).

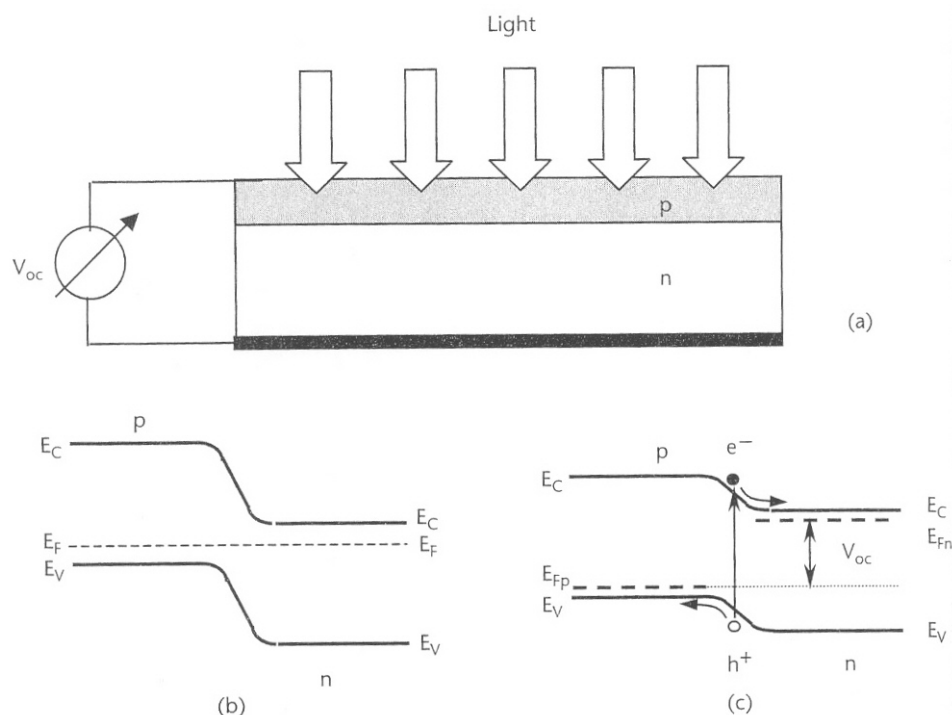


Σχήμα 2.26 Η χαρακτηριστική I-V μορφής σκάλας, μετρημένη ανάμεσα σε αιχμή STM καλυμμένη από φιλμ LB που περιέχει νανοσωματίδια CdS (φαίνεται στην μεγέθυνση πάνω αριστερά), και την πλάκα διεξαγωγής. Η μεγέθυνση κάτω δεξιά δείχνει την πρώτη παράγωγο του ρεύματος

3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ / ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

3.1 Νανοδομημένες Φωτοβολταϊκές συσκευές και ηλιακές κυψέλες

Οι φωτοβολταϊκές συσκευές και οι ηλιακές κυψέλες είναι παραδείγματα ενός παραδοσιακού τομέα εφαρμογής, όπου τα οργανικά και ανόργανα υλικά λειτουργούν μαζί και συμπληρώνουν το ένα το άλλο στην ίδια συσκευή. Τυπικά, η ηλιακή κυψέλη είναι μια ρηχή σύνδεση p-n που χωρίζει τα ζευγάρια οπής-ηλεκτρονίου που παράγονται από το φως, και δημιουργεί έτσι την τάση στα ηλεκτρόδια (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 (a) Σχηματικό διάγραμμα ηλιακής κυψέλης επαφής p-n. Διαγράμματα ενεργειακής ζώνης μιας p-n επαφής (b) στο σκοτάδι, και (c) υπό φωτισμού

Η πλειοψηφία των εμπορικών ηλιακών κυψελών αποτελείται από πυρίτιο. Η τεχνολογία των ηλιακών κυψελών πυριτίου έχει φθάσει σε επίπεδα τελειότητας, με συνέπεια την υψηλή αποδοτικότητα της μετατροπής ηλιακής ενέργειας (μέχρι 28%), που είναι κοντά στο θεωρητικό όριο των ηλιακών κυψελών πυριτίου. Συγχρόνως, οι ηλιακές κυψέλες φτιαγμένες από άλλα υλικά ημιαγωγών, όπως II-VI και III-V (π.χ., ετεροεπαφές τύπου καταράκτη), είναι σε θέση να επιτύχουν πολύ υψηλότερη αποδοτικότητα, μέχρι 70%. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στην ανάπτυξη της ηλιακής κυψέλης είναι το κόστος. Οι μονοκρυσταλλικές συσκευές πυριτίου αν και αποτελεσματικές είναι ακριβές.

Μια έρευνα για εναλλακτικά υλικά (π.χ., άλλοι ημιαγωγοί, οργανικά υλικά, πολυμερή σώματα, ή σύνθετες ετεροδομές) για τις φωτοβολταϊκές συσκευές και τις ηλιακές κυψέλες επιδιώκεται συνεχώς. Παραδείγματος χάριν, οι λιγότερο ακριβές πολυκρυσταλλικές συσκευές πυριτίου δεν είναι τόσο αποτελεσματικές όσο οι μονοκρυσταλλικές συσκευές, αλλά αυτή η χαμηλότερη αποδοτικότητα δεν αποτρέπει την εφαρμογή τους σε αρκετούς τομείς όπου η μέγιστη αποδοτικότητα δεν είναι απαραίτητη.

Η αποδοτικότητα των ηλιακών κυψελών μπορεί να προέλθει από το ισοδύναμο κύκλωμα και την χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για την επαφή p-n. Το ισοδύναμο κύκλωμα, που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.2 (α), περιέχει την πηγή ρεύματος (I_{SC}) που οφείλεται στην παραγωγή των ζευγαριών ηλεκτρονίου-οπής, την επαφή p-n και την αντίσταση φορτίου (R_L).

Μεταβάλλοντας την τιμή της (R_L) από 0 σε ∞ , μπορεί κάποιος να σχεδιάσει την χαρακτηριστική φορτίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2(b). Η $R_L = 0$ αντιπροσωπεύει την περίπτωση συνθήκης βραχυκυκλώματος, όπου το ρεύμα βραχυκυκλώματος ισούται με την πηγή ρεύματος $I = I_{SC}$ αλλά $V = 0$. Στο άλλο άκρο όπου $R = \infty$ έχουμε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με $I = 0$ και $V = V_{OC}$. Η βέλτιστη τιμή για την R_L επιτρέπει την εξαγωγή της μέγιστης ισχύος από την ηλιακή κυψέλη, $P_m = I_m V_m$ που παρουσιάζεται ως σκούρα ορθογώνια περιοχή στο σχήμα 3.2 (b). Χρησιμοποιώντας τον τύπο Schottky για την χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης μιας επαφής p-n,

$$I = I_0 [\exp(eV/kT) - 1] \quad (3.1)$$

όπου το I_0 είναι το αντίστροφο ρεύμα κορεσμού, μπορεί κάποιος τώρα να λάβει την τάση ανοικτού κυκλώματος και την παραγόμενη ισχύ

$$V_{OC} \approx \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.2)$$

$$P = IV = I_0 V [\exp(eV/kT) - 1] - IV \quad (3.3)$$

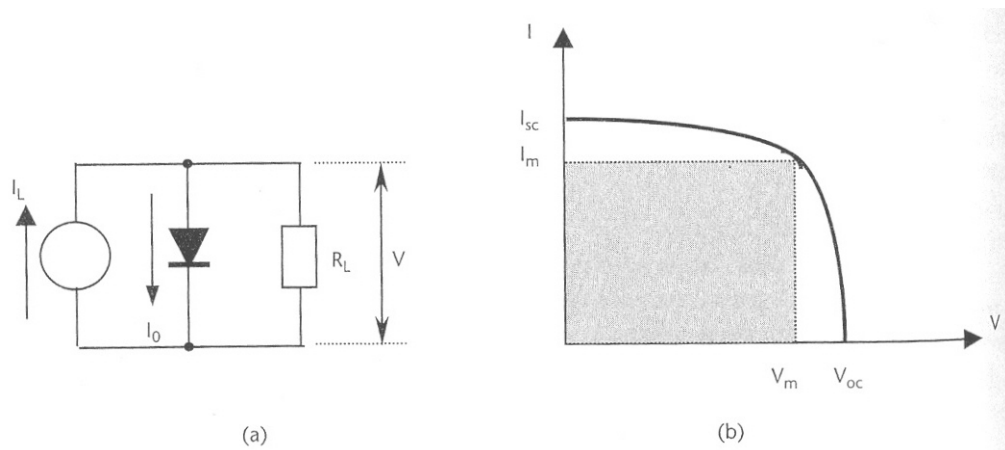
Η μέγιστη ισχύς μπορεί να βρεθεί από την συνθήκη $dP/dV = 0$:

$$P_m = I_m V_m \approx I \left[V_{OC} - \frac{kT}{e} \left(\ln\left(1 + \frac{eV_m}{kT}\right) - 1 \right) \right] = \frac{I}{e} E_m \quad (3.4)$$

όπου E_m είναι η μέγιστη ενέργεια που εξάγεται από την ηλιακή κυψέλη. Η αποδοτικότητα μιας ηλιακής κυψέλης (η) μπορεί για αυτό το λόγο να οριστεί ως:

$$\eta = \frac{E_m}{E_{light}} \quad (3.5)$$

, όπου E_{light} είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτός της ηλιακής κυψέλης.



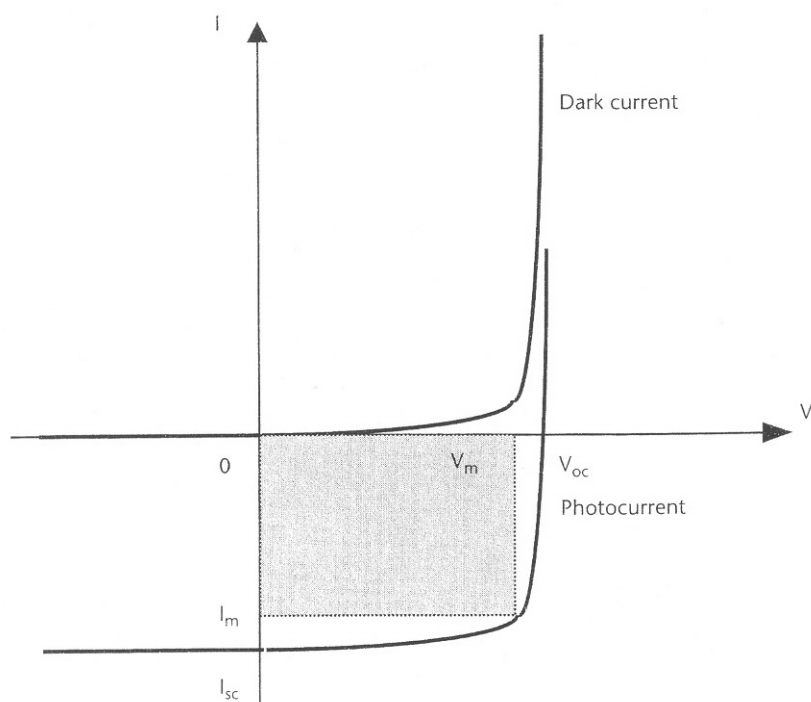
Σχήμα 3.2 (a) Ισοδύναμο κύκλωμα μιας επαφής p-n κάτω από φωτισμό, και (b) η χαρακτηριστική φορτίου της ηλιακής κυψέλης επαφής p-n.

Ένα αμιγώς μεθοδολογικό πρόβλημα των μετρήσεων ηλιακών κυψελών πρέπει να εξεταστεί σε αυτή τη φάση. Αν και ο τύπος Schottky για την χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης των επαφών p-n χρησιμοποιείται ανωτέρω, δεν σημαίνει ότι οι ηλιακές κυψέλες πρέπει να μελετηθούν μετρώντας τις I-V χαρακτηριστικές τους. Στην πλειοψηφία των δημοσιεύσεων, οι μετρήσεις των I-V καμπυλών στο σκοτάδι και σε φως χρησιμοποιούνται για να αξιολογήσουν τη μέγιστη ισχύ, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.

Τα κρίσιμα σημεία, το I_{sc} και η V_{oc} , είναι τα ίδια όπως και στην χαρακτηριστική φορτίου [σχήμα 3.2 (b)]. Εντούτοις, η εξάρτηση στο τέταρτο τεταρτημόριο μπορεί να ποικίλει λόγω των διαφορετικών φυσικών συνθηκών, όπως η θέση των ήμι-Fermi επιπέδων, η επαναφόρτιση των παγίδων ή των επιφανειακών καταστάσεων, ή ο εμπλουτισμός των φορέων από επαφές. Σε μερικές καταστάσεις, και οι δυο μέθοδοι των χαρακτηριστικών I-V και φορτίου μπορούν να δώσουν τα ίδια αποτελέσματα, αλλά αυτό δεν ισχύει πάντα για ετεροδομές, πολυεπίπεδες δομές και οργανικά υλικά. Προτείνεται η χρησιμοποίηση της πιο γενικής μεθόδου χαρακτηριστικής φορτίου με ένα βολτόμετρο μεγάλης αντίστασης εισόδου και μια μεταβλητή αντίσταση

φορτίου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Δεν πρέπει να εφαρμόσουμε τάση σε μια ηλιακή κυψέλη, αλλά να την εξαγάγουμε.

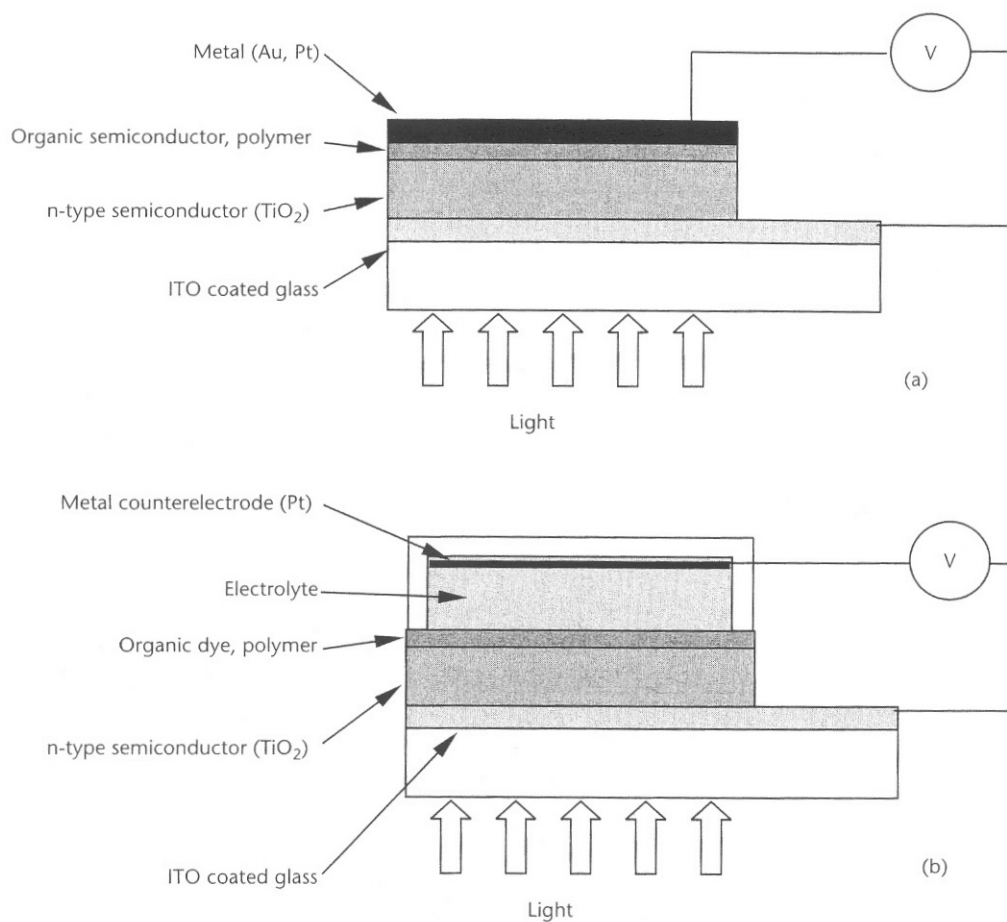
Η αποδοτικότητα μπορεί να υπολογιστεί αριθμητικά ή γραφικά για επαφές p-n που γίνονται από συγκεκριμένα ημιαγώγιμα υλικά, χρησιμοποιώντας το ηλιακό φάσμα και την εξάρτηση του E_m στο bandgap των ημιαγωγών $E_m(E)$. Ο υπολογισμός παράγει τη μέγιστη πιθανή τιμή 31% για τις ομογενείς επαφές p-n που γίνονται από το υλικό με $E_g = 1.35eV$ το οποίο είναι κοντά στο GaAs. Στην πραγματικότητα, όλα τα ημιαγώγιμα υλικά που έχουν E_g στο εύρος $1.1 \div 1.5eV$ δίνουν την ίδια αποδοτικότητα της τάξης του 30%. Επομένως, η αποδοτικότητα των σύγχρονων ηλιακών κυψελών πυριτίου, που κυμαίνονται από 25% ως 28%, είναι πολύ κοντά στο θεωρητικό όριο. Είναι ενδιαφέρον ότι οι διαδοχικές επαφές p-n με διαφορετικό E_g ή οι ετεροδομές μπορούν να δώσουν πολλή υψηλή αποδοτικότητα μέχρι 72%. Αυτό το γεγονός υποκινεί την έρευνα στις ηλιακές κυψέλες που βασίζονται σε νέα ημιαγώγιμα υλικά και τους συνδυασμούς τους σε διαδοχές και ετεροδομές.



Σχήμα 3.3 Χαρακτηριστικές I-V επαφών p-n στο σκοτάδι και υπό φωτισμού, και ο υπολογισμός της μέγιστης δύναμης.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 ετών, όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί υλικών σε επαφές p-n και επαφές μετάλλου-ημιαγωγού Schottky εξετάστηκαν ως φωτοανιχνευτές

και ηλιακές κυψέλες. Οι καταλληλότεροι συνδυασμοί για τις εφαρμογές ηλιακών κυψελών μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Κατ' αρχάς, υπάρχουν συσκευές αμιγώς στερεάς κατάστασης, που στηρίζονται είτε σε υλικά ενός τύπου ημιαγωγού, παρόμοια με αυτόν που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1(a), είτε σε ετεροπαφές που αποτελούνται από δύο είτε περισσότερα διαφορετικά υλικά ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών ημιαγωγών ή αγωγίμων πολυμερών. Κατά δεύτερον, υπάρχουν συσκευές βασισμένες στα dye-sensitized ηλεκτρόδια ημιαγωγών με μια επαφή ηλεκτρολύτη, που συχνά αναφέρεται ως κυψέλη Graetzel. Οι συσκευές ομογενών επαφών είναι συνήθως βασισμένες στο πυρίτιο, συμπεριλαμβανομένου του πολυκρυσταλλικού και υδρογονωμένου άμορφου πυριτίου. Και οι δύο τύποι (συσκευές στερεάς κατάστασης και συσκευές επαφών ηλεκτρολυτών) παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 (a) Φωτοβολταϊκή κυψέλη στερεάς κατάστασης, και (b) ηλεκτρολυτική φωτοβολταϊκή κυψέλη

Το κοινό χαρακτηριστικό και των δύο τύπων είναι το διάφανο υπόστρωμα (γυαλί ή πολυμερές), με το αγώγιμο επίστρωμα ITO. Το ημιαγώγιμο στρώμα τύπου n πρέπει να είναι διάφανο στο ορατό φάσμα. Ένα από τα καλύτερα υλικά αυτού του είδους είναι το TiO_2 , το οποίο μπορεί να παραχθεί από διάφορες πειραματικές τεχνικές, συμπεριλαμβανομένων των χημικών διαδρομών sol-gel ή της ηλεκτροεναπόθεσης.

Αφού το TiO_2 δεν απορροφά το φως στο ορατό φάσμα, ένα στρώμα οργανικού υλικού που απορροφάει το φως (δηλαδή ένα στρώμα ευαισθητοποίησης) πρέπει να τοποθετηθεί από πάνω. Αυτό μπορεί να είναι ένα λεπτό φιλμ από οργανικούς ημιαγωγούς, όπως οι φθαλοκυανίνες που έχουν ένα πολύ ισχυρό συντελεστή προσρόφησης (σε εύρος από 10^4 έως 10^5 cm^{-1}) στο ορατό φάσμα και συγχρόνως έχουν αγωγιμότητα τύπου p, η οποία βοηθά στο διαχωρισμό των ζευγαριών ηλεκτρόνιου-οπής που παράγονται από το φως. Πολλά άλλα οργανικά υλικά χρησιμοποιούνται σαν μέσα απορρόφησης φωτός και αγωγιμότητας οπών, συμπεριλαμβανομένων πορφυρίνες ή cyanine και merocyanine χρωστικών ουσιών. Τα ενωμένα πολυμερή είναι μια άλλη εξαιρετική επιλογή φωτοαπορροφητικών και αγώγιμων υλικών για ηλιακές κυψέλες στερεάς κατάστασης. Τα ενωμένα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκές συσκευές με πολλούς διαφορετικούς τρόπους : ως φωτοσυλλέκτες και ως αγώγιμο υλικό οπών. Ως υλικά τύπου n για το χωρισμό φορτίων και ως υλικά και για τις πάνω και κάτω επαφές. Ένας συνδυασμός των ανωτέρω έχει οδηγήσει στην επεξεργασία πλήρως πλαστικών φωτοβολταϊκών συσκευών και ηλιακών κυψελών. Μεγάλη πρόοδος στις οργανικές ηλιακές κυψέλες πραγματοποιήθηκε πρόσφατα χρησιμοποιώντας fullerene C60 ως υλικό φωτοσυλλέκτη.

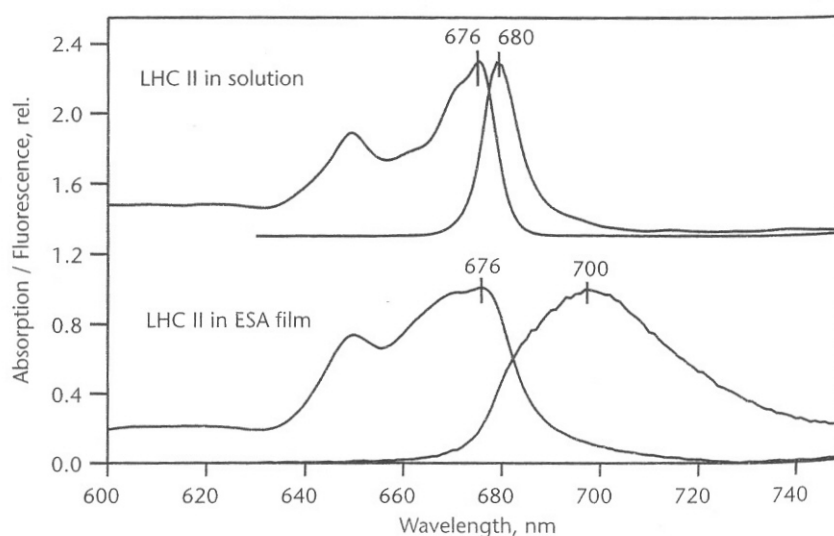
Τα Fullerene/conjugated πολυμερή μαζικών heterojunctions, που διαμορφώνονται από δύο δίκτυα αλληλοδιείσδυσης δότη-αποδέκτη, βελτιώνουν την αποδοτικότητα των ηλιακών κυψελών, και ανοίγουν το δρόμο για την εμπορική ανάπτυξη των πλήρως πλαστικών φωτοβολταϊκών συσκευών. Η ίδια έννοια των δικτύων της αλληλοδιείσδυσης αξιοποιείται στην περίπτωση των από άνθρακα νανοσωλήνων - πολυμερών σύνθετων υλικών που έχουν τη διπλάσια κβαντική αποδοτικότητα έναντι των τυπικών ITO βασισμένων συσκευών.

Το κύριο κριτήριο για την επιλογή του στρώματος φωτοσυλλέκτη είναι μια υψηλή κβαντική παραγωγή και η καλύτερη δυνατή κάλυψη του ορατού φάσματος. Τα συγκροτήματα ruthenium είναι πολύ καλοί υποψήφιοι για αυτόν τον ρόλο. Μερικές

φορές οι συνδυασμοί δύο ή περισσότερων διαφορετικών χρωστικών ουσιών χρησιμοποιούνται προκειμένου να καλυφθεί ολόκληρο το ηλιακό φάσμα.

Είναι δύσκολο να φανταστούμε ένα φωτοσυλλέκτη πιο αποδοτικό από τη χλωροφύλλη και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι ηλιακές κυψέλες, που ευαισθητοποιούνται είτε με τα παράγωγα χλωροφύλλης είτε με φυσικά συκροτήματα φωτοσυλλεκτών που περιέχουν χλωροφύλλη, είναι μια πολύ ελπιδοφόρος κατεύθυνση στην ανάπτυξη ηλιακών κυψελών.

Το φάσμα απορρόφησης των φιλμ LHC-II/PAH ESA παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές ζώνες προσρόφησης, μια σε εύρος από 435 έως 470 nm, και μία άλλη σε 680 nm, με μια γραμμική εξάρτηση της απορροφητικότητας από τον αριθμό LHC-II/PAH στρωμάτων που κατατίθενται. Τα φιλμ διατήρησαν την οπτική δραστηριότητά τους. Το φάσμα φωτοβολίας τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, είναι παρόμοιο με αυτό LHC-II αλλά ελαφρώς διευρυμένο, ίσως λόγω της συσσώρευσης των συκροτημάτων LHC-II στη στερεά φάση. Μια μεγαλύτερη μετατόπιση Stokes στη φωτοβολία του LHC-II που παρατηρείται στα φιλμ ESA, μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρή αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ LHC-II και στα στρώματα πολυκατιόντων.



Σχήμα 3.5 Φθορισμός (διέγερση και φάσμα εκπομπής) του LHC-ii μέσα σε διάλυμα (πάνω), και φιλμ ESA (κάτω)

Ιδανικά, το οργανικό στρώμα φωτοσυλλέκτη πρέπει να έχει μια αγωγιμότητα τύπου p και να διαμορφώσει μια ετεροεπαφή με ένα στρώμα διοξειδίου τιτανίου τύπου n, προκειμένου να χωριστούν τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής που παράγονται από το φως. Εναλλακτικά, ο διαχωρισμός φορτίου μπορεί να επιτευχθεί φέρνοντας μόρια χρωστικών

ουσιών σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιοντικά οξειδοαναγωγικά ζεύγη. Ως αποτέλεσμα της φωτοηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ της χρωστικής ουσίας και του ηλεκτρολύτη, ο αγωγός ηλεκτρονίων στο TiO_2 και τα θετικά ιόντα στον ηλεκτρολύτη παρασύρονται και αποφορτίζονται στο μεταλλικό αντιηλεκτρόδιο (που συνήθως είναι φτιαγμένο από χημικά αδρανές Pt). Για αυτόν τον τύπο συσκευής, η περιοχή αλληλεπίδρασης της χρωστικής ουσίας- ημιαγωγού πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας πορώδη στρώματα TiO_2 . Τέτοια νανοπορώδη στρώματα ημιαγωγού μπορούν να διαμορφωθούν με απόθεση και συμπύκνωση νανοσωματιδίων οξειδίου τιτανίου. Άλλα στρώματα ημιαγωγού από μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση των ηλιακών κυψελών χάρη στις ευαισθητοποιημένες ιδιότητες τους. Άλλοι ημιαγωγοί, όπως τα μεταλλικά οξείδια και II-V, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκάθοδοι.

Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι πολύ σημαντικός για την απόδοση των ηλιακών κυψελών Graetzel. Ένα χαρακτηριστικό μειονέκτημα των ηλεκτρολυτικών ηλιακών κυψελών είναι ο περιορισμός της ιοντικής κίνησης μέσω του ηλεκτρολύτη, με άμεση επίδραση στην αποδοτικότητα σε ένα υψηλό επίπεδο ακτινοβολίας. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση, μερικές πρόσθετες ουσίες που αυξάνουν την ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Από μηχανολογικής απόψεως, η υγρή επαφή δεν προτιμάται, λόγω της πρόσθετης προσπάθειας σφράγισης της συσκευής, της υψηλής πιθανότητας ο ηλεκτρολύτης να έχει διαρροή ή να ξεραθεί και των θερμοκρασιακών περιορισμών. Η χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών υψηλής αγωγιμότητας μπορεί να είναι μια άριστη μηχανολογική λύση για τις ηλιακές κυψέλες.

Εντούτοις, οι πλήρως στερεάς κατάστασης συσκευές ηλιακών κυψελών είναι προτιμητέες για τη βιομηχανία. Οι ετεροεπαφές βασισμένες σε II-VI και III-V υλικά, που παράγονται από τις χημικές τεχνικές είτε ηλεκτροεναπόθεσης είτε sol-gel, μπορούν να προσφέρουν μια οικονομικώς αποδοτική εναλλακτική λύση στις ηλιακές κυψέλες πυριτίου. Τέτοιες ετεροδομές έχουν προοπτική για περαιτέρω ανάπτυξη, με στόχο να επιτύχουν την θεωρητικά προβλεφθείσα αποδοτικότητα μετατροπής φωτός, περίπου 70%. Κάποιες άλλες οικονομικώς αποδοτικές τεχνικές, όπως το screen printing ή η στρώση με στρώση ηλεκτροστατική αυτοάρμωση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για την επεξεργασία ηλιακών κυψελών.

Τα χαρακτηριστικά των ηλιακών κυψελών και η απόδοσή τους, συμπεριλαμβανομένης της αποδοτικότητας μετατροπής φωτός και της μακροπρόθεσμης

σταθερότητας, μελετώνται εκτενώς και τα συμπεράσματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής : Τα ηλιακά στοιχεία βασισμένα στο πυρίτιο είναι ακόμα τα δημοφιλέστερα και εμπορικά βιώσιμα, αλλά έχουν φθάσει σχεδόν στη θεωρητική μέγιστη αποδοτικότητα. Τα ηλιακά στοιχεία βασισμένα σε ηλεκτρολύτες είναι ανέξοδα, αλλά η αποδοτικότητα των καλύτερων συσκευών κυμαίνεται από 7% έως 10%. Ακόμη, δεν είναι σταθερά, και τα χαρακτηριστικά τους τείνουν να αλλοιώνονται στη διάρκεια της χρήσης τους. Άλλα χαρακτηριστικά ελαττώματα είναι το στέγνωμα ή η διαρροή του ηλεκτρολύτη, και τα επακόλουθα περιβαλλοντικά προβλήματα. Πολύ συχνά, η αποδοτικότητά τους κάτω από πλήρη ηλιακό φωτισμό μπορεί να μειωθεί εντυπωσιακά λόγω του περιορισμού του ιοντικού ανεφοδιασμού. Οι ξηρές ηλιακές κυψέλες που βασίζονται στους στερεούς ηλεκτρολύτες έχουν χαμηλότερη απόδοση, περίπου 8% στις καλύτερες υλοποιήσεις, αλλά έχουν περισσότερες πιθανότητες για μακροπρόθεσμη σταθερότητα και χρήση. Οι αμιγώς στερεάς κατάστασης ηλιακές κυψέλες ημιαγωγών, με την απόδοση τους να φθάνει στο 18%, αποτελούν μια πολύ ελπιδοφόρο κατεύθυνση στην έρευνα και ανάπτυξη ηλιακών κυψελών, λόγω της ενδεχομένως πολύ υψηλής αποδοτικότητάς τους (περίπου 70%) και της σταθερότητας. Υπάρχουν μερικές ανησυχίες σχετικά με το κόστος, τη μηχανική ευελιξία, και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των τοξικών halcogenide εξαρτημάτων. Η χρήση των αγώγιμων πολυμερών ή των σύνθετων ανόργανων πολυμερών στις ηλιακές κυψέλες αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρο κατεύθυνση, εξετάζοντας ειδικά τις μοναδικές μηχανικές ιδιότητες αυτών των υλικών.

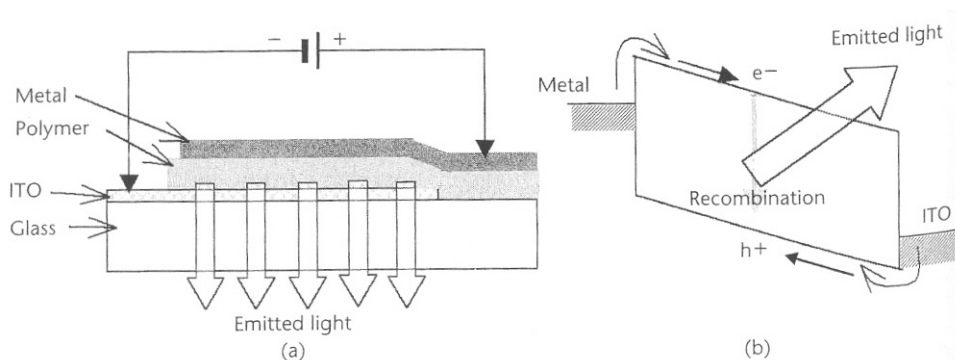
3.2 Συσκευές φωτοεκπομπής

Οι συσκευές φωτοεκπομπής (LEDs) είναι μια από τις κύριες εφαρμογές των υλικών που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με χημικές μεθόδους, που περιλαμβάνουν αμιγώς οργανικά υλικά, νανοδομημένα ανόργανα υλικά, και τα σύνθετά τους. Η ανακάλυψη των αγώγιμων πολυμερών, η οποία βραβεύτηκε με Νόμπελ Χημείας το 2000, έχει οδηγήσει σε μεγάλη ανάπτυξη των συσκευών βασισμένων στα πολυμερή, όπως δίοδοι, τρανζίστορ, συσκευές φωτοεκπομπής και φωτοβολταϊκές συσκευές. Παρόμοια με τους αισθητήρες, μια τεράστια ποικιλία οργανικών υλικών (σε σύγκριση με τη μάλλον περιορισμένη ποικιλία των ανόργανων ημιαγωγών) μπορεί να προσφέρει περισσότερες ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες. Αυτό οδηγεί στην εμπορική παραγωγή οργανικών LEDs που έχουν υψηλή αποδοτικότητα και φωτεινότητα, καλύπτουν ολόκληρο το ορατό φάσμα και προσφέρουν μοναδικές μηχανικές ιδιότητες (π.χ., ευελιξία και μικρό βάρος).

Τέλος, είναι ουσιαστικά λιγότερο ακριβά από τα LEDs στερεάς κατάστασης. Το φυσικό υπόβαθρο των συσκευών φωτοεκπομπής είναι το φαινόμενο της ηλεκτροφωτοβολίας. Τα LEDs που προετοιμάζονται με χημικές μεθόδους μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

1. LEDs βασισμένα σε ημιαγώγιμα πολυμερή, και
2. LEDs βασισμένα σε ανόργανα νανοδομημένα υλικά, κυρίως κolloειδή ημιαγώγιμα νανοσωματίδια.

Οι λειτουργικές αρχές των LEDs από πολυμερή αναπτύχθηκαν στη δεκαετία του '90. Τα LEDs από πολυμερή είναι τυπικά τοποθετημένα στα διαφανή μονωτικά υποστρώματα με διάφανο αγώγιμο επίστρωμα, παραδείγματος χάριν ITO γυάλινο επίστρωμα. Μερικές φορές, αντί για ITO, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα διαφανή αγώγιμα πολυμερή. Το πολυμερές στρώμα (ή στρώματα) μπορεί να κατατεθεί από το spin coating και τα μεταλλικά ηλεκτρόδια εξατμίζονται στην κορυφή. Η δομή ενός LED βασισμένο σε πολυμερές παρουσιάζεται στο σχήμα 3.6, μαζί με τα αντίστοιχα διαγράμματα ζωνών.



Σχήμα 3.6 (α) Σχηματικό διάγραμμα ενός πολυμερούς LED και (β) το διάγραμμα ενεργειακής ζώνης του

Η έγχυση φορέων από την μεταλλική επαφή συνοδεύεται από την άμεση επανασύνδεση των φορέων στον πολυμερή όγκο. Τα LEDs από πολυμερή μπορούν να λειτουργήσουν ως μονοπολικές ή διπολικές συσκευές, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών και τη κινητικότητά τους. Στις διπολικές συσκευές, πραγματοποιούνται η έγχυση και η αγωγιμότητα και των δύο τύπων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών). Το σχέδιο στο σχήμα 3.6 είναι μια πολύ απλή παρουσίαση. Στην πραγματικότητα, είναι πιο σύνθετη, και περιλαμβάνει διάφορα πολυμερή στρώματα που λειτουργούν ως στρώματα φραγμού στις οπές ή τα ηλεκτρόνια, παρέχοντας έτσι συνθήκες μονοπολικής λειτουργίας. Η αποδοτικότητα των LEDs από πολυμερή δεν είναι

υψηλή. Η θεωρητική ανάλυση δείχνει ότι η παραγωγή φωτοβολίας στο πολυμερές LEDs δεν μπορεί να είναι περισσότερο από το ένα τέταρτο της φωτοβολικής ουσίας, λόγω της στατιστικής περιστροφής. Εντούτοις, μια πολύ μικρότερη παραγωγή φωτοβολίας, περίπου 5% ή λιγότερο, παρατηρείται πειραματικά. Η αποδοτικότητα των LEDs μπορεί να βελτιωθεί ουσιαστικά με τη χρήση μετάλλων που λειτουργούν με χαμηλή κατανάλωση.(π.χ., Ca αντί Al).

Ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών ενωμένων πολυμερών υλικών χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη LEDs. Περιλαμβάνουν poly(vinylene), poly(phenylene ethynylene), PPV, oxadiazole, thielyne-phenylene copolymers και πολλά άλλα. Τα LEDs βασισμένα σε πολυμερή καλύπτουν ολόκληρο το ορατό φάσμα, ιδιαίτερα τη μπλε περιοχή. Ο συνδυασμός διαφορετικών τύπων ενωμένων πολυμερών στην ίδια συσκευή επιτρέπει την κατασκευή άσπρων LEDs, λόγω της επικάλυψης των φασμάτων εκπομπής τους. Οι πρόσφατες εκθέσεις συζητούν το σχηματισμό νέων LEDs βασισμένα σε polyfluorene, που έχουν αποδοτικότητα υψηλής ισχύος και φωτεινή εκπομπή στην μπλε φασματική περιοχή.

Ακολουθώντας την τάση της σμίκρυνσης μικροηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών συσκευών, κατασκευάστηκαν συστοιχίες LEDs μεγέθους υπό του μικρού. Η μορφή των συστοιχιών microLEDs αποτελεί αντικείμενο μιας έρευνας με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της αποδοτικότητας των LEDs.

Μια εναλλακτική προσέγγιση στην ανάπτυξη του LED είναι βασισμένη στη χρήση νανοσωματιδίων ανόργανου ημιαγωγού. Οι αρχές ηλεκτροφωτοβολίας στις νανοδομές ημιαγωγού περιγράφονται στα κεφάλαια 4 και 5. Η αποδοτικότητα της φωτοβολίας των ανόργανων υλικών είναι γενικά υψηλότερη από αυτή των οργανικών. Ο έλεγχος της φασματικής θέσης της ζώνης εκπομπής μπορεί να επιτευχθεί μεταβάλλοντας το μέγεθος των νανοκρυστάλλων ή νανοσωματιδίων.

Παραδοσιακά, τα νανοσωματίδια φτιαγμένα από ημιαγωγούς II-VI και III-V, που σχετίζονται με τις άμεσες επανασυνδέσεις μέσω των ζωνών, αποτελούν την πλειοψηφία των LEDs.

Μερικές άλλες μέθοδοι επεξεργασίας νανοδομημένων υλικών, όπως sol-gel, αποκόλληση με λέιζερ και η ηχοχημεία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό νανοδομών φωτοεκπομπών υλικών. Στην τελευταία μέθοδο, ένας συνδυασμός τυποποιημένης προσέγγισης χημείας κολλοειδών με υπερηχητική επεξεργασία έχει οδηγήσει σε νανοσωματίδια καλά ελεγχόμενου και χαμηλής διασποράς μεγέθους, τα

οποία είναι πολύ σημαντικά για την παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών, ιδιαίτερα των LEDs.

Άλλα υλικά ημιαγωγών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα LEDs, συμπεριλαμβανομένου του πυριτίου, το οποίο είναι ένα υλικό με έμμεσο χάσμα που δεν παρουσιάζει καθόλου φωτοβολία στην ακατέργαστη μορφή του. Εντούτοις, νανοδομημένο πυρίτιο, που προέρχεται από πορώδες πυρίτιο, παρουσιάζει λογικά ποσά φωτοβολίας στο ορατό φάσμα. Ο συνδυασμός αγώγιμων πολυμερών με νανοσωματίδια ανόργανων ημιαγωγών είναι μια άλλη πολύ ελπιδοφόρος κατεύθυνση στην ανάπτυξη των οπτικοηλεκτρονικών συσκευών, ιδιαίτερα των LEDs.

Ενωμένα αγώγιμα (ημιαγώγιμα) πολυμερή μπορεί να είναι νανοδομημένα, χρησιμοποιώντας είτε electrophoresis είτε την αντίστροφη μέθοδο micelle. Αυτό δίνει πρόσθετα μέσα να ελεγχθούν οι φασματικές ζώνες φωτοβολίας των πολυμερών, μεταβάλλοντας το μέγεθος των συστοιχιών. Μια άλλη πρωτότυπη μέθοδος σχηματισμού πολυμερών είναι η χρήση των dendrimers. Τα μόρια Fullerene C₆₀, που μπορούν να θεωρηθούν ως ολιγομερή, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στις οπτικοηλεκτρονικές συσκευές.

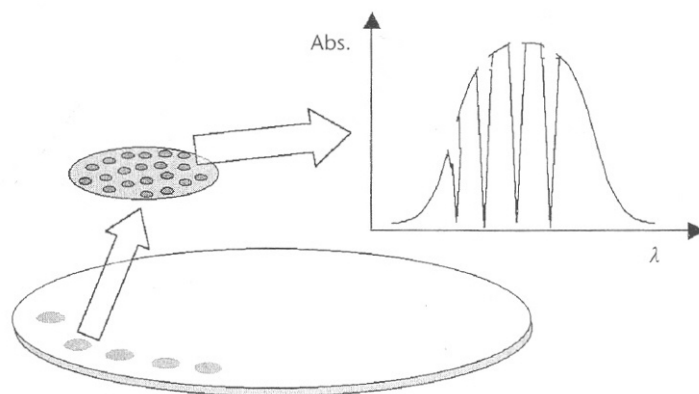
3.3 Οπτικές συσκευές μνήμης

Η ιδέα των οπτικών συσκευών μνήμης προτάθηκε στη δεκαετία του '80 κατά τη διάρκεια του πρώτου κύματος ενδιαφέροντος για τη μοριακή ηλεκτρονική. Οι θεωρητικές πτυχές της οπτικής μοριακής μνήμης έγιναν κατανοητές καλά έως τότε. Τα φαινόμενα της φωτοτροπίας και του ηλεκτροχρωμίας (η βάση των σύγχρονων οπτικών συσκευών μνήμης) ήταν γνωστά και τα οργανικά μόρια που έχουν τις απαραίτητες ιδιότητες ήταν συντεθειμένα και μελετημένα. Αυτό που έλειπε ήταν αξιόπιστες νανοτεχνολογίες και αναλυτικά εργαλεία για την εμπορική ανάπτυξη και την επεξεργασία των οπτικών συσκευών μνήμης. Πήρε 10 με 15 έτη έως ότου άρχισαν οι οπτικές συσκευές μνήμης να εμφανίζονται στην αγορά. Διάφορες οπτικές συσκευές μνήμης έτοιμες για την εμπορική ανάπτυξη αναφέρθηκαν στη δεκαετία του '90.

Διάφορα φυσικά φαινόμενα αξιοποιούνται στις οπτικές συσκευές μνήμης. Ο κατάλογος περιλαμβάνει τη φωτοχρωμία, ηλεκτροχρωμία, θερμοχρωμία, και μαγνητοχρωμία. Αυτά τα φαινόμενα είναι βασισμένα στις φασματικές αλλαγές του υλικού που προκαλείται από τη φωτοδιέγερση, την εφαρμοσμένη τάση, τις αλλαγές στη θερμοκρασία, και το μαγνητικό πεδίο αντίστοιχα. Τα κριτήρια για την εμπορική χρήση

αυτών των φαινομένων στις οπτικές συσκευές μνήμης είναι η σταθερότητα των οπτικών φασματικών αλλαγών, της ανάλυσης του χώρου, και της αντιστρεψιμότητας (δηλ., η δυνατότητα να σβηστούν ή να ξαναγραφούν οι πληροφορίες). Παραδείγματος χάριν, οι αντιστρέψιμες αλλαγές χρώματος (μεταξύ κίτρινου και μπλε) σε λεπτά φιλμ συγκροτημάτων μεταφοράς φορτίου (CT) της τάξης των τετράκεις. Η ηλεκτροχρωμική επίδραση (δηλαδή ένας αντιστρέψιμος διακόπτης από πράσινο σε κόκκινο, αντιδρώντας στην εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης πόλωσης (+ 1.2V και -1.5V αντίστοιχα), παρατηρήθηκε σε πολυμερή φιλμ του poly(1-vinyl-2pyrrolidinone-co-N,N' methylenebisacrylamide (PVPD) που περιέχει το οργανικό ηλεκτροχρωμικό p-diacetylbenzene (p-DAB), dimethyl- ή diethyl terephthalate.

Εκτός από τις τεχνικές spin coating και casting deposition, χαρακτηριστικές για τα πολυμερή υλικά, η sol-gel τεχνολογία προτάθηκε για την επεξεργασία των μέσων οπτικής αποθήκευσης. Τα υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά (δηλαδή κεραμικά τροποποιημένα με οργανικά υλικά) παράγονται από αυτήν την τεχνική και παρουσιάζουν φωτοχρωμική και θερμοχρωμική συμπεριφορά. Η switching θερμοοπτική συμπεριφορά παρατηρείται επίσης σε υλικό 4',7-dihydroxyflavylium, το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μοριακών συσκευών μνήμης εγγραφής – ανάγνωσης - διαγραφής. Μια άλλη ελπιδοφόρος κατεύθυνση της οπτικής μνήμης είναι η χρήση των υγρών κρυστάλλων με φωτο-προκληθέντες chiral σχηματισμούς από chromophores.



Σχήμα 3.7 Το σχήμα “καψίματος” φασματικής οπής (SHE) της οπτικής μνήμης

Άλλοι μηχανισμοί οπτικών μνημών περιλαμβάνουν τη μαγνητο-οπτική επίδραση, το φασματικό «κάψιμο» οπών (SHB), και τη μη γραμμική οπτική (π.χ., απορρόφηση δύο-φωτονίων). Η επίδραση του SHB παρατηρείται σε πολυμερή με συναρμοσμένες οργανικές χρωστικές ουσίες, σπάνια γήινα στοιχεία, ή ανόργανους II-VI και III-V

ημιαγωγούς. Φυσιολογικά, τα φάσματα απορρόφησης τέτοιων υλικών διευρύνονται ανομοιογενώς λόγω της συνάθροισης chromophores. Ο φωτισμός των υλικών SHB με μια ακτίνα λέιζερ υψηλής έντασης, που έχει φασματική ζώνη πολύ στενότερη από αυτή της ευρείας φασματικής γραμμής συνάθροισης chromophores, προκαλεί έναν μεγάλο αριθμό μεταβάσεων ηλεκτρονίων HOMO- LUMO, και έτσι μια εξαγωγή των επιπέδων HOMO. Ένα στενό χάσμα (οπή) στα φάσματα απορρόφησης εμφανίζεται μετά από το φωτισμό λέιζερ. Χρησιμοποιώντας συντονιζόμενα ισχυρά λέιζερ, είναι δυνατό "να κάψουν" έναν αριθμό "φασματικών οπών" στη φασματική ζώνη απορρόφησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7.

Η φασματική θέση της "οπής" δίνει μια πρόσθετη παράμετρο στην ανάλυση pixels του χώρου, και επιτρέπει μια τεράστια αύξηση στην χωρητικότητα μνήμης, από έναν παράγοντα που κυμαίνεται από 10^3 με 10^9 φορές, ανάλογα με τις φασματικές οπές που καίγονται σε ένα pixel. Η παραγωγή φωτονίων, λειτουργεί αρνητικά "στην επούλωση" των φασματικών οπών και προκαλεί έτσι τυχαίο σβήσιμο των πληροφοριών. Γι' αυτό η θερμοκρασία λειτουργίας των συσκευών μνήμης SHB περιορίζεται στους 77K (η θερμοκρασία του υγρού αζώτου). Η πρόσφατη πρόοδος στα οπτικά υλικά αποθήκευσης κατέστησε εφικτή τη λειτουργία των οπτικών μνημών SHB σε θερμοκρασία δωματίου.

Μια άλλη προφανής μέθοδος αύξησης της πυκνότητας των αποθηκευμένων πληροφοριών είναι να χρησιμοποιηθούν μικρότερα σημεία μνήμης (pixels), κατά προτίμηση υπό του μικρού, ή ακόμα και σε νανομετρική κλίμακα. Η τεχνική εγγύς πεδίου μικροσκοπία οπτικής σάρωσης (NFSOM) φαίνεται να είναι ένα ιδανικό τεχνικό εργαλείο για να το επιτύχουμε αυτό. Η cis-trans μετάβαση στις χρωστικές ουσίες azobenzene, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.8, συνοδευόμενη από τις χαρακτηριστικές φασματικές αλλαγές στα μόρια χρωστικών ουσιών, αξιοποιείται για την οπτική μεταγωγή.

Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, που ενισχύεται εκατοντάδες φορές κάτω από την νανοαιχμή, γίνεται επαρκές για να προκαλέσει τις cis-trans μεταβάσεις σε ένα φιλμ azobenzene, σε μια περιοχή νανομετρικού μεγέθους κάτω από την αιχμή. Η απαιτούμενη εικόνα μπορεί να διαμορφωθεί σαρώνοντας την αιχμή πάνω από το φιλμ. Μια άλλη νανοσκοπική τεχνική επιφανειακών δυνατοτήτων (scanning Kelvin probe) χρησιμοποιείται στις ανωτέρω εργασίες για να απεικονίσει την επίδραση της εγγραφής.

Στην τελευταία δεκαετία, τα αγώγιμα πολυμερή έχουν γίνει οι κύριες δομικές μονάδες των οπτικών συσκευών μνήμης. Ένας φυσικός τρόπος αύξησης της χωρητικότητας της μνήμης είναι η μείωση του μεγέθους των στοιχειωδών pixels με τη χρήση νανοσωματιδίων. Οι πρόσφατες αναφορές συζητούν την ανάπτυξη των οπτικών συσκευών μνήμης βασισμένων σε φιλμ που περιέχουν νανοσωματίδια ημιαγωγών και συνθέσεις πολυμερών – νανοσωματιδίων

Ακρωνύμια.....

AFM : Atomic Force Microscopy

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

LED : Light-Emitting Device

LHC-II : Light-Harvesting Complex

MBE : Molecular Beam Epitaxy

MePc : Metal Phthalocyanine

NFSOM : Near-Field Scanning Optical Microscopy

QD : Quantum Dot

RTD : Resonance Tunneling Device

SED : Single Electron Device

SEM : Scanning Electron Microscopy

SET : Single-Electron Transistor

SPL : Space-Charge Limited

STM : Scanning Tunneling Microscopy

VRH : Variable-Range Hopping

Επίλογος

Αυτή η εργασία έχει ως σκοπό να απεικονίσει συνολικά το τοπίο της νανοτεχνολογίας ως έχει σήμερα. Αναφέρει ενδεικτικά ένα πλήθος τεχνολογιών που μας επιτρέπουν να «εισέλθουμε» στο νανόκοσμο και να εκμεταλλευτούμε τις εκπληκτικές δυνατότητες του. Βλέπουμε πόσο εύκολα και αρμονικά μπορεί να συνδυαστεί η νανοτεχνολογία σε κάθε υπάρχουσα τεχνολογία και να της προσδώσει νέες δυνατότητες που πραγματικά μεγιστοποιούν την απόδοση της.

Κάθε μέρα «ξεπηδούν» νέες νανοσυσκευές διαμορφώνοντας μια νέα πραγματικότητα στον κόσμο που ζούμε με τις απίθανες τεχνολογικές δυνατότητες που μας προσφέρουν. Καταπώς φαίνεται η νανοτεχνολογία είναι μονόδρομος για την σμίκρυνση των εξαρτημάτων (και συνεπώς των συσκευών), την μεγιστοποίηση της απόδοσης τους, την χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος και γενικότερα όλων των «πονοκεφάλων» που απασχολούν τους σχεδιαστές, ερευνητές, επιστήμονες των σύγχρονων τεχνολογιών.

Αυτό που απομένει είναι η διάδοση της νανοτεχνολογίας εκτός των πειραματικών εργαστηρίων και η εξάπλωση της στην ακαδημαϊκή κοινότητα. Επιβάλλεται πλέον η δημιουργία προγραμμάτων διδασκαλίας τόσο από θεωρητικής όσο και από πρακτικής πλευράς της νανοτεχνολογίας, σε τεχνολογικά εκπαιδευτικά ιδρύματα, ώστε οι σπουδαστές και μελλοντικοί επιστήμονες, να γνωριστούν με αυτόν τον εξωτικό ως σήμερα κόσμο, να τον συμπεριλάβουν στη συνείδηση τους και να τον εξελίξουν.

Βιβλιογραφικές αναφορές.....

1. Langmuir, I., "Forces Near the Surfaces of Molecules," *Cbem. Rev.*, Vol. 6, No. 4, 1930, pp. 451-479.
2. Blodgett, K. B., "Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass," *Amer. Chem. Soc. Vol. 56*, No. 2, 1934, pp. 495-495.
3. Kuhn, H., *Naturwiss.*, Vol. 54, 1967, p. 429.
4. Mann, B., and H. Kuhn, "Tunneling Through Parity Acid Salt Μονοστρώσεις," *J. Appl. Phys. Vol. 42*, No. 11, 1971, pp. 4398-4405.
5. Kuhn, H., D. Mobius, and H. Bucher, "Molecular Assemblies/" in *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger, and B. Rossiter, (eds.), Vol. 1, Part 3B, Chapter 7, New York: John Wiley & Sons, 1972.
6. Aviram, A., and M. Ratner, "Molecular Rectifiers," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 29, No. 2, 1974, pp. 277-283.
7. Carter, F. L., "The Molecular Device Computer: Point of Departure for Large Scale Cellular Automata," *Physica D*, Vol. 10, No. 1-2, 1984, pp. 175-194.
8. Monternerlo, M. S., et al., *Technologies and Design for Electronic Nano computers*, MITRE Corporation, McLean, VA, 1996.
9. Nichols, K. B., et al., "Fabrication and Performance of In_{0.53}Ga_{0.47}As/AlAs Resonant Tunneling Diodes Overgrown on GaAs/AlGaAs Ετεροεπαφή Bipolar Transistors," in *Compound Semiconductors 1994*, H. Goronkin, and U. Mishra, (eds.), Institute of Physics Conference Series, Vol. 141, 1995, pp. 737-742.
10. Averin, D. V., and K. K. Likharev, "Coulomb Blockade of Single-Φαινόμενα σήραγγας (tunnel), and Coherent Oscillations in Small Tunnel-Junctions," *J. Low Temp. Phys.*, Vol. 62, No. 3-4, 1986, pp. 345-373.
11. Likharev, K. K., "Μοναδιαίου ηλεκτρονίου Devices and Their Applications," *Proc. IEEE*, Vol. 87, No. 4, 1999, pp. 606-632.
12. Grabert, H., and M. Devoret, *Single Charge Tunneling*, New York: Plenum, 1992.
13. Facci, P., et al., "Room-Temperature Μοναδιαίου ηλεκτρονίου Junction," *Proc. NAS USA*, Vol. 93, No. 20, 1996, pp. 10556-10559.
14. Erokhin, V., et al., "Observation of Room Temperature Monoelectron Phenomena on Nanometer-Sized CdS Particles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 28, No. 12, 1995, pp. 2534-2538.
15. Clarke, L., et al., "Room-Temperature Coulomb Blockade-Dominated Transport in Gold Nanocluster Structures," *Semicond. Sci. & Techn.*, Vol. 13, No. 8A, 1998, pp. A111-A114.
16. Schoonveld, W. A., et al., "Coulomb Blockade Transport in Single-Crystal Organic Thin-Film Transistors," *Nature*, Vol. 404 (6781), 2000, pp. 977-980.