

Nanokeramika v elektroniki: sinteza, lastnosti, uporaba in možnosti razvoja

Barbara Malič
Odsek za elektronsko keramiko
Institut Jožef Stefan
Ljubljana

Kazalo:

Keramika

Nano-: nanomateriali, nanokeramika

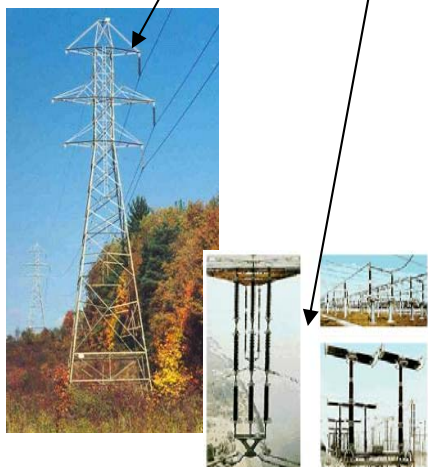
Izzivi elektronike

Tanke plasti in plastne strukture

Keramika: anorganski nekovinski material



Porcelan (alumosilikati, kremen)

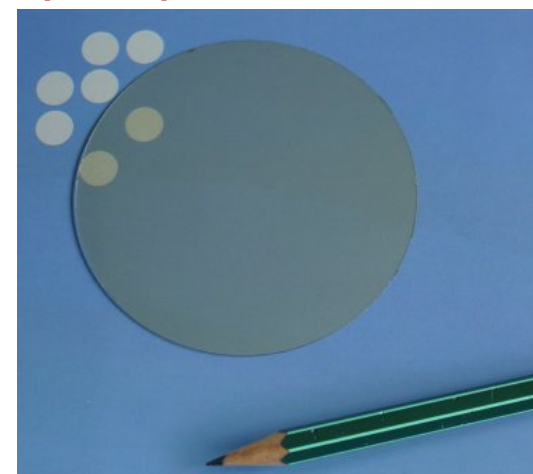


Kondenzator (BaTiO_3)



Piezelektrična keramika
 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

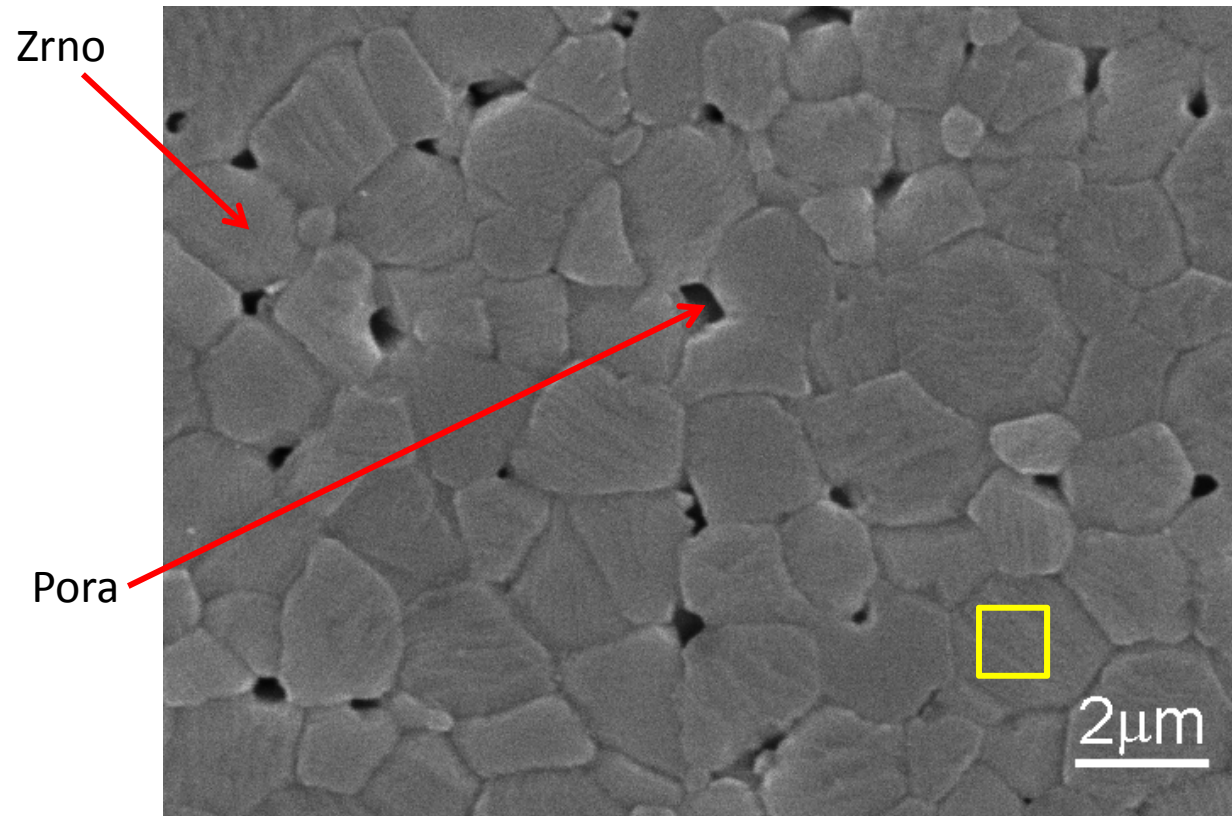
Elektrooptična
keramika
 $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$
(PLZT)



Varistor (ZnO)

Kemijska sestava: kovinski oksidi,
obstojni pri visokih temperaturah

Mikrostruktura keramike: kristali mikrometrске velikosti (zrna), pore, faze, ...



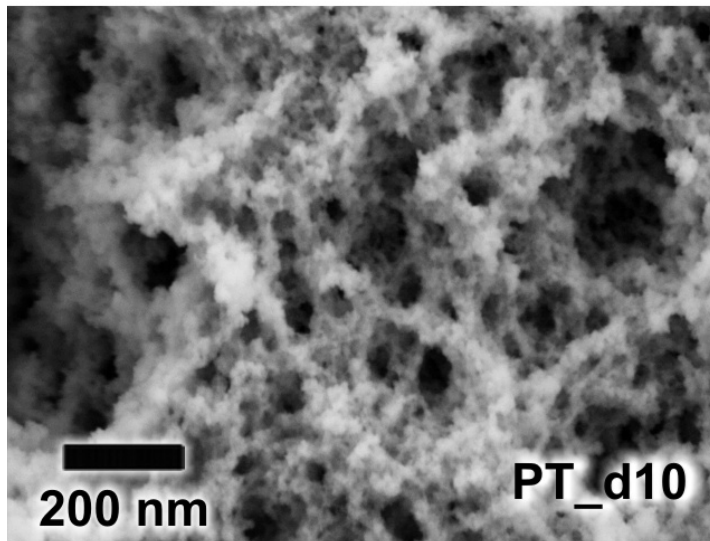
Mikrostruktura kritično
vpliva na lastnosti
keramičnih materialov.

Kvadrat: 1 μm x 1 μm

Keramika NaNbO_3 , J Koruza, 2012

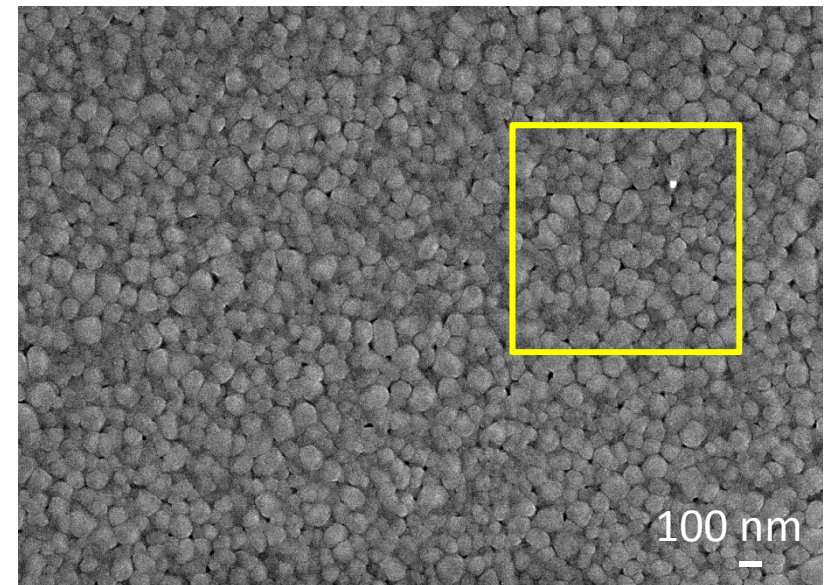
Nanomaterial je material, ki vsebuje delce (nevezane ali vezane), ki imajo vsaj eno dimenzijo v območju velikosti od 1 nm do 100 nm.

Nanokeramika je keramika, sestavljena iz delcev (zrn) v območju velikosti 1 nm – 100 nm.



E Ion, PhD , 2008: PbTiO_3

Kvadrat: 1 μm x 1 μm



$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (tanka plast), B Kužnik, S Glinšek, 2012

A natural, incidental or manufactured material containing particles, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50% or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1 nm – 100 nm. In specific cases and where warranted by concerns for the environment, health, safety or competitiveness the number size distribution threshold of 50% may be replaced by a threshold between 1 and 50%.

<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>

Priprava (nano)keramike



Lastnosti

Kemijska sestava:
osnovna, dopanti,
nečistoče

Mikrostruktura:
Velikost in
porazdelitev
velikosti zrn in por,
gostota...

Oblika

-keramični prah (delci)

-volumenska keramika

-debele plasti

-tanke plasti

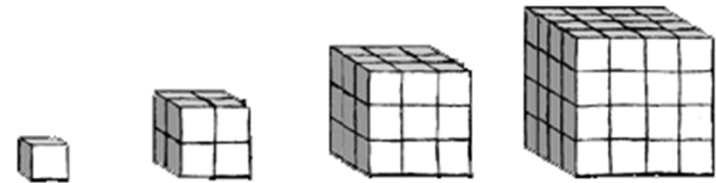
-1D, 2D, 3D strukture

Za nanomateriale in
torej tudi za
nanokeramiko je
značilno veliko
razmerje površina
/volumen v primerjavi
z materiali / keramiko.



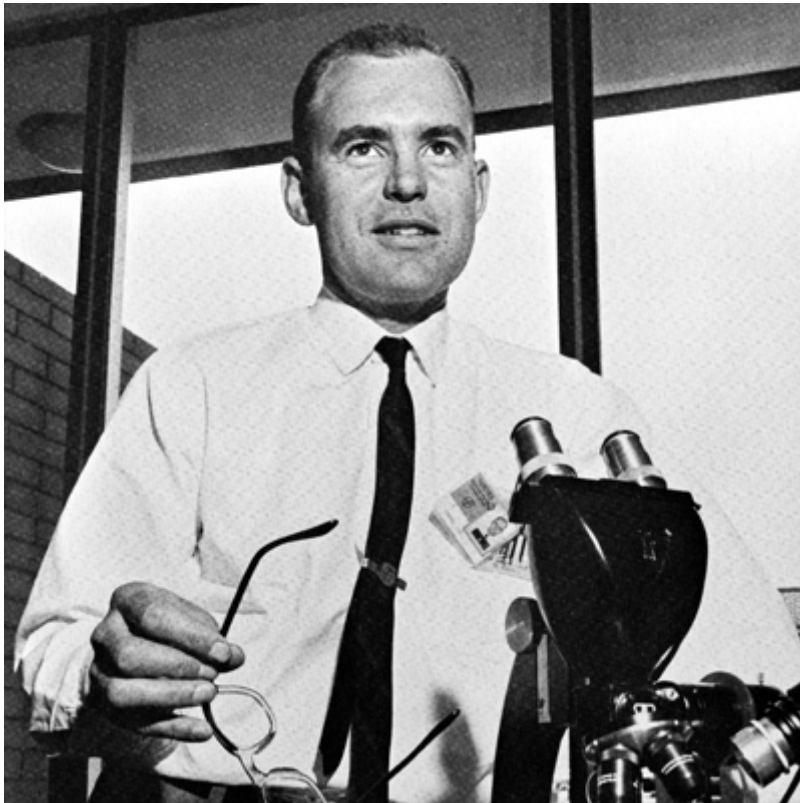
drugačne / nove
lastnosti:

- strukturne
- kemijske
- fizikalne
- električne
- magnetne
- mehanske
- ...



L	1	2	3	4
A(= L ²)	1	4	9	16
V (= L ³)	1	8	27	64
SA *	6	24	54	96
SA / V	6	3	2	1.5

* SA: specifična površina, = 6L²



Gordon Moore (1962)
Moorov zakon (1965): napoveduje povečanje gostote tranzistorjev v integriranih vezjih (število se podvoji na približno 2 leti).

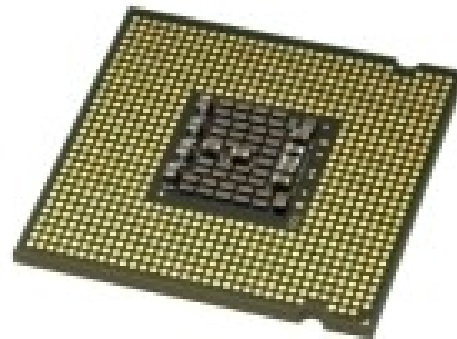
<http://www.computerhistory.org/semiconductor/timeline/1965-Moore.html>



Mobilni telefoni od 1983 do 2009

<http://www.kylebean.co.uk>

Si polprevodniki



- + Uveljavljena tehnologija
- Visoke procesne temperature
- Izdelki so togi in neprozorni

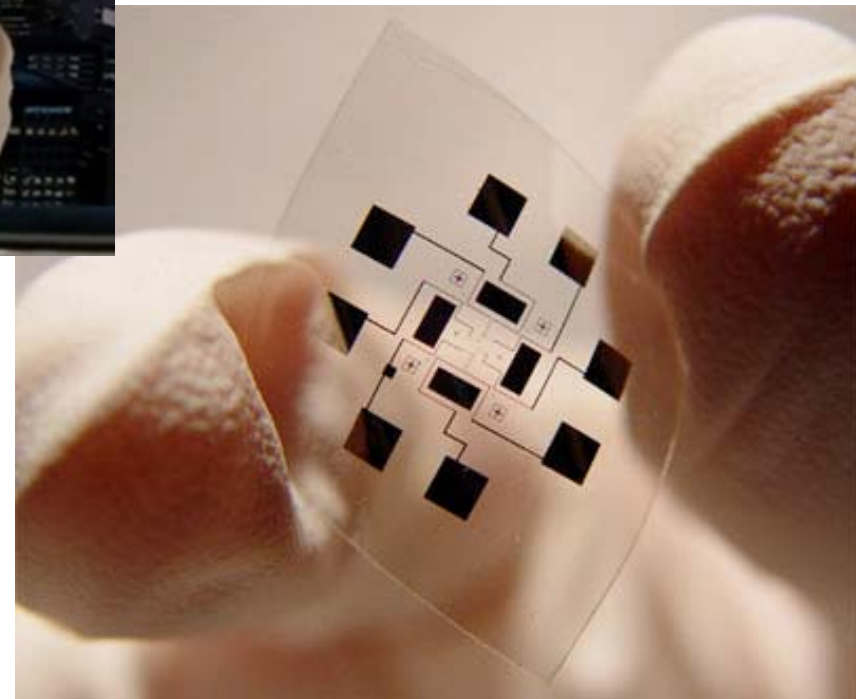
[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Monokristalines Silizium f%C3%BCr die Waferherstellung.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Monokristalines_Silizium_f%C3%BCr_die_Waferherstellung.jpg)

http://www.123rf.com/stock-photo/silicon_wafer.html

Prozorno



Upogljivo

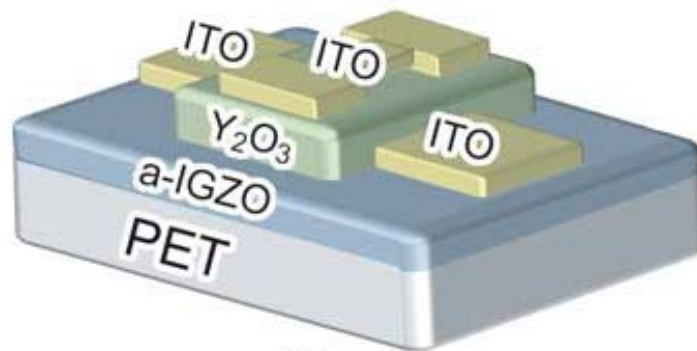


http://software2tech.com/wp-content/uploads/2012/01/SamsungTransparentDisplay_thumb.jpg

<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=1814.php>

Upogljivost zahteva nizke procesne temperature.

Priprava prozornih tankoplastnih tranzistorjev na upogljivih podlagah pri sobni temperaturi na osnovi amorfnih oksidnih polprevodnikov z lasersko ablacijo.

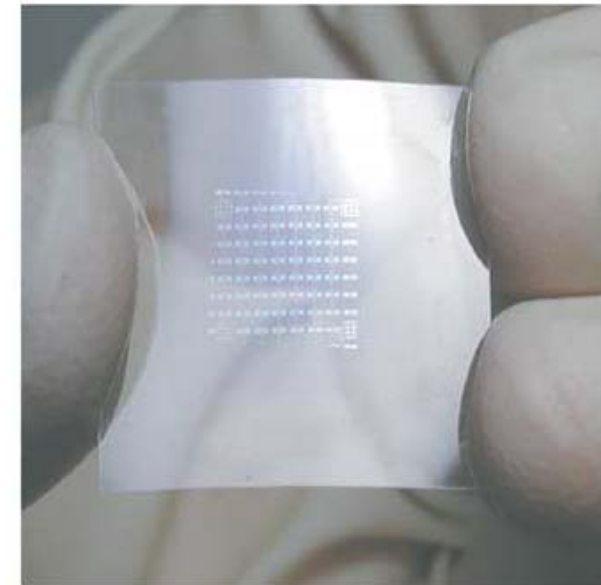
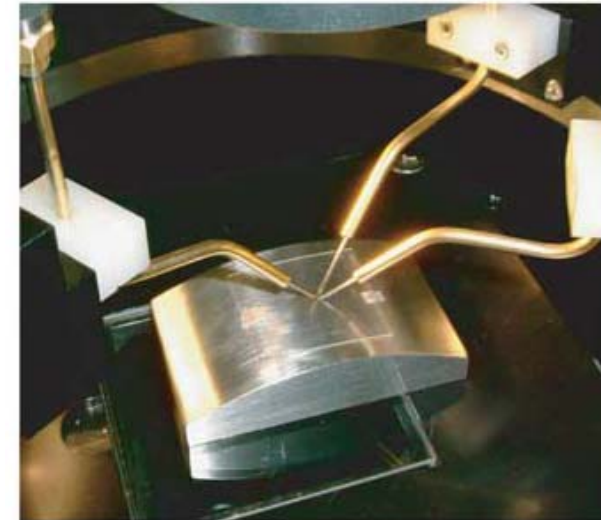


ITO: In₂O₃: Sn (10%), 40 nm

a-IGZO: amorfni In-Ga-Zn-O (1.1 : 1.1 : 0.9), 30 nm

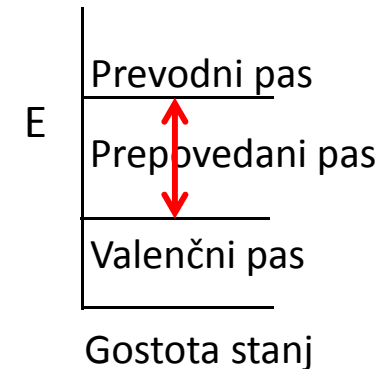
Y₂O₃ (dielektrik), 140 nm

PET: polimer (polietilentereftalat)



Transparentni prevodni oksidi (TCO)

- Velika **optična prepustnost**: dovolj širok prepovedani pas, da je material transparenten v vidnem območju, $> \approx 3.1 \text{ eV}$ (Si: 1.1 eV @ 300K)



- Velika **električna prevodnost** ($\approx 10^4 \text{ S/cm}$)

- Dovolj velika koncentracija nosilcev naboja $> \approx 10^{19} /\text{cm}^3$
z dovolj veliko mobilnostjo, $> \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ($> \approx 10 \text{ cm}^2/\text{V s}$)

- “Pasivni”: prevodniki / čim večja prevodnost (velika koncentracija nosilcev naboja)

- “Aktivni”: nizka koncentracija nosilcev naboja, velika mobilnost

prevodni oksidi n-tipa

In_2O_3 : Sn (ITO)

CdO

SnO_2

ZnO

In_2O_3 -ZnO (IZO)

In_2O_3 - Ga_2O_3 - ZnO (IGZO)

...

prevodni oksidi p-tipa

delafositi:

CuCrO_2

CuAlO_2

Dielektriki:

Ta_2O_5

HfO_2

SiO_2

Al_2O_3

...

Nekateri prevodni oksidi in njihove lastnosti

TCO	Prep. pas / eV	σ^* (S/cm)	Konc. nosilcev naboja (cm^{-3})	Mobilnost ($\text{cm}^2/\text{V s}$)
In_2O_3	3.75	10000	$> 10^{21}$	35
ZnO	3.35	8000	$> 10^{21}$	20
SnO_2	3.6	5000	$> 10^{20}$	15

*: vrednosti za polikristalinične plasti

n-tip (nosilci naboja: elektroni)

Oksidi z veliko prevodnostjo: In_2O_3 : Sn (ITO), SnO_2 : F, SnO_2 : Sb, ZnO : Al

Aktivna plast



Transparentni prevodni oksid (TCO)

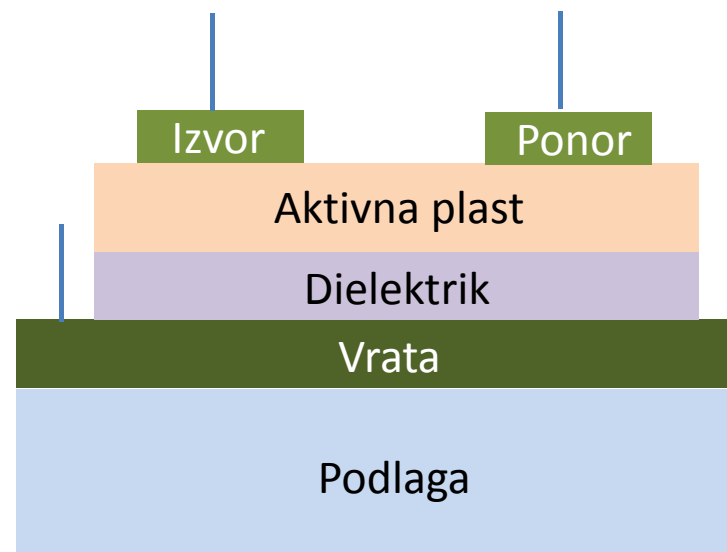
-n-tip

Dielektrik

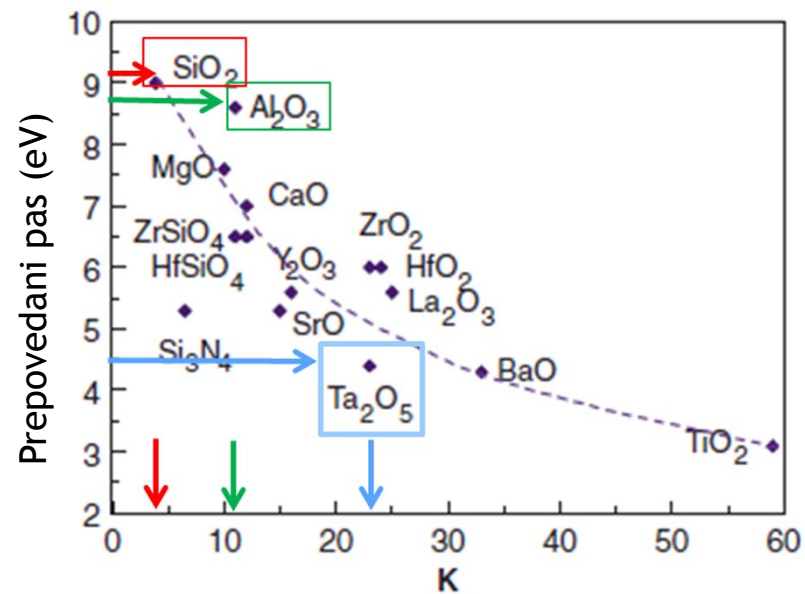


Velika dielektričnost ($\epsilon > 10$)
Prepovedani pas (vsaj 2eV)

R Frunza, 2012



Prerez tankoplastnega tranzistorja



Robertson *Eur. Phys. J. Appl.* **28**, 265, 2004

Priprava plasti

Metode nanosa iz parne faze (naprševanje, laserska ablacija)

- najpogosteje uporabljene.
 - nanos pri nizkih temperaturah (sobna T do nekaj 100 °C),
 - primerno za različne podlage,
 - popolno pokritje podlage.
- ➔ keramične tarče z izbrano kemijsko sestavo, veliko gostoto in kemijsko čistočo, in homogeno mikrostrukturo.

Priprava tankih plasti iz raztopin (CSD)

- izbrana stehiometrija v raztopini,
- načrtovanje kemijske sestave raztopine, da dosežemo nizko temperaturo priprave plasti,
- popolno pokritje podlage.

Priprava tankih plasti iz raztopin:

Reagenti

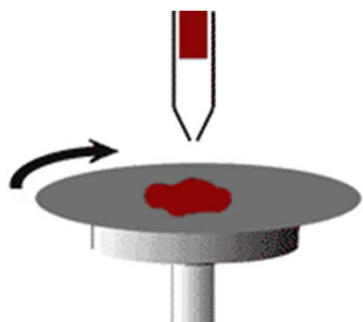
Sinteza / mešanje /
raztapljanje

Raztopina prekursorja, sol



Nanašanje raztopine na podlago

'Gelska' plast



Metoda vrtenja

Segrevanje (sušenje, piroliza)

Amorfna oksidna plast



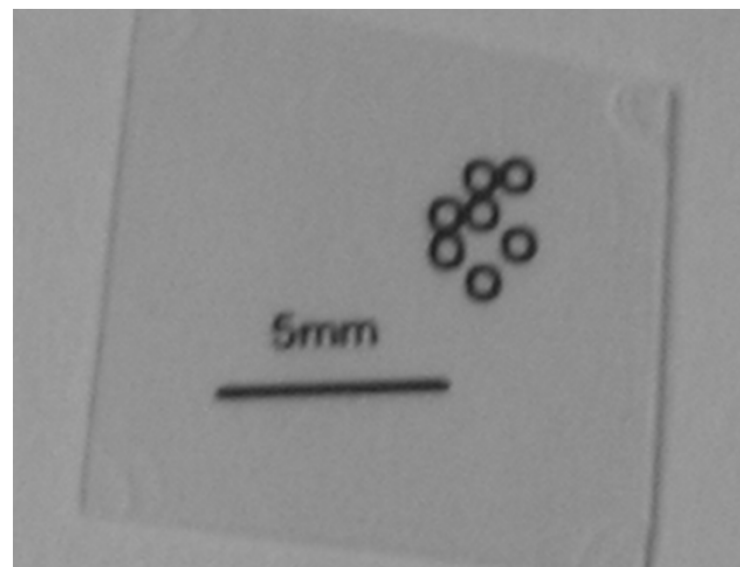
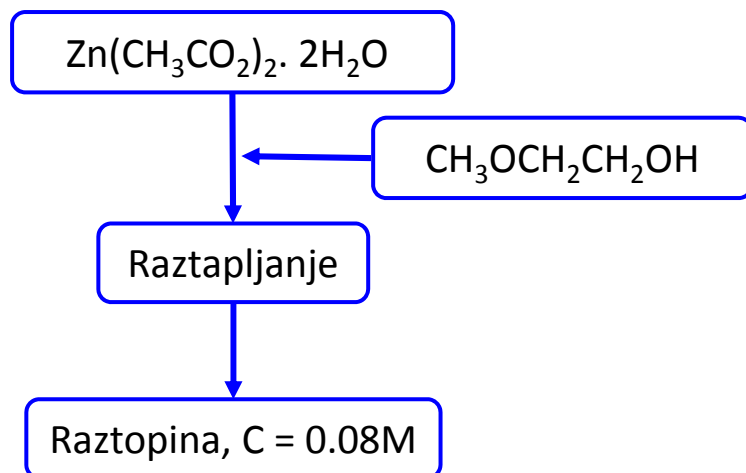
Segrevanje (kristalizacija)

Kristalinična plast

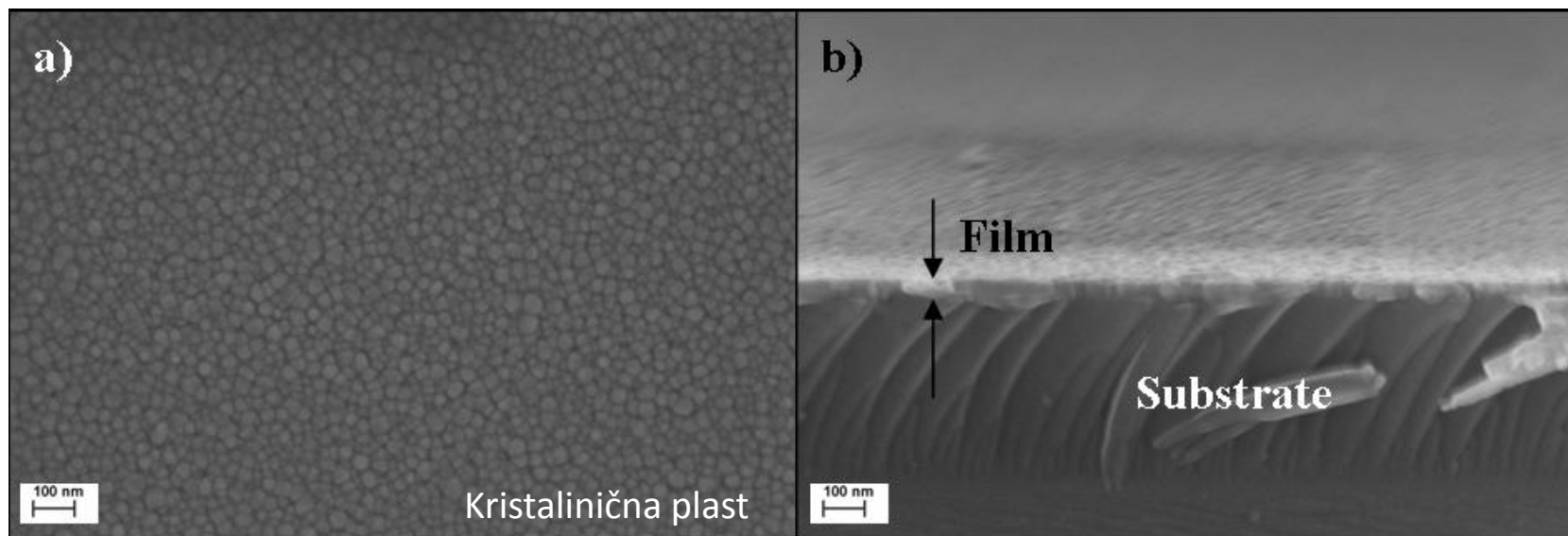
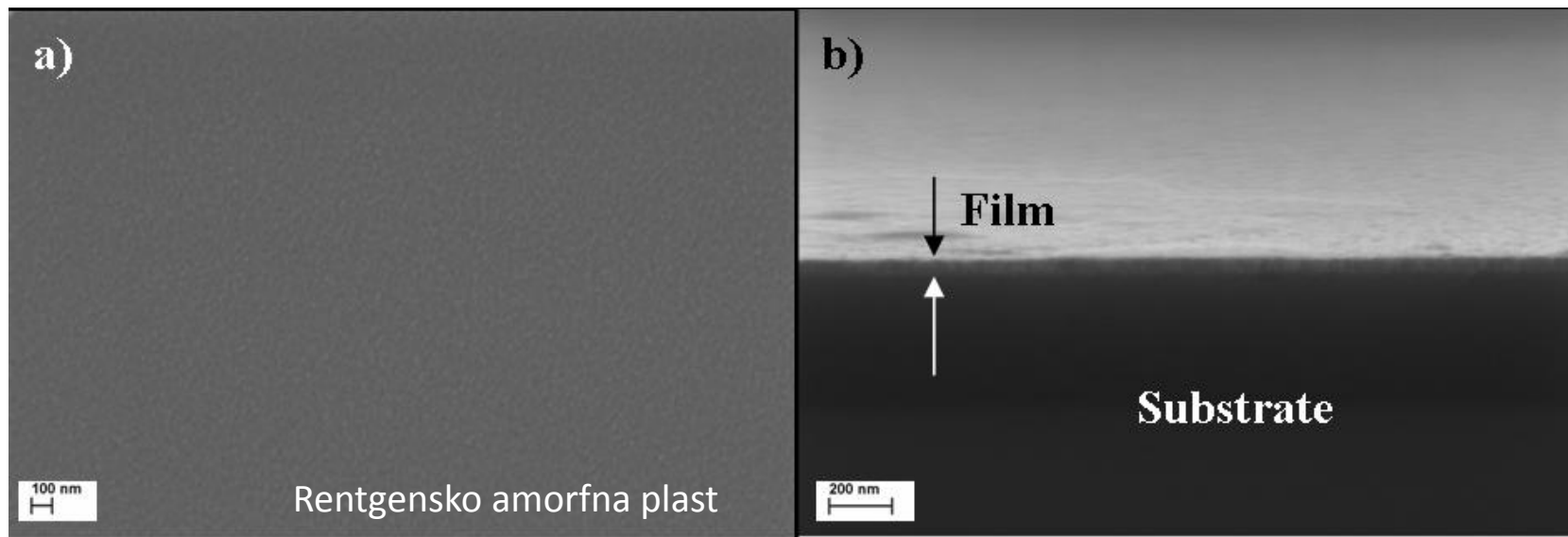


Tanke plasti ZnO

Sinteza raztopine



Tanka plast ZnO na polimerni podlagi,
 $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, debelina = 48 nm.



Mikroskopski posnetki (FESEM) plasti ZnO na podlagi SiO_2/Si po segrevanju pri 150 °C (zgoraj) in 450°C (spodaj) na zraku: površina (a) in presek (b).

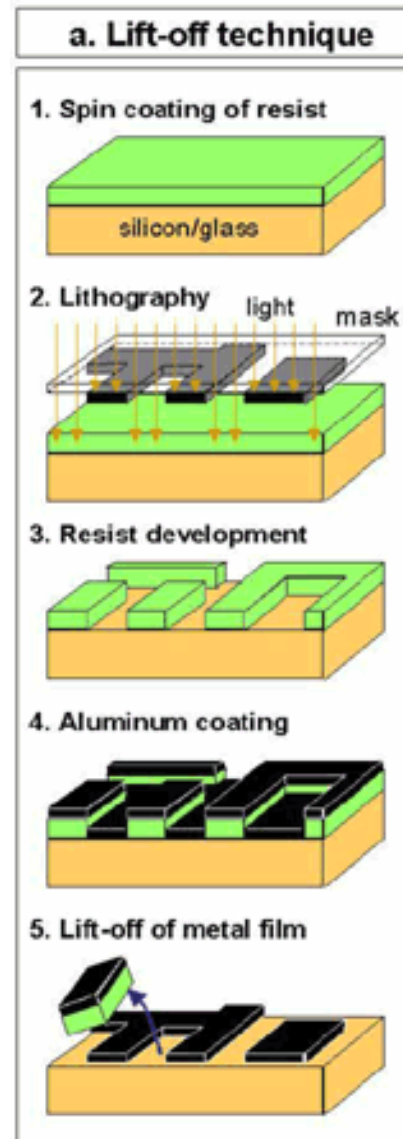
Oblikovanje tankoplastnih struktur

Fotolitografija

Za oblikovanje ene plastne strukture potrebujemo **5 stopenj.**

Uporaba različnih kemikalij

Veliko količino aktivnega material med procesom odstranimo.



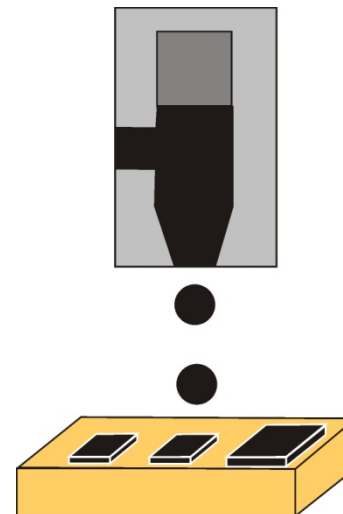
<http://www.nanotechnology.ethz.ch>

Brizgalno tiskanje

Oblikovanje plasti **v eni stopnji.**

Porabimo samo toliko aktivnega material, kolikor ga nanesemo na podlago.

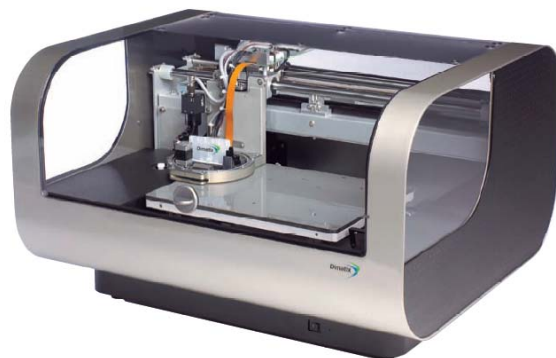
Brez odpadkov.



Brizgalno tiskanje

Lateralna ločljivost: $\approx 20 - 50 \mu\text{m}$
Debelina: \approx nekaj 10 nm (raztopine) do mm-območja (suspenzije, večplastni nanosi).

Piezoelektrični element



Premer šobe: 10 -100 μm



Posoda za ,črnilo'

Princip delovanja:
kot za
pisarniške
tiskalnike.

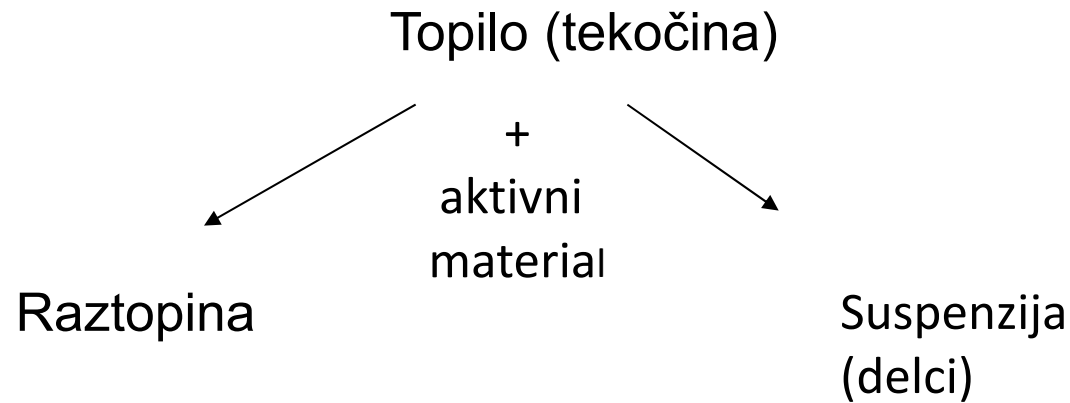
Prednosti

- Tiskamo lahko različne materiale: anorganske, organske, biološke, polimerne materiale.
- Podlage: silicij, polimeri, keramika
- Brezkontaktna metoda.
- DOD (,drop-on-demand').

Uporaba

- tankoplastni tranzistorji
- spominski elementi
- sončne celice
- senzorji
- ...

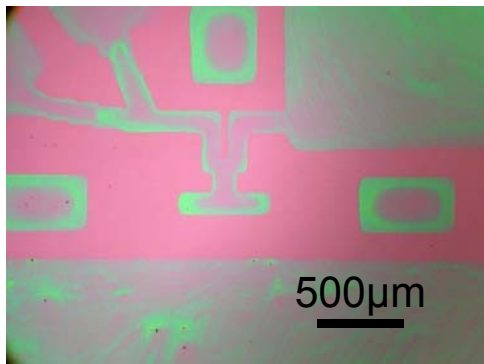
Tekočina za tiskanje



Strukture, debele nekaj 10 nm

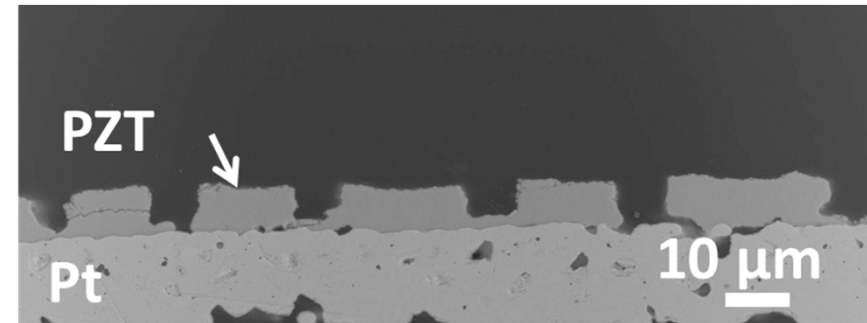
Strukture, debele nekaj μm

Tankoplastna struktura na osnovi $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$



debelina
40 nm

J Tellier et. al, 2011



PZT: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ piezoelektrična plast

Noschenko et. al, prispevek na Electroceramics 2012

Raztopine za tiskanje

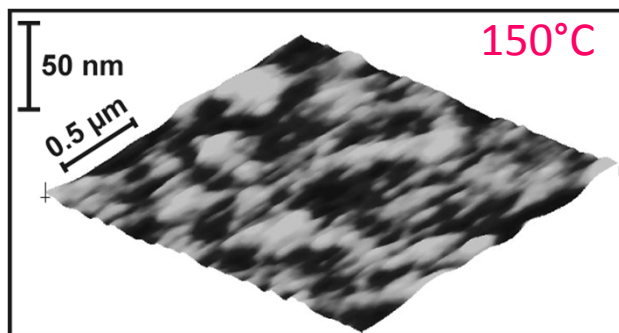
- Viskoznost
- Površinska napetost
- Koncentracija
- Stabilnost
- Sušenje
- Omakanje podlage

Suspenzije za tiskanje

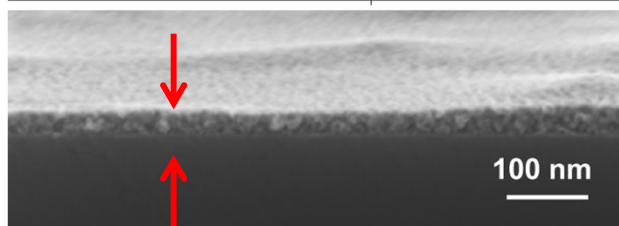
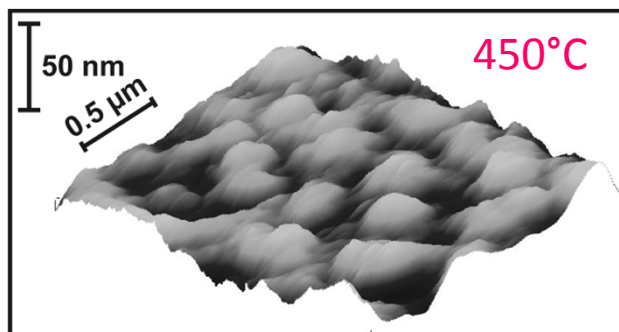
- Ozka porazdelitev velikosti delcev, odvisna od velikosti šobe

Tiskana struktura $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Rms=1 nm



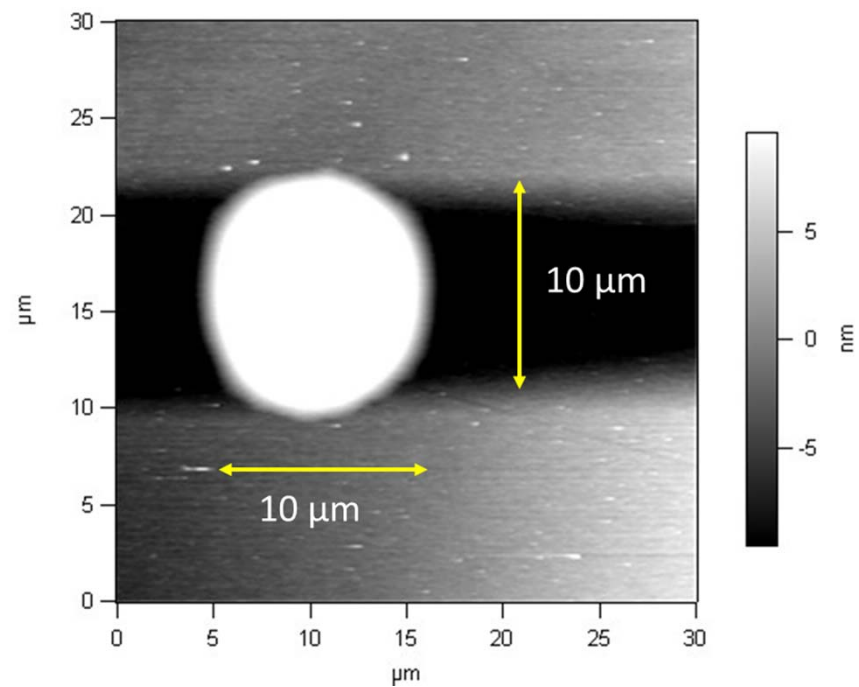
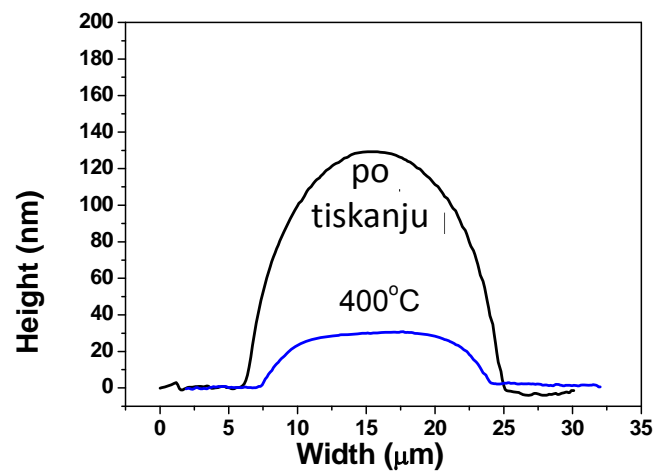
Rms=4.4 nm



Debelina: 35 - 40 nm

J Tellier et al., 2011

Tiskana struktura Ta_2O_5



Ta_2O_5 po segrevanju pri 400 °C, debelina okrog 20 nm (posnetek AFM, R Frunza).

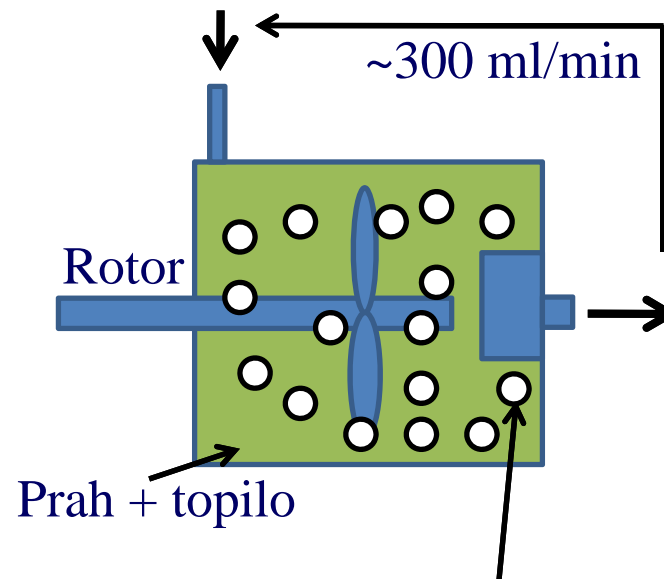
Sinteza keramičnega prahu v trdnem stanju

Mešanje
Žganje
Mletje
↓
Delci
submikrometrške
do mikrometrške
velikosti

Široka
porazdelitev
velikosti delcev

Mletje v koloidnem
mlinu

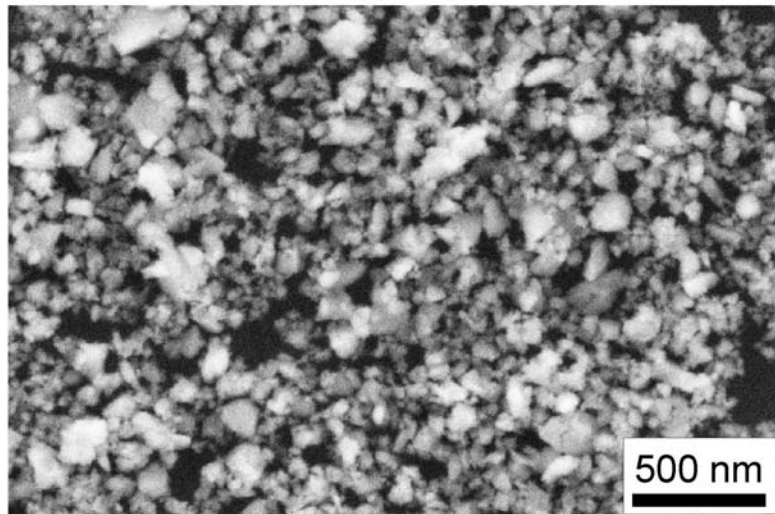
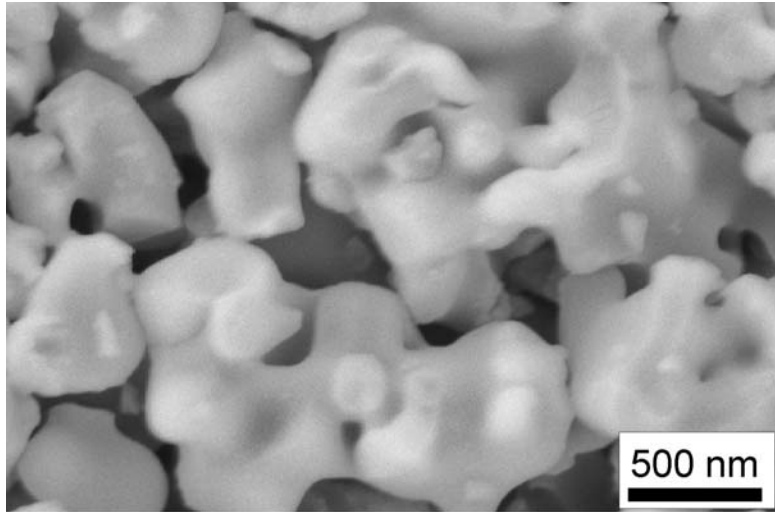
Delci, veliki nekaj
10 nm, z ozko
porazdelitvijo
velikosti



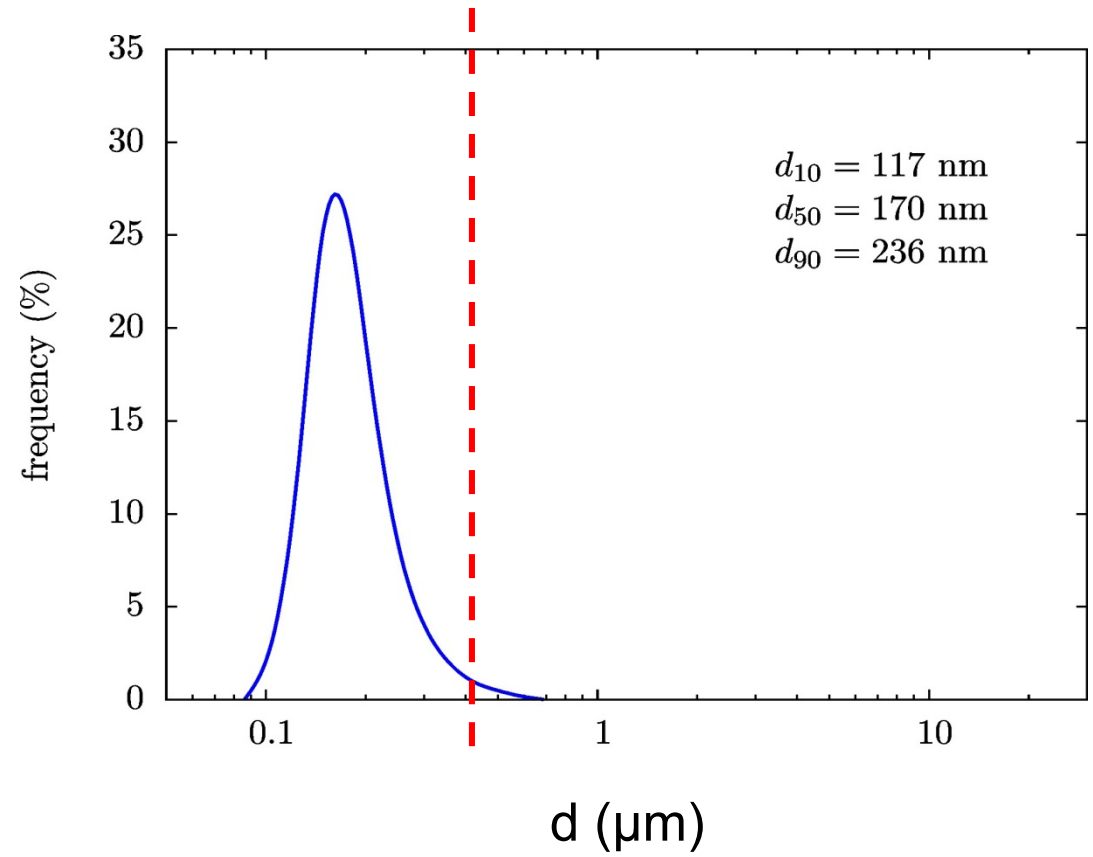
Mlevna telesa
(YSZ, 300 μm)

Mletje prahu TiO₂ v koloidnem mlinu

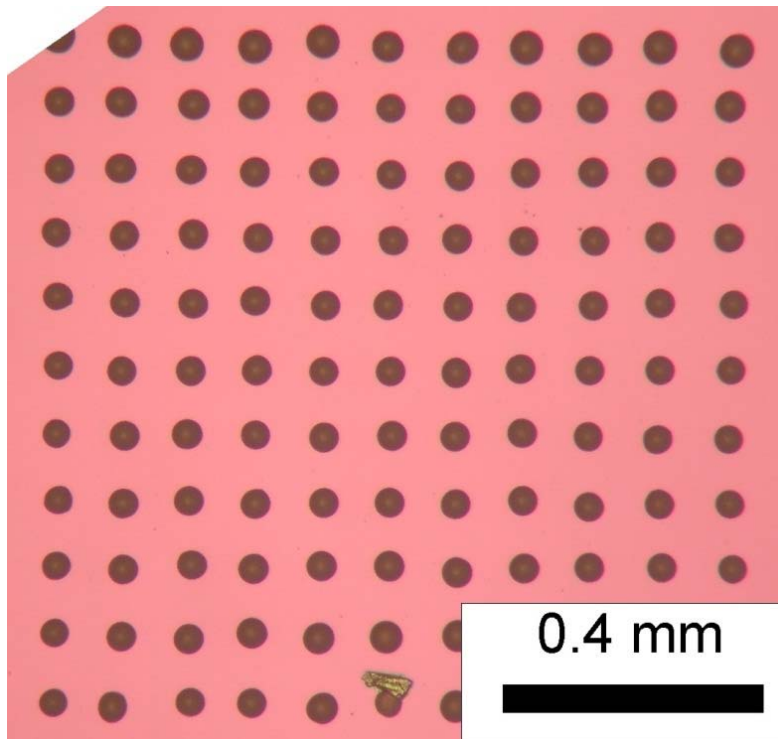
0 min



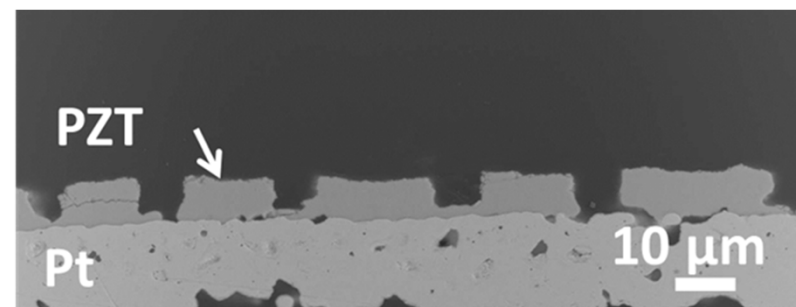
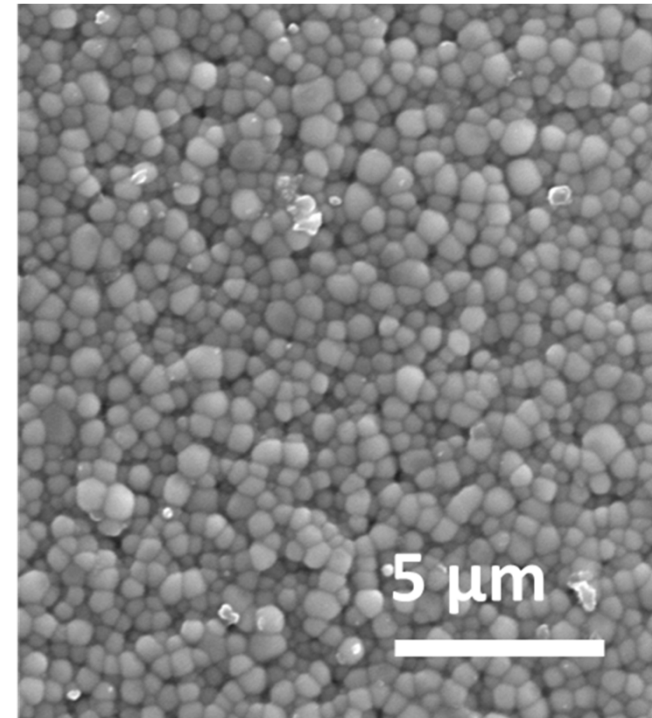
300 min



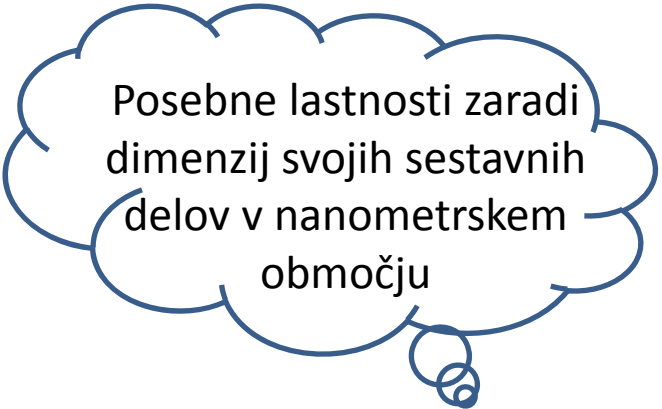
Tiskane pike TiO_2



Tiskana plast $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$,
sintrana pri 1100 °C.

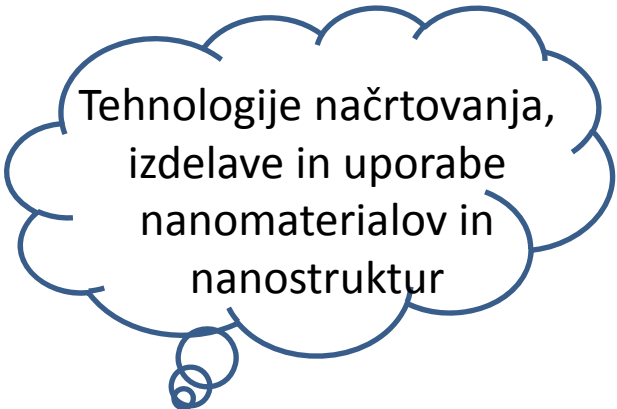


Sklepi



Posebne lastnosti zaradi
dimenzij svojih sestavnih
delov v nanometrskem
območju

Nanokeramika

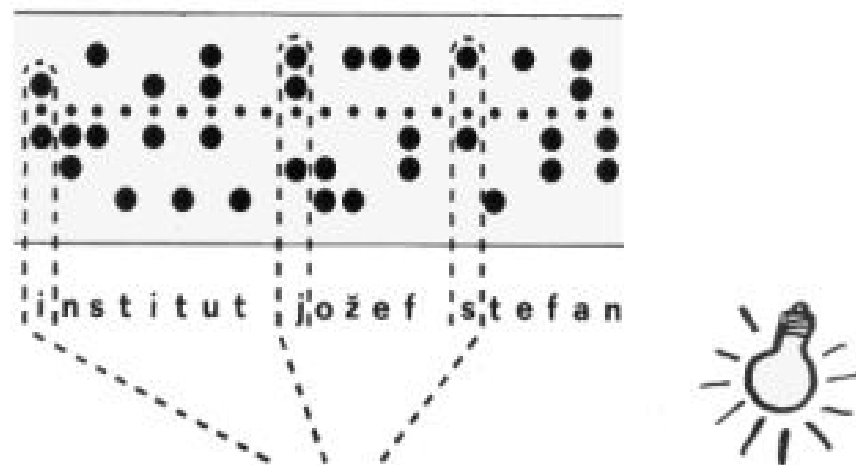


Tehnologije načrtovanja,
izdelave in uporabe
nanomaterialov in
nanostruktur

Nanotehnologije

Oblikovanje novih struktur / elementov

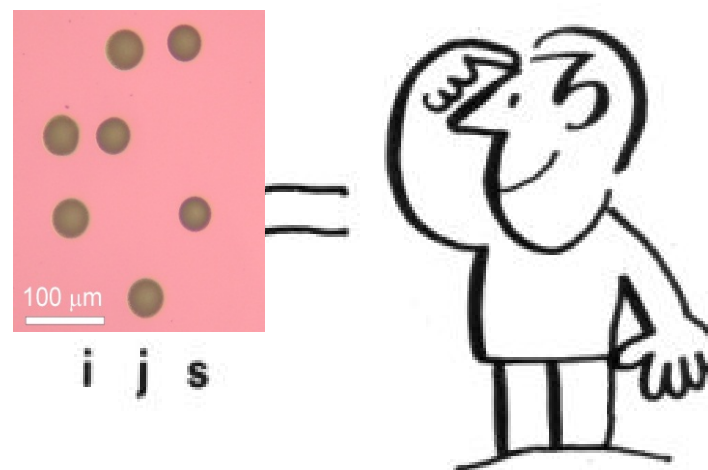
Nove možnosti uporabe



Zahvala

Vodji prof. Mariji Kosec in sodelavcem
Odseka za elektronsko keramiko IJS.

Delo je bilo opravljeno v okviru programa
ARRS P2-0105 in projektov ARRS članov
programske skupine,
Centrov odličnosti NAMASTE in
NANOCENTER,
projektov EU (6OP MIND in
MULTIFLEXIOXIDES, 7OP ORAMA) ter
akcije COST MP 0904 SIMUFER.



Znak Instituta »Jožef Stefan«
je zapis črk IJS v 5-bitni
teleprinterski kodi na luknjan
trak. Ilustracija: Božo Kos
Logotip iz nano-delcev TiO_2 :
G. Trefalt,
Članek: D. Kuščer et al., J Am
Ceram Soc, 2012