

Винахід відноситься до технології комплексів "господар-гість", а саме - до способів впровадження "гостьових" компонентів в матеріали - "господарі" і може бути використаний для отримання нових класів сполук інтеркалювання, з метою формування на їх основі наноструктур для електронного та енергетичного приладобудування.

На даний час відомі три основні способи інтеркалювання: термічно-експозиційний [1], при якому інтеркалюючий компонент з рідинного і парофазового стану розташовується у "гостьових" вакансіях як частина елементно-органічного комплексу; елементно-селективний [2], коли таке розташування здійснюється шляхом прямої чи обмінної реакції, та електрохімічний [3], коли іони і іон-радикали розташовуються у "гостьових" вакансіях при електродних поляризаціях. Забезпечуючи можливість отримання широкого спектру інтеркалатів, вони, в той же час не здатні до швидкого перелаштовування режимів, особливо, при мультистадійних комбінаціях і ефективного сканування "гостьовими" компонентами по об'єму зразка внаслідок притаманних їм довготривалості та селективності процесів.

Найближчим за технічною суттю до запропонованого способу є термічно-експозиційний [1], який серед вищезазначених аналогів споріднений до запропонованого способу не тільки за концептуальним підходом, але й тим, що вони оперують однаковими станами "гостьового" компоненту. За допомогою термічно-експозиційного способу можна впроваджувати атоми, молекули, складні молекулярні комплекси, отримувати сполуки з чергуванням прошарків основної матриці та впровадженої речовини. При цьому легко контролюються температурні режими та тривалість процесу. Однак, даний спосіб крім спільних для вищезазначених аналогів недоліків має і свої специфічні, що полягають у вимушеному тепловому навантаженні матеріалу - "господаря", яке часто є несумісним зі стійкістю кристалічної ґратки, зумовленого незначним тиском парів ряду металів при температурах, нижчих температури плавлення матриці або концентраційним пороговим ефектом інтеркалювання, кінетичних труднощах масопереносу в твердих тілах.

Метою даного винаходу є усунення вказаних недоліків та розширення відомої групи основних способів інтеркалювання.

Поставлена мета досягається тим, що інтеркаляцію проводять тільки шляхом імпульсного лазерного опромінення з густиною енергії $2-20 \text{ Дж/см}^2$ тонкої поглинаючої плівки "гостьового" компоненту, нанесеної на одну з граней зразка матеріалу - "господаря" з шаруватою кристалічною структурою, яка перпендикулярна цим шарам. При цьому, опромінення проводиться як зі сторони нанесеної плівки, так і з протилежної сторони в тому випадку, коли матеріал - "господар" є прозорим або слабопоглинаючим для лазерного випромінювання. В результаті поглинання "гостьовим" компонентом лазерного випромінювання він за 2-8мс переходить в парогазовий стан і за рахунок різких градієнтів концентрації дифундує часток і температури впроваджується в "гостьові" позиції, розташованими між атомними площинами, що зв'язані слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Очевидно, що регулюючи товщину нанесеної плівки можна легко мінімізувати теплове навантаження на матеріал - "господар", а кількість впровадженого "гостьового" компоненту просто і ефективно контролювати кількістю лазерних опромінь та величиною густини енергії в окремому імпульсі. Крім того, поскільки попереднє нанесення плівок інтеркалянту певного сорту з заданою товщиною та їх розподіл по поверхні легко здійснюється відомими методами, то появляється широка можливість сканованого по зразку впровадження одного чи декількох типів домішок і, відповідно, формування складних наноструктур. Таким чином, на відміну від прототипу:

1. Значно скорочено тривалість процесу - забезпечується можливість отримання інтеркалатів на протязі кількох мілісекунд як з одним типом "гостьового" компоненту, так і з багатьма.
2. Вирішується проблема уникнення значного теплового навантаження на матеріал - "господар" при інтеркалюванні металами з низьким тиском парів.
3. Появляється можливість інтеркалювати тими елементами, які відомими методами інтеркалювання в матеріал - "господар" не впроваджуються.
4. В багатьох випадках усуваються кінетичні перешкоди для ефективної інтеркаляції внаслідок лазерної стимуляції процесу.
5. Створюється можливість сканованого по об'єму зразка інтеркалювання з заданою концентрацією впроваджених компонентів, одержання нових класів моно - і поліінтеркалатів.
6. Забезпечується проведення процесу інтеркаляції в умовах, що виключають попадання в матеріал - "господар" неконтрольованих домішок.

В якості матеріалів - "господарів" були використані сполуки класу A^3B^6 (InSe і GaSe) з шаруватою кристалічною структурою [4]. З вироблених методом Бріджмена злиwkів були приготвлені кристалічні зразки у формі прямокутного паралелепіпеда розміром $8 \times 4 \times 0,5 \text{ мм}^3$, в якого дві грані перпендикулярні кристалографічній вісі С, а чотири інших паралельні їй. На одну з цих чотирьох граней методом термічного напилення у вакуумі наносилася плівка міді товщиною $1 \div 3 \text{ мкм}$. Після цього проводилось лазерне опромінення зразків імпульсами лазера на склі з неодимом, що працює в режимі вільної генерації. Тривалість імпульсу становила 2мс, довжина хвилі випромінювання $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, густина енергії випромінювання $9,5 \pm 0,5 \text{ Дж/см}^2$. Промінь від лазера направлявся на зразок як зі сторони напиленої плівки, так і з протилежної сторони під кутом $90^\circ \pm 10^\circ$. Опромінення з протилежної сторони проводилось для ряду зразків GaSe, які є прозорими для даного випромінювання. В результаті експериментів встановлено, що як для опромінення зі сторони плівки, так і для опромінення з протилежної для GaSe сторони кількість впровадженої міді зростає з ростом кількості імпульсів (числа опромінь). В таблицях 1 і 2 приведені характеристики режимів запропонованого способу, а на Фіг.1 показана зміна питомого опору InSe і GaSe, поміряного в напрямку кристалографічної вісі С після лазерної інтеркаляції міддю з густиною енергії в імпульсі в $9,28 \text{ Дж/см}^2$.

Таблиця 1

Густина енергії випромінювання (Дж/см ²)	Характеристика інтеркаляційного процесу
---	---

2±0,2	Відсутня достовірна ідентифікація впровадження міді.
5±0,5	Помітне впровадження міді, проте з нерівномірним розподілом по "гостьових" позиціях.
9,5±0,5	Впровадження міді з рівномірним розподілом
15±0,5	Незначне зростання концентрації міді, але помітне теплове навантаження на зразок.
20±0,5	Зростає теплове навантаження на зразок без суттєвої зміни кількості впровадженої міді

Таблиця 2

Орієнтація лазерного променя відносно площини плівки	Характеристика інтеркаляційного процесу
10°±1°	Низька концентрація впровадженої міді.
45°±5°	Зростання кількості впровадженої міді при її нерівномірному розподілі.
90°±10°	Максимальне значення кількості впровадженої міді, при її рівномірному розподілі.

Крім вказаних переваг над прототипом, техніко-економічна ефективність запропонованого рішення в більш широкому розумінні полягає не тільки в розширенні відомої групи способів інтеркалювання, значного зменшення матеріально-енергетичних затрат на одержання інтеркалатів при одночасному підвищенні технологічності та забезпеченні прискореного процесу, але, як було нами встановлено, у легко контрольованому привнесенні таких цікавих і рідкісних явищ, як залишкова від'ємна фотопровідність, фотостимульований ріст міжфазних бар'єрів, піроелектризація напівпровідників. Вони можуть служити основою для нанотехнологічних підходів до створення, наприклад, матеріалів-носіїв інформації, енергоперетворюючих та енергогенеруючих систем, фотоварікапів нового покоління.

Література

1. S.H. Anderson, D.D.L. Chung. Thermodynamic of Intercalation of Bromine in Graphite.- Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 20, 1983, P. 271-276.
2. Whittingham M.S. Preparation of intercalated chalcogenides. Пат. США, №4040917, МКП² C25B 1/100, опуб. 4.08.1977.
3. Dickens P.O., Lavrence S.D., Weller H.T: Lithium Insertion into α -UO₃ and U₃O₈ // Mat. Res. Bull, 1985, Vol. 20.- №6, P.635-641.
4. З.Д. Ковалюк. Слоистые полупроводники в кн. "Физические основы полупроводникового материаловедения. Киев, "Наукова думка", 1982, с.14-18.