



Національний технічний
університет України
«Київський
Політехнічний
Інститут»



Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов,
Ю. І. Якименко

Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка



УДК 621.38-022.532(075.8)

ББК 32.85я73

П57

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
(Лист № 1/11-2442 від 25.03.2011 р.)*

Рецензенти:

*А. Г. Білоус, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України,
Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України*

*В. Я. Петровський, д-р техн. наук, проф.,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України*

Відповідальний редактор

*Ю. І. Якименко, д-р техн. наук, проф.,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

Поплавко Ю. М.

П57 Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навч. посіб. /
Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. – К. : НТУУ
«КПІ», 2012. – 300 с. – Бібліогр.: с. 299. – 300 пр.
ISBN 978-966-622-510-1

Розглянуто сучасний стан досліджень у галузі нанофізики, наноматеріалів і наноелектроніки, розмірні ефекти як в ізольованих наночастинках, так і в низько розмірних кристалах та компактних нанокристалічних матеріалах. Наведено дані про вплив нанокристалічного стану на електричні, магнітні, оптичні й теплові властивості твердофазних сполук. Розглянуто основні методи отримання як ізольованих наночастинок, так і наноділянок різної розмірності в кристалах. Проаналізовано моделі, що пояснюють особливості будови й аномальних властивостей речовин у нанокристалічному стані. Подано приклади використання нанотехнологій в електроніці.

Для студентів вищих навчальних закладів технічних і фізичних спеціальностей у галузях електроніки та інформаційних технологій. Може бути використано аспірантами, інженерами і науковими співробітниками, які спеціалізуються у мікро- та наноелектроніці.

УДК 621.38-022.532(075.8)

ББК 32.85я73

ISBN 978-966-622-510-1

© Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов,
Ю. І. Якименко, 2012
© НТУУ «КПІ» (ФЕЛ), 2012

ЗМІСТ

Передмова	5
Вступ.....	7
1. НАНОФІЗИКА	15
1.1. Розмірні ефекти.....	16
1.2. Властивості нанокластерів.....	22
1.2.1. Структура нанокластерів	22
1.2.2. Період ґратки нанокластерів	24
1.2.3. Фононний спектр і теплоємність нанокластерів	26
1.2.4. Магнітні властивості нанокластерів	28
1.2.5. Оптичні властивості нанокластерів	30
1.3. Квантоворозмірні ефекти.....	35
1.3.1. Хвильові властивості та енергетичний спектр електронів.....	37
1.3.2. Кристал – тривимірна (3D) структура	41
1.3.3. Квантова яма – двовимірна (2D) наноструктура	42
1.3.4. Квантова нитка – одновимірна (1D) наноструктура	46
1.3.5. Квантова точка – нульвимірна (0D) наноструктура.....	53
1.4. Властивості напівпровідникових низькорозмірних структур.....	56
1.4.1. Потенціальні ями, бар'єри і тунелювання.....	57
1.4.2. Одноелектронне тунелювання і кулонівська блокада	62
1.4.3. Резонансне тунелювання.....	74
1.4.4. Балістичне перенесення заряду	77
1.4.5. Квантовий ефект Холла	80
1.5. Надґратки	87
Контрольні запитання	93
2. НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	94
2.1. Наноструктурні метали	94
2.1.1. Визначальні особливості металів.....	94
2.1.2. Аморфні та наноструктурні сплави	98
2.1.3. Наноструктуровані квазікристали	105
2.2. Вуглецеві наноструктури, графен і фулерени	114
2.2.1. Класифікація вуглецевих структур.....	114
2.2.2. Графен.....	119
2.2.3. Фулерени	125
2.2.4. Фулерити і фулериди.....	129
2.3. Вуглецеві нанотрубки.....	134
2.3.1. Методи виготовлення нанотрубок	135
2.3.2. Основні фізичні властивості нанотрубок	138
2.4. Напівпровідникові матеріали	151
2.4.1. Класифікація та особливості напівпровідників	151
2.4.2. Методи створення неорганічних напівпровідників	161
2.4.3. Легування неорганічних напівпровідників	166

2.5. Основи нанотехнології напівпровідників	170
2.5.1. Нанолітографія.....	172
2.5.2. Епітаксialьні методи формування наноструктур.....	181
2.5.3. Зондові методи створення наноструктур	187
2.5.4. Самоорганізація структур у нанотехнологіях.....	195
2.5.5. Напівпровідникові гетероструктури.....	201
2.6. Наноструктурні феромагнетики.....	204
2.6.1. Магнетизм.....	204
2.6.2. Магнітом'які наноматеріали.....	207
2.6.3. Магнітотверді наноматеріали.....	209
2.6.4. Наномагнітні плівки для пристроїв пам'яті ЕОМ.....	210
2.6.5. Гігантський і колосальний магнітоопір.....	214
2.6.6. Тунельний магнітоопір та інжекція носіїв заряду з поляризованим спіном ...	218
2.6.7. Магнітні напівпровідники і діелектрики.....	222
2.7. Різні наноструктури.....	231
2.7.1. Пористий кремній.....	231
2.7.2. Гетероструктури для фотолітографії.....	233
2.7.3. Гетероструктури феромагнетик–надпровідник.....	235
Контрольні запитання	237
3. ЕЛЕМЕНТИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ.....	238
3.1. Біполярні транзистори на гетеропереходах	239
3.2. Польові гетеротранзистори.....	242
3.3. Транзистори на гарячих електронах	247
3.4. Прилади на резонансно-тунельному ефекті.....	253
3.4.1. Резонансно-тунельні діоди	255
3.4.2. Резонансно-тунельні транзистори.....	256
3.5. Одноелектронні транзистори.....	259
3.6. Прилади на нанотрубках	264
3.7. Магнітна наноелектроніка	273
3.7.1. Спінтроніка.....	274
3.7.2. Зчитувальна головка на гігантському магнітоопорі	275
3.7.3. Енергонезалежна пам'ять на тунельному магнітоопорі	281
3.7.4. Спін-вентильний транзистор	281
3.8. Молекулярна електроніка (молектроніка)	284
3.8.1. Макромолекулярна електроніка.....	284
3.8.2. Мікромолекулярна електроніка	286
Контрольні запитання	297
Список літератури	299

ПЕРЕДМОВА

Подальший прогрес у створенні матеріалів з новими властивостями підготував реальні можливості до появи електроніки субмалих елементів (*наноелектроніки*). Цей прогрес зумовлюють такі зміни в структурі речовини, які впливають на її фундаментальні властивості. Дотепер ці властивості були визначені здебільшого для макроскопічних об'єктів. Однак давно були помічені (й використовуються в техніці) *розмірні ефекти*, що спостерігаються в *тонких плівках*, у властивостях *поверхні* кристалів і у *надмалих* частинках речовини.

Таким чином, з'являється можливість «керувати» властивостями речовини через зміну її фрагментації. У зв'язку з потребами техніки великого прогресу досягнуто в галузі *нанофізики* – нового наукового напрямку фізичного матеріалознавства, пов'язаного зі створенням і вивченням структури та властивостей матеріалів, що сконденсовані з дуже *малих кристалів, кластерів, фрагментів* (що містять усього 10^3 – 10^6 атомів).

У науковій термінології «нано» означає 10^{-9} : один нанометр (нм) дорівнює одній тисячній частці мікрометра (мікрона), або одній мільйонній частці міліметра, або одній мільярдній частці метра. Надтонка мікроструктура, що має середній розмір фаз або гранул (кластерів), шарів або ниток порядку (чи менше) 100 нм, вважається наноструктурованою. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких їх побудовано, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна 50–150 нм іноді називають *мікрокристалічними*; а якщо середній розмір зерна менший за 50 нм – *нанокристалічними*. Відомо, що й у полікристалічній речовині зменшення розмірів зерен-кристалітів може призводити до істотної зміни його властивостей. Такі зміни стають особливо помітними, коли середній розмір кристалічних зерен знижується до 100 нм, але властивості дуже змінюються, якщо розмір зерен стає меншим за 10 нм.

Нанотехнологія у деяких аспектах є логічним продовженням і розвитком мікротехнології. Мікротехнологія, що оперує об'єктами розміром близько мікрометра, стала основою для створення сучасної мікроелектроніки. Стільникові телефони, комп'ютери, Інтернет, різноманітна побутова, промислова і спожив-

ча електроніка – усе це неспізнано змінило інформаційний простір. Передбачається, що настільки ж суттєво змінить світ і нанотехнологія – технологія технічного застосування нанометрових об'єктів, які складають мільйонні частки міліметра, що порівнянно з розмірами окремих молекул і атомів.

Нанотехнології вимагають високоточних електричних і механічних пристосувань, щоб упорядкувати атоми й молекули різних матеріалів у новому порядку. Для досліджень з нанофізики необхідно застосовувати дуже великі обчислювальні потужності, щоб змоделювати поведження атомів у наноструктурах. У підсумку створюються нові матеріали, здебільшого з особливими, потрібними для техніки властивостями. Наприклад, це тонкі й гнучкі сонячні батареї; гнучкі пластикові екрани завтовшки з паперовий аркуш і з яскравістю сучасного монітора; компактні електронні пристрої, розміри й енергоємність яких у сотні разів менші від розмірів і енергоємності сучасних пристроїв. Крім того, нанотехнології дозволяють створювати прозорі й гнучкі матеріали, легкі як пластик і тверді як сталь, легкі й еластичні конструкційні й будівельні матеріали, високоефективні фільтри для повітря й води, ліки, що діють на більш глибокому рівні та багато чого іншого.

Таким чином, нанофізика й нанотехнології – це сукупність методів виготовлення й оброблення структур, що мають розмір 1–100 нм (хоча б в одному з вимірів). Загальновизнано, що нанотехнології – найбільш перспективний напрям сучасної електронної промисловості. Вважається, що та країна, яка раніше опанує нанотехнології, займе провідне місце в техносфері XXI ст. Саме тому економічно розвинені світові держави виділяють мільярди доларів на розвиток нанотехнологій. Натепер на світовому ринку вже реалізується понад 5000 товарів, вироблених з використанням нанотехнологій. У найближчі 10 років світова потреба в дипломованих фахівцях у галузі нанотехнологій буде обчислюватися мільйонами; вартість світового ринку нанотехнологічної продукції складе приблизно два трильйони доларів США. За останні роки створено понад 30 000 нанотехнологічних компаній, і їх кількість подвоюється кожні два роки.

ВСТУП

Сучасні успіхи матеріалознавства значною мірою зумовили багаторічне й детальне вивчення структури та властивостей нових моно- або полікристалічних матеріалів *макроскопічного об'єму*, що містять близько 10^{22} атомів/см³. Як монокристали, так і полікристали (у зернах-кристалітах) мають *далекий порядок розміщення атомів*: у випадку полікристалів неупорядковані межі зерен займають лише 10^{-9} – 10^{-4} атомів від загального об'єму матеріалу. Технічні властивості таких *об'ємних матеріалів* (електричні, механічні, теплові, магнітні, напівпровідникові, корозійні та ін.) натеper уже наблизилися до своїх максимально досяжних значень. Тому вважається, що навряд чи можна домогтися істотного поліпшення характеристик об'ємних матеріалів тільки удосконаленням технології або зміною концентрації складових елементів.

Передбачається, що подальший прогрес у створенні матеріалів з новими властивостями має бути пов'язаний з такими змінами в структурі речовини, які вплинуть на його *фундаментальні властивості*, визначені здебільшого для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважається науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства зі створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, що сконденсовані з дуже *малих кристалів, кластерів, фрагментів*, які складаються усього з 10^3 – 10^6 атомів. Матеріали такої структури називають наноструктурними або нанокристалічними.

Нанокристалічні матеріали являють собою особливий стан конденсованої речовини – макроскопічні ансамблі ультрамалих частинок з розмірами до декількох нанометрів. Незвичайні властивості цих матеріалів зумовлені як особливостями окремих частинок, так і їх колективним поведінням, що залежить від характеру взаємодії між наночастинками.

В останні десятиріччя інтенсивно досліджується вплив малого розміру частинок твердих тіл на їхні властивості. До таких наноструктурних матеріалів належать нанопорошки металів і сплавів, інтерметалідів, оксидів, карбідів, нітридів, боридів, а також цих же речовин у компактованому стані із зернами нанометрового розміру. До наноструктур належать також нанополімери, вуглецеві наноструктури, нанопористі матеріали, нанокompозити, біологічні наноматеріали. У цілому галузь наноматеріалів і нанотехнологій дуже широка й не має чітких обрисів.

Особливі фізичні властивості малих частинок люди використовували давно, хоч і неусвідомлено. Так, дві тисячі років тому у Стародавньому Римі використовували дуже стійкий бетон із наночастинок вулканічного пилу, а близько тисячі років тому в Європі виготовили художнє скло для вітражів соборів, забарвлення якого відзначалося наявністю в ньому наночастинок срібла й золота.

Наноструктуровані неорганічні, органічні й біологічні речовини існують у природі з часу еволюції життя на Землі. Очевидними свідченнями цього є мікроорганізми, чітко гранульовані мінерали в скелях, наночастинки в бактеріях. Так, наприклад, подвійна спіраль ДНК має діаметр близько 2 нм, а рибосоми – 25 нм. Як відомо, розміри атомів складають від одного до чотирьох ангстремів, тому наноструктурований матеріал може містити від десятків до тисяч атомів.

Наноструктурні **композиції** перспективні в техніці для застосування у таких складних і відповідальних умовах, як, наприклад, експлуатація лопаток газових турбін реактивних двигунів. Для переходу до нового покоління газотурбінних двигунів потрібні конструкційні матеріали, що мають вищу міцність і твердість, значно більшу в'язкість руйнування й більшу зносостійкість. Дослідження показали, що використання в газових турбінах нанокристалічних жароміцних сплавів забезпечує необхідне підвищення властивостей.

Керамічні наноматеріали широко використовують для виготовлення деталей, що працюють в умовах підвищених температур, неоднорідних термічних навантажень і агресивних середовищ. Надпластичність керамічних наноматеріалів дозволяє виготовляти з них необхідні в аерокосмічній техніці вироби складної конфігурації з високою точністю розмірів.

Нанокераміку на основі гідроксіапатиту завдяки біосумісності та високій міцності використовують в ортопедії для виготовлення штучних суглобів, у стоматології для виготовлення зубних протезів. Нанокристалічні феромагнітні сплави систем застосовують як трансформаторні магнітом'які матеріали з дуже низькою коерцитивною силою й високою магнітною проникністю.

Малий розмір нанозерен зумовлює велику розвиненість їх поверхні. За розміру зерна 10–100 нм відношення поверхні до об'єму нанокристалічного твердого тіла становить 50 %. Крім того, самі зерна можуть мати різні атомні дефекти, наприклад, вакансії або їхні комплекси, дисклінації та дислокації,

кількість і розподіл яких якісно інший, ніж у великих зернах звичайної кераміки (розміром 5–10 мкм і більше).

Нарешті, якщо розміри твердого тіла в одному, двох або трьох напрямках порівнянні з деякими характерними фізичними параметрами, що мають розмірність довжини (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електронів, дебройлівська довжина хвилі та ін.), то у відповідних властивостях будуть спостерігатися *розмірні ефекти*. Наприклад, діаметр екситону в напівпровідниках становить від десятків до сотень нанометрів, відстань між стінками доменів у магнітних матеріалах досягає декількох сотень нанометрів. Це уможливорює перехід до нового покоління матеріалів, властивості яких змінюються за допомогою регулювання розмірів і форми складових їхніх структурних елементів (частинок, зерен, кристалітів). Таким чином, під розмірними ефектами варто розуміти комплекс явищ, пов'язаних зі зміною властивостей речовини внаслідок безпосередньої зміни розміру частинок; внеску меж поділу у властивості системи; сумірності розміру частинок з фізичними параметрами, що мають розмірність довжини.

Уже реалізовано деякі перспективні напрями застосування наноматеріалів (рис. В.1).

Першим науковим дослідженням малих частинок є відкриття Броуном хаотичного руху частинок, завислих у рідині (1828 р.). Це явище названо броунівським рухом, який і досі є одним з експериментальних методів визначення розмірів малих частинок. Уперше науково обґрунтував значущість досліджень і розробок нанооб'єктів американський фізик, Нобелівський лауреат Фейнман (тому його називають батьком нанотехнології). У 1959 р. у лекції «Унизу повнісінько місця: запрошення ввійти в новий світ фізики», прочитаної в Каліфорнійському технологічному інституті, Фейнман звернув увагу на те, що закони фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами, укладаючи їх поштучно в потрібному порядку, створюючи атомні структури із заданими властивостями. Однак рівень розвитку науки і техніки 1950-х років не дозволяв реалізувати такі технології. Нанотехнології почали використовувати в електроніці й інших галузях техніки лише наприкінці 80-х років минулого сторіччя.

Деякі аспекти технічного застосування наноматеріалів

<p>Напівпровідникові наноматеріали (об'єкти, прилади, пристрої, що мають розміри близько 10 нм)</p>	<p>Склоподібні аморфні метали сплави (надміцні сплави для лопаток газових турбін, магнітом'які плівки, прилади на гігантському магнітоопорі)</p>	<p>Нанокераміка на основі гідроксид-апатиту біосумісна (використовується для штучних суглобів у медицині, а також у стоматології)</p>	<p>Фулерени привабливі для застосування у фізиці, хімії, енергетиці, медицині, біології</p>	<p>Вуглецеві нанотрубки тонкі протяжні нитки, що мають незвичні електричні та механічні властивості</p>	<p>Сполуки зі змінною валентністю та сполуки з вазжкими електронами</p>	<p>Тонкодисперсні метали частинки в діелектричній матриці (можуть бути поглиначами електромагнітних хвиль)</p>
--	---	--	--	--	--	---

Рис. В.1. Класифікація перспективних галузей застосування нанотехнологій

В останні 10–15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології і їх почали застосовувати в багатьох галузях техніки. Були відкриті магнітні напівпровідники і почала розвиватися нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, або, як тепер її називають, – *спінтроніка* – галузь наелектроніки, у якій поряд із зарядом електрона використовується його спін для збереження й оброблення інформації. Магнітоелектроніка займається вивченням і практичною реалізацією ефектів у пристроях, у яких використовуються спіни електронів. Досліджуються магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

Особливу значущість для магнітоелектроніки становлять сучасні нанотехнології, які дозволяють реалізувати на практиці нові досягнення в галузі нанofізики. Нині інформація обробляється напівпровідниковими інтегральними схемами, а для її збереження застосовують тверді магнітні диски. Ферромагнітні напівпровідники дозволяють поєднувати процеси оброблення і зберігання інформації.

До новітніх досягнень нанотехнології належить відкритий у 1988 р. ефект гігантського магнітоопору – нанорозмірний ефект у металах і напівпровідниках, зумовлений наявністю спіну в електроні. Цей ефект виявляється, наприклад, у зниженні електричного опору матеріалу, в якому послідовно чергуються нанорозмірні шари магнітних і немагнітних металів (або напівпровідників) під дією зовнішнього магнітного поля. Магнітоопір використовується в магнітних головках, що зчитують інформацію з магнітних дисків, а також в елементах пам'яті.

Створення наноматеріалів безпосередньо пов'язане з розробленням і застосуванням спеціальних технологій. Під час вивчення наноматеріалів виявлено чимало прогалин у фундаментальних знаннях про природу нанокристалічного стану та його поведінку в різних умовах. Особливості побудови і властивості малих атомних агрегацій становлять значний науковий і прикладний інтерес, оскільки такі наноагрегації є проміжними між ізольованими атомами й об'ємним твердим тілом.

Нанотехнологія – науково-технічний напрям зі створення матеріалів,

функціональних структур і приладів нанометрових розмірів. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

Наноструктурні матеріали мають унікальні властивості порівняно з їх «двійниками» – звичайними об’ємними матеріалами. Сучасні нанотехнології дозволяють отримувати ефективні напівпровідникові матеріали, матеріали для очищення навколишнього середовища, біологічні матеріали та ін. Нанотехнології – це новітній поступ електротехніки, техніки надміцних матеріалів, мікроелектроніки, оптики, біомедицини, науки про продукти харчування і фармацевтики.

Перспективні напрями застосування нанотехнологій у техніці напівпровідників показано на рис. В.2.

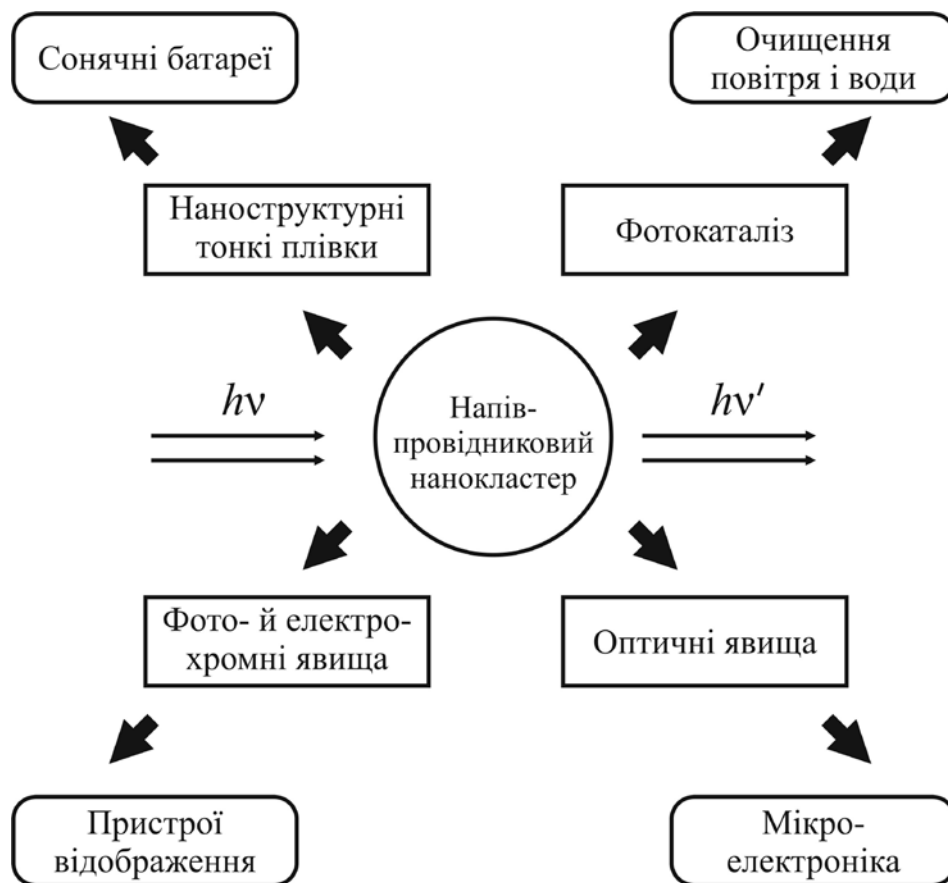


Рис. В.2. Основні напрями й застосування нанотехнологій в напівпровідниковій техніці

Нанофізика вивчає, на якому етапі об'єднання атомів завершується формування тієї або іншої властивості масивного кристала. Для вирішення цієї проблеми необхідно розділяти внески поверхневих і об'ємних ефектів у властивості наноматеріалів. Дослідження в цьому напрямі проводяться на ізольованих кластерах, що містять у собі від двох до декількох сотень атомів, а також на малих частинках розміром понад 1 нм.

Таким чином, нанофізика – особлива галузь науки, необхідна для опису властивостей наноматеріалів. Нанофізика займає проміжне положення між квантовою хімією та фізикою твердого тіла (рис. В.3).

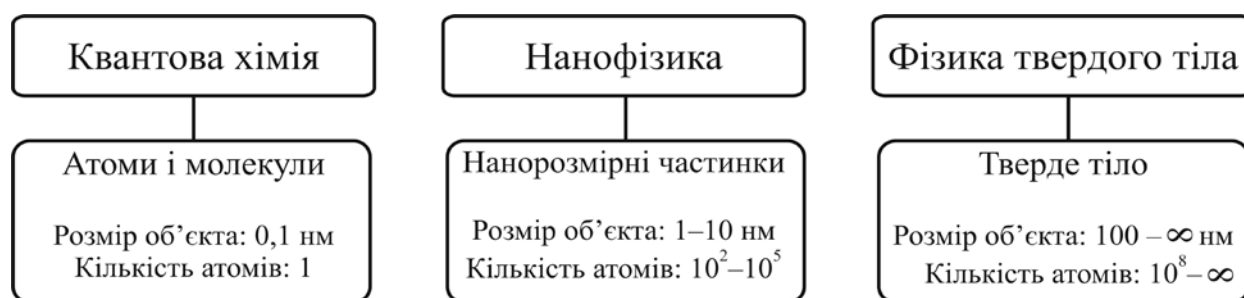


Рис. В.3. Місце нанофізики як науки про властивості частинок проміжного розміру

Крім ізольованих та компактованих малих частинок, нанофізика досліджує також **кристали наномодульованої структури**. Звичайні кристали вважаються просторово необмеженими (тривимірними, $3D$). У разі просторової модуляції структури лише в одному напрямку кристали характеризуються як **двовимірні** ($2D$, історично вони відомі як квантові ями або квантові плівки).

Одновимірними ($1D$) є квантові нитки (інакше – квантові дроти), а **нульвимірними** ($0D$) – квантові точки. Як квантові ями, так і квантові нитки та квантові точки зазвичай формуються за традиційною для мікроелектроніки технологією. Натепер уже створені й застосовуються у техніці приладозорієнтовані наноструктури та продемонстрована принципова можливість реалізації атомноподібного спектра густини станів у напівпровідникових наноструктурах.

У **першому розділі** навчального посібника розглянуто основні питання нанофізики, пояснено фізику розмірного ефекту і досліджено основні властивості нанокластерів. Особливу увагу приділено квантоворозмірним ефектам у

напівпровідниках (квантові ями, квантові нитки і квантові точки). Розглянуто нові фізичні ефекти в наноструктурах – кулонівську блокаду, балістичний транспорт заряду, квантовий ефект Холла, резонансне тунелювання і т. ін.

Другий розділ присвячено наноматеріалам і нанотехнологіям. Наведено основні результати дослідження аморфних і наноструктурних металів з розгляданням квазікристалів. Значне місце посідає опис вуглецевих наноструктур: графену, карбіну, фулеренів, фулеритів і вуглецевих нанотрубок. Але основну увагу приділено наноструктурним напівпровідникам і особливостям технології їх виготовлення та дослідження, а також наноструктурним феромагнетикам і фізичним ефектам в них (гігантський і колосальний магнітоопір, тунельний магнітоопір та інжекція носіїв заряду з поляризованим спіном).

Третій розділ присвячено сучасній наноелектроніці. Пояснюються фізичні принципи роботи й основні характеристики багатьох наноелектронних приладів: біполярних транзисторів на гетеропереходах, польових гетеротранзисторів, транзисторів на «гарячих» електронах, діодів і транзисторів на резонансно-тунельному ефекті та одноелектронних транзисторів. Приділено увагу магнітній наноелектроніці (спінтроніці): розглянуто такі прилади, як зчитувальна головка на гігантському магнітоопорі, енергонезалежна пам'ять на тунельному магнітоопорі та спінвентильний транзистор. Закінчується розділ відомими натеper основними досягненнями молекулярної електроніки: наведено приклади діодів, транзисторів і перемикальних пристроїв, принцип дії яких ґрунтується на властивостях окремих молекул.

1. НАНОФІЗИКА

Великий інтерес до дослідження матеріалів у нанорозмірному стані викликається тим, що фундаментальні фізичні, хімічні та біологічні властивості речовин істотно змінюються, коли їх складові елементи зменшуються до нанометрових розмірів (саме завдяки їх величині, формі, хімічним властивостям поверхні й топології). Наприклад, шестинанометрові гранули міді мають у п'ять разів вищу твердість, ніж звичайна мідь; напівпровідник селенід кадмію CdSe може набувати будь-якого забарвлення залежно від керованих за розмірами його гранул. Очевидно, що в CdSe змінюється величина забороненої зони в спектрі електронних станів. Отже, властивості малих частинок речовини суттєво відрізняються від властивостей масивного матеріалу. З цих причин до наноматеріалів виник великий науковий і технічний інтерес, і нанофізика стала ареною активних досліджень. Розроблено нові молекулярні технології і очікуються подальші великі «прориви» у технології матеріалів, що дозволять створювати їхню структуру поатомно (атом за атомом).

Нанофізика охоплює великий розділ фізичної науки, де стикаються різні розділи фізики, хімії і навіть біології. Ця галузь фізики швидко розвивається, оскільки наноструктури мають великі перспективи застосування у військових, космічних, а також у комерційних інформаційних і біологічних технологіях.

З погляду термодинаміки особливість наноматеріалів зумовлюється зростанням у них вільної поверхневої енергії, яка визначається формою об'єкта і площею його поверхні R^2 , порівняно з вільною об'ємною енергією зразка, пропорційною R^3 . Зі зменшенням розмірів і факторів форми нижче від деяких критичних можуть принципово змінитися і самі фізичні властивості об'єктів: для нанооб'єктів та низьковимірних структур характерні *індуковані розміром* структурні та фазові переходи: діелектрик–метал, парамагнетик–феромагнетик, сегнетоелектрик–параелектрик і т. ін. Принципові зміни зонної структури та симетрії елементарних комірок нанорозмірних об'єктів доводять і мікроскопічні розрахунки. При цьому фізичні властивості наноречовини можуть мати суттєві відмінності від властивостей первісного об'ємного матеріалу.

Для деяких властивостей нанорозмірних об'єктів природа їх матеріалу може бути другорядною порівняно з формою (квантова точка, сферичний кластер, трубка, дріт або моношари) і залежить від топологічної розмірності (наприклад, $1D$, $2D$, $3D$ або фрактальної).

1.1. Розмірні ефекти

Зменшення розмірів блоків-кристаліків у речовині (передусім у ферромагнетиках і сегнетоелектриках) може істотно змінювати їх властивості. Такі зміни відбуваються, коли середній розмір кристалічних зерен зменшується до 100 нм. Зміна фізичних властивостей матеріалів найбільш помітна, якщо розмір зерна менший за 10 нм.

Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна від 50 до 150 нм іноді називають *субмікрокристалічними*, а якщо середній розмір зерна стає меншим за 50 нм – то *нанокристалічними*. У цьому разі поняття «далекий порядок» у розміщенні атомів речовини вже не можна застосовувати.

Термін «нано» походить від грецького слова «*nannos*» – карлик. Основні типи нанокристалічних структур показано на рис. 1.1. Їх характерні розміри становлять 5–300 нм.

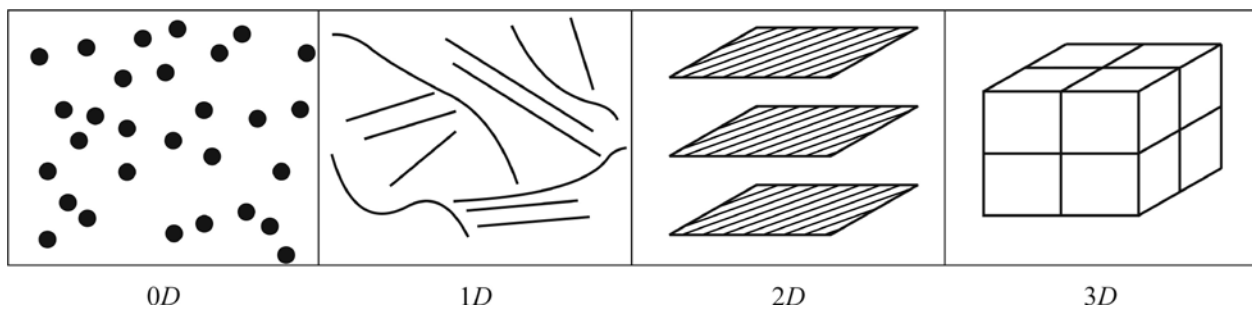


Рис. 1.1. Типи нанокристалічних матеріалів: $0D$ – нульвимірні кластери (квантові точки); $1D$ – одновимірні кластери (нанотрубки та квантові нитки); $2D$ – двовимірні наноматеріали (плівки і шари); $3D$ – тривимірні структури (нанокомпозити)

Для уявлення про реальні розміри елементів і структур, з якими оперує нанофізика, на рис. 1.2 у логарифмічному масштабі порівнюються розміри атома, молекули, квантової точки, колоїдної частинки золота,

бактерії та живої клітини. Нанокластери, до яких належить квантова точка, більші від атома й молекули, але менші ніж бактерії і клітини. Об'єкти нанofізики мають характерні розміри – від 10 до 300 нм.

Нанооб'єкти можна порівняти із кристалами, оскільки в тих і тих атоми впорядковані. За розміром між звичайними кристалами і нанокристалами розміщені мікрочастинки. Умовною межею між мікрочастинками і кристалами можна вважати «характерний розмір» – 40–50 мкм.

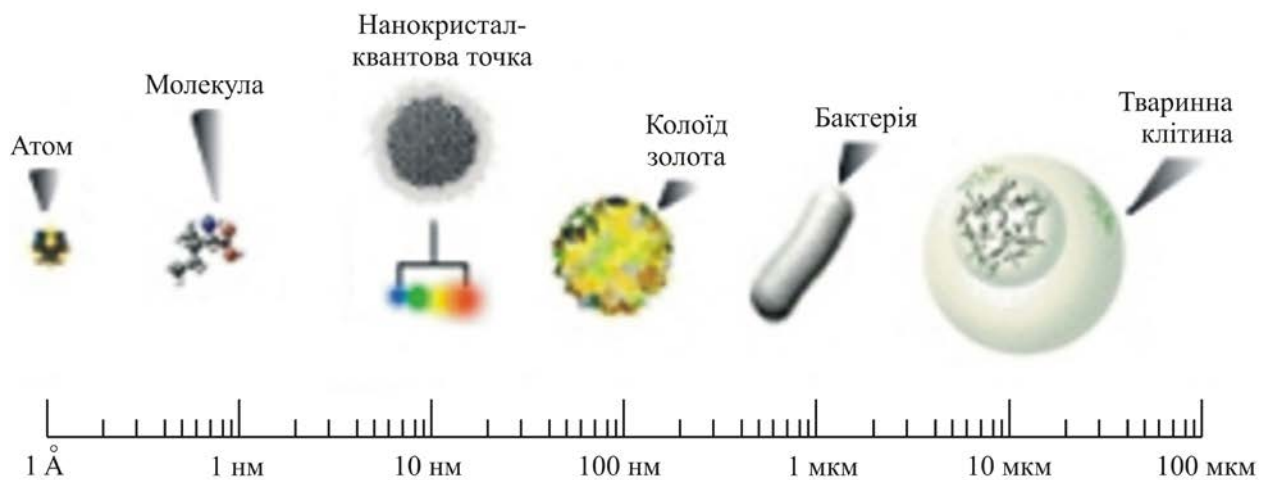


Рис. 1.2. Порівняння розмірів різних мікроскопічних об'єктів

Історично **кристали** були вперше визначені за правильною формою їх граней, яка характерна для кожного типу кристалів. Але в дуже малих частинках ця специфічна відзнака кристалів порушується. На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) на рис. 1.3 показано значну розбіжність в *огранюванні* кристалів, мікрочастинки і наночастинки. На цьому прикладі можна перекопатися, що зміна розмірів призводить до зміни форми кристала. Якщо розміри перевищують 100×100 нм, то у розміщенні атомів переважає *кристалічний далекий порядок*, і кристал MgO має звичайну кубічну форму. Але **мікрочастинки** MgO вже мають тенденцію до гексагональної форми, тоді як **нанорозмірний** «кристалик» набуває форми додекаедра.

Деякі з наноматеріалів завжди мають **близький порядок** розміщення атомів. Такими є добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла).

Технічні характеристики цих речовин значно змінені, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, яких не можна досягти в матеріалах з далеким порядком розміщення атомів.

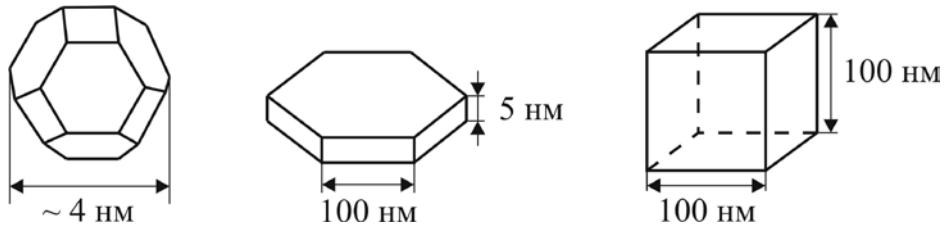


Рис. 1.3. Різні форми оксиду магнію MgO: 4 нм – наночастинка; 5×100 нм – мікрочастинка; 100×100 нм – кристал

Властивості *поверхні* твердого тіла істотно відрізняються від його об'ємних властивостей. Річ у тім, що на поверхні кристала регулярні електронні зв'язки атомів «обірвані», унаслідок чого рівноважна структура поверхні облаштована по-іншому, ніж структура об'єму. Дослідження показали, що на поверхні кристала змінюється *кількість атомів в елементарній комірці*, створюється інша симетрія структури, а також змінюються частоти коливань кристалічних ґраток (частоти фононів).

У результаті на поверхні кристала змінюється (зазвичай, знижується) температура Дебая кристала і відповідно зменшується його температура плавлення. Зниження температури плавлення приповерхневого шару широко використовують в мікроелектронній технології, наприклад, під час отримання епітаксціальних шарів. На поверхні змінюється також елементарна комірка кристалів. Ці властивості є фундаментальними, оскільки вони визначаються особливістю зв'язків атомів у твердих тілах.

Зниження температури плавлення наноматеріалів може бути досить великим. Експериментальну залежність температури плавлення наночастинок двох різних речовин – золота (що має металевий зв'язок) і напівпровідника сульфїду кадмію (що має іонно-ковалентний зв'язок) показано на рис. 1.4. Видно, що зниження температури плавлення для наночастинок може досягати 1000 К, що й використовується в нанотехнологіях.

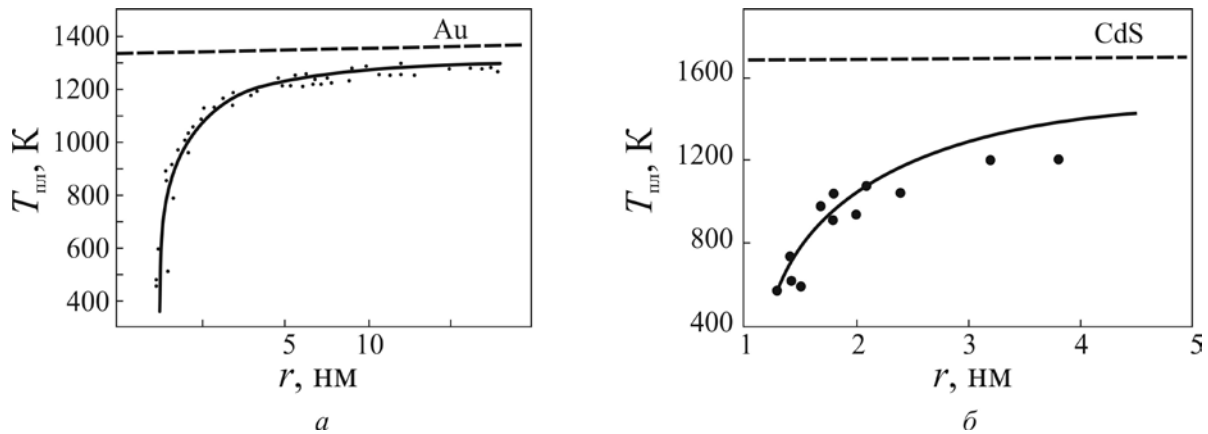


Рис. 1.4. Експериментальні дані про температуру плавлення:

a – типового металу (золота); *б* – типового напівпровідника (CdS) залежно від розміру частинок (горизонтальними лініями показано температуру плавлення макроскопічних зразків)

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що в таких речовинах **дуже велике значення коефіцієнта відношення кількості атомів на поверхні до кількості атомів в об'ємі**. Чим менший розмір нанокластера, тим більше вплив властивостей поверхні переважає над об'ємними властивостями.

У певному сенсі наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості поверхні кристала в об'ємні властивості. Залежно від співвідношення поверхні кластерів до їх об'єму властивості тієї або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, змінюючи розміри і форми нанокластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати.

Крім того, істотно змінюється і **структурний стан** самого зерна нанокластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (понад 100 мкм) кристаликів у полікристалах, такі як *дислокації* (які зазвичай мають густину близько 10^4 см^{-2}), а також *вакансії* і дефекти пакування (з густиною $10^6\text{--}10^{10} \text{ см}^{-3}$) у наноматеріалі часто не можуть утримуватись усередині зерна і виходять на поверхню, перетворюючи **структуру зерна в майже бездефектну**. Однак у масиві нанокластерів – наноккомпозиті – міжзеренні межі відрізняються нестабільністю структури, і тому для нанокристалічних об'ємних матеріалів характерна висока дифузійна рухливість атомів, що на 5–6 порядків вища, ніж звичайних полікристалічних матеріалів.

Теоретичну модель утворення нанокластерів різного розміру показано на рис. 1.5. Вважається, що всі міжатомні зв'язки сферично симетричні (модель щільноупакованих пружних куль). У найпростішому випадку в цій моделі один атом оточений 12 атомами, оскільки 12 – максимальне координаційне число. Очевидно, що всього у першому кластері утримується 13 атомів. Тоді процентне відношення кількості атомів на поверхні (12) до кількості атомів в об'ємі (13) дорівнює 92 %.


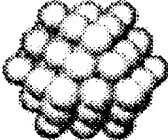
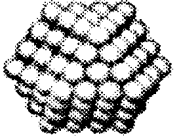
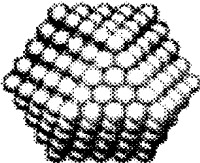
Кластер	Кількість атомів	Відношення, %
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52

Рис. 1.5. Процентне відношення кількості атомів усередині кластера до кількості атомів, розміщених на поверхні

У другому кластері на рис. 1.5 на поверхню додається ще один шар атомів, тому загальна їх кількість становить 55, а відношення кількості поверхневих атомів до об'ємних – 76 %. Зі збільшенням кількості атомів у кластерах близько половини з них містяться всередині об'єму кластера.

Узагальнені дані про поверхневу частину атомів у наноструктурах залежно від величини кластера показано на рис. 1.6. Якщо розмір частинок становить 4 нм, то близько 50 % з них містяться на поверхні.

«Розмірний» ефект впливає не тільки на властивості кристалічної ґратки, але й на *енергетичний спектр електронів* у кластері (на-

приклад, змінюється енергетичний спектр електронів у напівпровідниках). З'являються нові можливості створення напівпровідникових приладів з використанням наностану електронів у напівпровіднику.

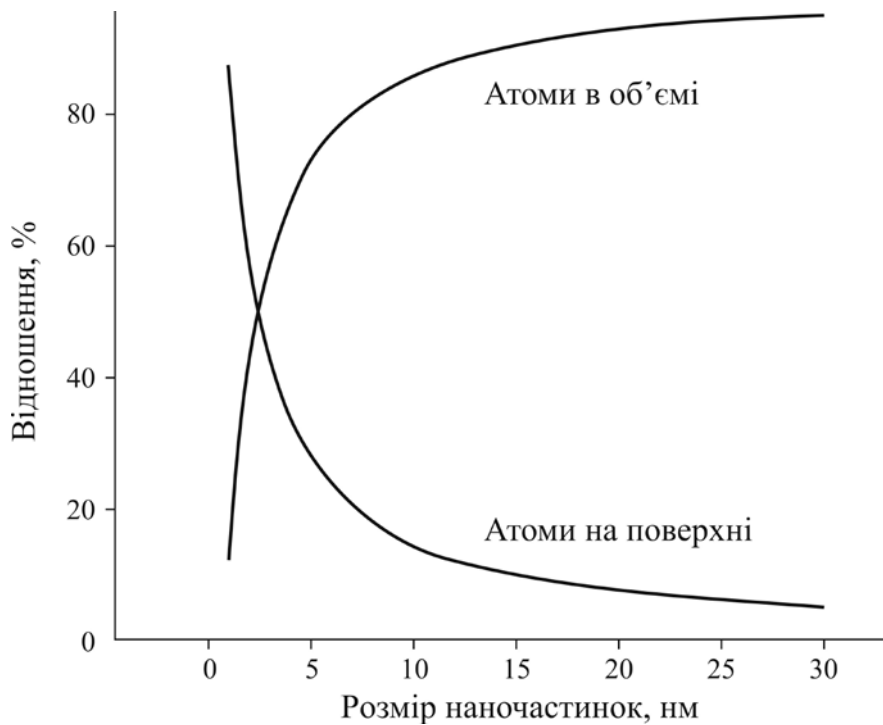


Рис. 1.6. Процентне відношення кількості атомів, що виходять на поверхню нанозерна, до кількості атомів в об'ємі залежно від розміру частинок у нанометрах

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних момен-тів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються і магнітні вла-стивості речовин, особливо тих, які є феро-, антиферо- і феримагнітні-ми. Компактовані з кластерів близького порядку магнітні матеріали набувають нових, корисних для технічного застосування, властивостей.

Зменшення розмірів кластерів-зерен передбачається як ефективний метод керування багатьма властивостями твердих тіл. Для таких про-гнозів є вагомі підстави. Малий розмір зерна зумовлює великі зміни структури твердого тіла. Якщо вважати (в грубому наближенні) форму зерна сферичною, діаметр якого d і товщина межі t , то частина об'єму міжзеренних меж у загальному об'ємі зерна становитиме

$$\Delta V/V = [\pi d^3/6 - \pi/6(d - 2t)^3]/[\pi d^3/6] \cong 6 t/d.$$

Якщо товщина межі t становить три–чотири атомні моношари (0,5–1,5 м), то на поверхневий шар припадає близько 50 % усієї речовини. У звичайних кристалах і полікристалічних речовинах це відношення дорівнює 10^{-9} – 10^{-6} відповідно. Сама міжзеренна межа нанокompозиту вирізняється нестабільністю структури, тому і нанокристалічні компактовані матеріали характеризуються високою *дифузійною рухливістю атомів*, яка на п'ять – шість порядків вища, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах. Зростання дифузії в нанокристалічних матеріалах може зумовлюватися такими причинами:

- більш низькою концентрацією домішок у міжкристалітних межах порівняно з межами звичайного типу, характерними для полікристалів;
- можливістю пришвидшеної дифузії уздовж міжкристалітних меж, що зв'язані між собою й утворюють майже безперервну сітку.

Цілком припустимо, що структури міжкристалітних меж у нано- і звичайних полікристалах досить сильно розрізняються через пористість нанокристалічних матеріалів, що також пришвидшує дифузію.

Дослідження різних наноматеріалів (Pd, Ag, TiO₂, MgO, WO₃, ZnS) та нанокompозитів (Ag–Mg, Ag–WO₃) показали, що компактований нанокристалічний матеріал має майже однорідну структуру. Дуже часто спостерігаються когерентні подвійні межі, але самі зерна характеризуються періодичною атомною структурою.

1.2. Властивості нанокластерів

Надзвичайно розвинена поверхня ізольованих наночастинок робить великий внесок у їхні властивості. Відмітною особливістю кластерів є не-монотонна залежність їх властивостей від кількості атомів у кластері.

1.2.1. Структура нанокластерів

Кластер являє собою групу з невеликої і у загальному випадку змінної кількості взаємодійних атомів, іонів або молекул. Кластери мають бути *енергетично стійкими*. Теоретично мінімальна кількість атомів у кластері дорівнює двом. Верхній межі кластера відповідає така

кількість атомів, коли додавання ще одного атома вже не змінює властивостей кластера. З фізико-хімічного погляду ця зміна закінчується, коли кількість атомів у групі досягає 1–2 тисяч.

Передбачається, що кластери повинні мати щільне та регулярне упакування атомів і бути побудованими з найпростіших *стабільних* атомних конфігурацій. Для цього в структурі кластера має бути якомога більшою частка *тетраєдрів* – найменших за об'ємом стабільних атомних конфігурацій.

Для порівняно великих кластерів спостерігається звичайне для кристалів *кубічне* або *гексагональне* упакування атомів. Але малі кластери можуть мати іншу симетрію, для якої характерна *вісь симетрії п'ятого порядку* (що «заборонена» у макроскопічних кристалах). Багато кластерів являють собою різні угруповання із трьох атомів, у яких атоми розміщені на однакових відстанях один від одного й утворюють рівнобічний трикутник (рис. 1.7). Як структурні елементи кластерів зазвичай розглядають тетраєдр, октаєдр, куб, пентагональну піраміду, ікосаєдр та ін. Найменший стійкий кластер з віссю симетрії п'ятого порядку містить сім атомів і має форму пентагональної біпіраміди, яка являє собою стійку конфігурацію з осями симетрії п'ятого порядку.

Найбільш складною з показаних на рис. 1.7 конфігурацій є ікосаєдр, що містить центральний атом, оточений 12 атомами, об'єднаними в 20 рівнобічних трикутників, і має шість осей симетрії п'ятого порядку. Цей ікосаєдр можна подати також як фігуру, складену з 20 ідентичних тетраєдрів, що мають загальну вершину, і з'єднаних один з одним загальними гранями.

Розгляд відносної стабільності різних структурних модифікацій показав, що для кластерів, які містять менше ніж 150–300 атомів, найбільш стабільними мають бути ікосаєдричні форми. Справді, існування стабільних ікосаєдричних частинок металів розміром меншим за 10 нм підтверджено численними експериментами.

Збільшення кількості атомів у кластері приводить до швидкого підвищення енергії пружної деформації, пропорційної об'єму; у результаті

в кластері великого розміру зростання пружної енергії перевищує зменшення поверхневої енергії, наслідком чого є дестабілізація ікосаедричної структури. Таким чином, є деякий критичний розмір, вище від якого ікосаедричні структури стають менш стабільними, ніж кубічні або гексагональні, характерні для наночастинок розміром понад 10 нм.

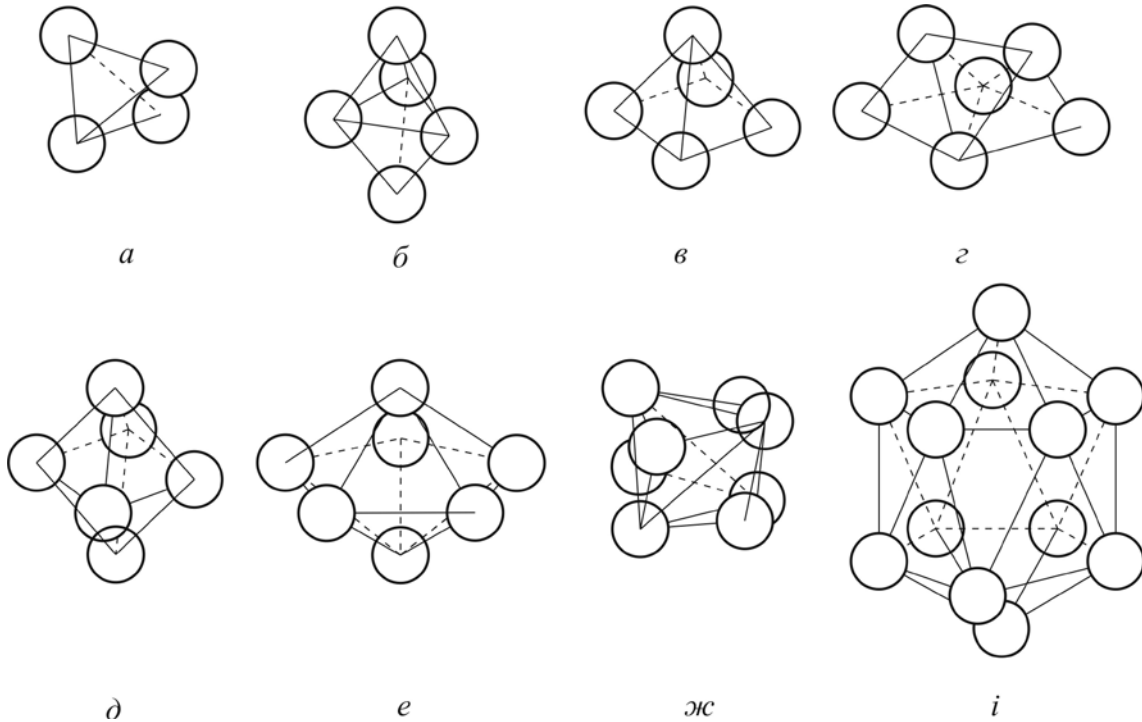


Рис. 1.7. Найменші кластери, що складаються з n атомів: a – тетраедр ($n = 4$); b – тригональна біпіраміда ($n = 5$) як сполучення двох тетраедрів; c – квадратна піраміда ($n = 5$); d – трипіраміда ($n = 6$), утворена трьома тетраедрами; e – октаедр ($n = 6$); e – пентагональна біпіраміда ($n = 7$) – найменший стійкий кластер з віссю симетрії п’ятого порядку; $ж$ – зіркоподібний тетраедр ($n = 8$), утворений п’ятьма тетраедрами; i – ікосаедр ($n = 13$)

1.2.2. Період ґратки нанокластерів

Перехід від масивних кристалів до наночастинок супроводжується зміною міжатомних відстаней і періодів кристалічних ґраток. Важливо з’ясувати, зменшуються чи збільшуються періоди кристалічних ґраток зі зменшенням розміру частинок і за якого розміру наночастинок ця зміна стає помітною. Наявні експериментальні дані суперечливі, а теоретичний аналіз не дає змоги однозначно стверджувати як змінюватиметься параметр кристалічної ґратки наночастинок залежно від її розміру.

Річ у тім, що можливе як збільшення, так і зменшення параметра кристалічної ґратки в разі зменшення розміру наночастинок.

Як для золота (Au), так і для срібла (Ag) відстань між атомами ґратки у наночастинках зменшується зі зменшенням розмірів частинок (рис. 1.8, *a*). Це було встановлено методом електронної дифракції.

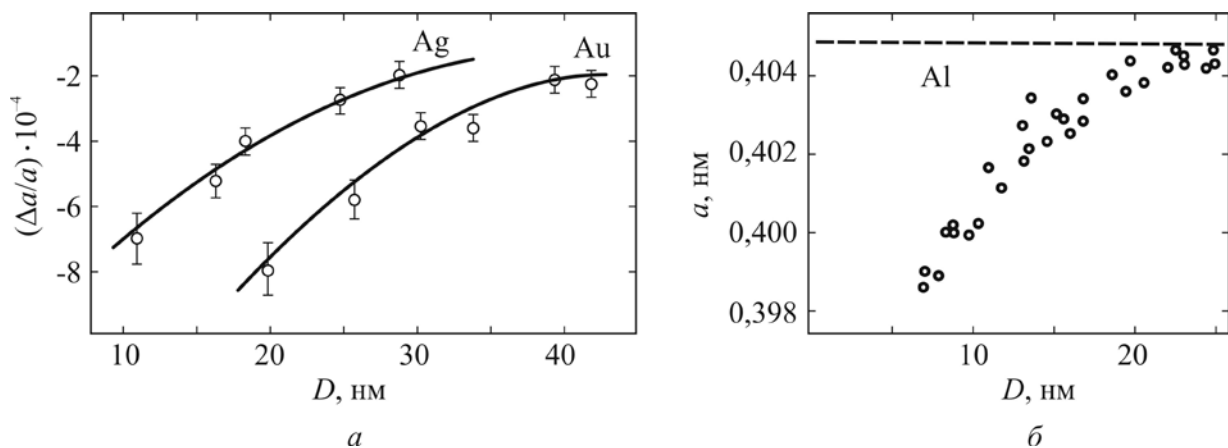


Рис. 1.8. Відносна зміна періоду ґратки $\Delta a/a$ від діаметра D наночастинок золота й срібла (*a*) та параметр ґратки алюмінію (*б*)

Методом електронографії з використанням картин муару показано, що зміна діаметра частинок алюмінію від 20 до 6 нм приводить до зменшення періоду ґратки на 1,5 % (рис. 1.8, *б*). Методом нейтронографії також встановлено зменшення періоду кристалічної ґратки від 0,405 нм для масивного зразка Al до 0,402 нм для 40 нм наночастинок Al. Зменшення розміру кластерів міді до 0,7 нм скорочує параметр ґратки на 2 % порівняно з масивним металом.

Вплив розміру наночастинок на параметр кристалічної ґратки відзначено не тільки для металів, але і для сполук (наприклад, зменшення періоду ґратки субмікрокристалічних нітридів титану, цирконію і ніобію залежно від розміру частинок).

Найбільш імовірною причиною зменшення періоду ґратки малих частинок порівняно з масивною речовиною є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів, розміщених усередині частинки, і, як наслідок, скорочення відстаней між атомними площинами

поблизу поверхні частинки, тобто поверхнева релаксація. Дійсно, атом у поверхневому шарі має менше сусідніх атомів, ніж в об'ємі, і всі вони розміщені по один бік від нього. Це порушує рівновагу й симетрію в розподілі сил та мас і приводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней, деформацій зсуву, згладжування вершин і ребер.

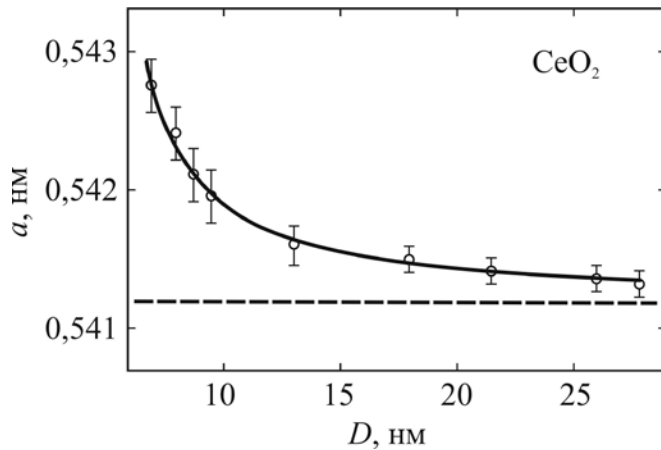


Рис. 1.9. Залежність параметра ґратки a для оксиду церію від діаметра наночастинок D

Однак інколи спостерігається не зменшення, а збільшення параметра ґратки наночастинок. Наприклад, зменшення розміру частинки Si від 10 до 3 нм супроводжується зростанням параметра ґратки на 1,1 %. Було також виявлено збільшення періоду ґратки CeO_2 у випадку зменшення розміру частинки від 25 до 5 нм (рис. 1.9).

Однак можливо, що це збільшення періоду ґратки оксиду церію зумовлюється адсорбцією води, як це й було підтверджено для наночастинок MgO .

Таким чином, експериментальні дані про вплив розмірного ефекту на параметри кристалічної ґратки наночастинок неоднозначні. Ця неоднозначність може зумовлюватися передусім адсорбцією домішок або різним хімічним складом частинки; інша можлива причина неоднозначності результатів – структурні перетворення, спричинені зменшенням розміру частинки.

1.2.3. Фононний спектр і теплоємність нанокластерів

Основною причиною зміни термодинамічних характеристик нанокристалла порівняно з масивною речовиною є змінення виду й меж фононного спектра, тобто зміна функції розподілу частот атомних коливань. Це підтверджують результати вивчення масивного монокристалічного Si і нанопорошку того ж Si методом непружного розсіювання повільних нейтронів.

Згідно з цими дослідженнями у фононному спектрі малих частинки

виникають низькочастотні моди коливань, яких немає в спектрах масивних кристалів. У наночастинках можуть виникати лише такі хвилі, довжина яких не перевищує подвоєного найбільшого розміру частинки d , і тому з боку низькочастотних коливань фононний спектр обмежений деякою мінімальною частотою: $\omega_{\text{хв}} \sim v_{\text{зв}}/2d$, де $v_{\text{зв}}$ – швидкість звуку (у масивних зразках такого обмеження немає). Значення $\omega_{\text{хв}}$ залежить від властивостей речовини, форми й розмірів частинки. Можна очікувати, що зменшення розміру частинок *змістить фононний спектр у бік високих частот*.

Особливості коливального спектра наночастинок мають передусім позначатися на *теплоємності* (рис. 1.10).

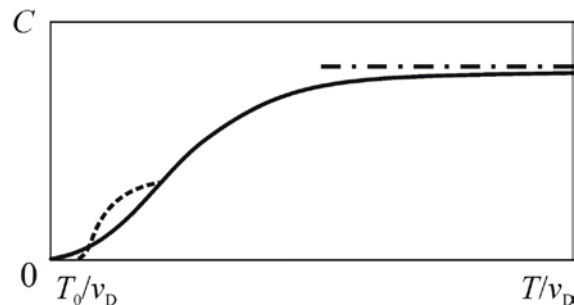


Рис. 1.10. Температурна залежність теплоємності C :

суцільна лінія – теорія Дебая; штрихпунктир – межа Дюлонга-Пті; штрихова крива – відхилення теплоємності від теорії Дебая, спричинене квантовим розмірним ефектом

Теплоємність – одна з найбільш вивчених властивостей наночастинок. Показано, що теплоємність наночастинок Ag ($d = 10$ нм) і Au ($d = 4, 6$ і 18 нм) у 3–10 разів *більша від теплоємності масивних зразків* срібла й золота. Цей експериментальний результат добре узгоджується з теоретичними висновками про квантовий розмірний ефект теплоємності наночастинок.

Експериментальні дані про теплоємність нанопаладію наведено на рис. 1.11. Збільшення теплоємності наночастинок Pd порівняно з масивним паладієм в інтервалі $1,4 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ цілком зумовлено додатковим ґратковим внеском, оскільки електронна теплоємність незалежно від розміру частинок описується звичайним лінійним законом, причому значення коефіцієнта електронної теплоємності наночастинок таке саме, як і масивного паладію. Так само показано, що теплоємність наночасти-

нок Cu більша від теплоємності масивної міді в 1,2–2 рази аж до температури 450 К. Але під час подальшого підвищення температури інтенсивно зростають наночастинки Cu і відповідно зменшується теплоємність до значення теплоємності масивної міді.

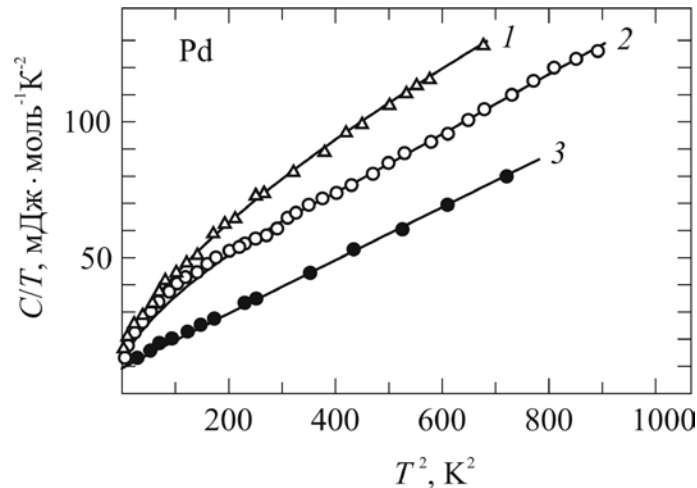


Рис. 1.11. Температурна залежність теплоємності наночастинок паладію діаметром 3,0 нм (1), 6,6 нм (2) і масивного паладію (3)

1.2.4. Магнітні властивості нанокластерів

Унаслідок порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються **фундаментальні магнітні** властивості речовин, особливо феро-, антиферо- й феримагнітних матеріалів. Магнітні матеріали, сформовані з кластерів близького порядку, набувають нових і важливих для технічного застосування властивостей.

Залежність «ефективного» магнітного моменту від розміру кластера для основних феромагнетиків показано на рис. 1.12. В об'ємному феромагнетичу внаслідок спин-орбітальної взаємодії, магнітної анізотропії та інших причин магнітний момент атомів менший від сумарного моменту некомпенсованих спінів атома (їх два для нікелю, три для кобальту й чотири для заліза). Як видно з рис 1.12, в **об'ємному** феромагнетичу ефективний магнітний момент атома набагато менший – він становить близько 0,6 μ_B для нікелю, 1,8 μ_B для кобальту та 2,2 μ_B для заліза (μ_B – магнетон Бора, спіновий

магнітний момент електрона). У *нано-частинках* зі змінюванням зв'язків атомів зростає середній магнітний момент атомів, що зі зменшенням розміру частинок прагне до магнітного моменту ізольованого атома. Цей ефект істотно підвищує магнітну проникність відповідних магнітних нанокompatитів і створює ряд інших ефектів.

Отже, вплив наноструктури на різні характеристики феромагнетиків дуже відчутний – зокрема, вплив розмірів на характеристики нанозерен, що входять до складу об'ємного магнітного матеріалу. З цієї причини в сучасних технологіях розглядається питання про «конструювання» властивостей магнітних матеріалів, що використовуються в різних галузях техніки, через зміну розмірів зерна структури.

Описаний вище «розмірний» ефект суттєво впливає на спектр коливань кристалічної ґратки та енергетичний спектр електронів (наприклад, змінюється ширина забороненої зони напівпровідників). Таким чином, з'являються нові можливості створення *напівпровідникових приладів* з використанням наностану електронів у напівпровіднику.

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів істотно змінюються й магнітні властивості речовин на поверхні кристалів, особливо тих, які є феро-, антиферо- і феримагнітними. У компактованих з «кластерів близького порядку» магнітних матеріалів з'являються нові, корисні для технічного застосування власти-

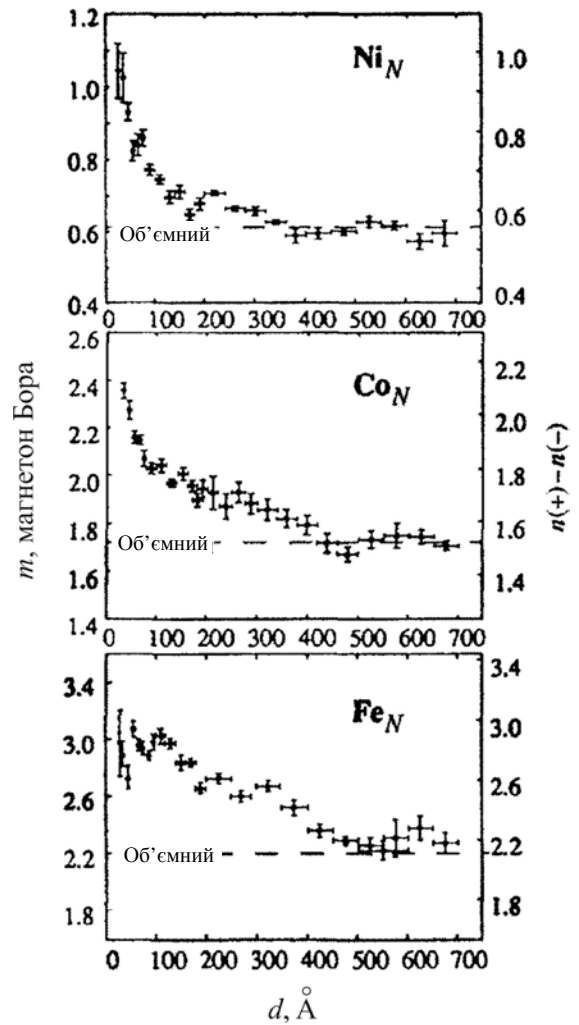


Рис. 1.12. Магнітний момент, розрахований на один атом для феромагнетиків Ni, Co і Fe залежно від розміру частинок в ангстремах

вості. Одними з найбільш придатних для техніки магнітних матеріалів є магнітом'які матеріали.

Однією з причин підвищення магнітом'якості й унаслідок цього появи величезної магнітної проникності ($\mu \sim 5 \cdot 10^5$) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концентрація дефектів набагато нижча (дефекти в них легко дифундують на поверхню), і тому орієнтація спінових моментів у зовнішньому магнітному полі полегшується. Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані так, як на моделях, показаних на рис. 1.13.

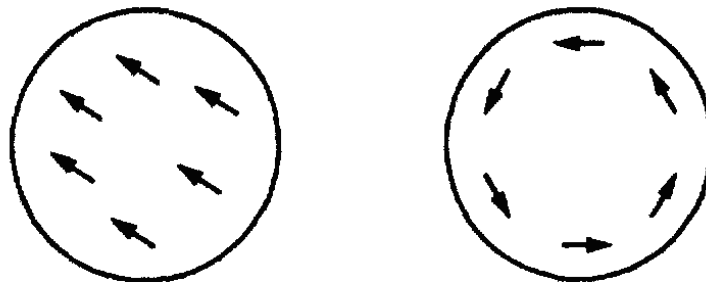


Рис. 1.13. Різна орієнтація магнітних моментів у наночастинці феромагнетика

1.2.5. Оптичні властивості нанокластерів

У масивних кристалах кванти світла, що падає на кристал, частково відбиваються й частково проходять крізь кристал або поглинаються. Від зразків *металів* світло майже повністю відбивається, а в *діелектриках* світло поширюється майже без утрат. Особливі оптичні властивості спостерігаються у *напівпровідниках* – у тій частотній смузі, у якій енергія квантів світла стає співмірною або переважає ширину забороненої зони.

У нанокластерах металів і напівпровідників, на відміну від їх кристалів, властивості електронів не можна описати на уявленні про «газ вільних електронів». У малому кластері не може бути ніякого вільного руху електронів, і тому всі зміни, які відбуваються у стані електронів кластера під впливом зовнішніх збурень (наприклад, оптичного випромінювання), зводяться не до їх переміщення всередині кластера, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями електронів.

Таким чином, розсіювання і поглинання світла наночастинками порівняно з макроскопічним твердим тілом мають ряд особливостей. Розмірні ефекти оптичних властивостей істотні для таких наночастинок, розмір яких помітно менший за довжину оптичної хвилі, але не перевищує 10–15 нм.

Експериментально ці особливості найбільш виразно виявляються у разі вивчення великої кількості частинок. Для цього наночастинки мають бути розміщені у прозорій «матриці» – наприклад, у склі або полімері, в об'ємі чи плівці. Внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок такі «розчини» (так само, як і гранульовані плівки з наночастинками) можуть мати інтенсивне **зabarвлення**.

Класичним об'єктом вивчення оптичних властивостей наноструктурних металів у дисперсних середовищах є золото (рис. 1.14). Вже сотні років дисперсне золото використовують для якісного забарвлення стекол. Колоїдне золото, що здатне забарвлювати середовище, вивчалось, починаючи з Фарадея.

Як у дисперсних середовищах, так і під час поглинання світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектра з'являються піки поглинання, яких немає в масивних металах. Наприклад, гранульовані плівки з частинок золота діаметром 4 нм мають явно виражений максимум поглинання в діапазоні 560–600 нм. Спектри поглинання наночастинок металів Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K також мають максимуми в оптичному діапазоні.

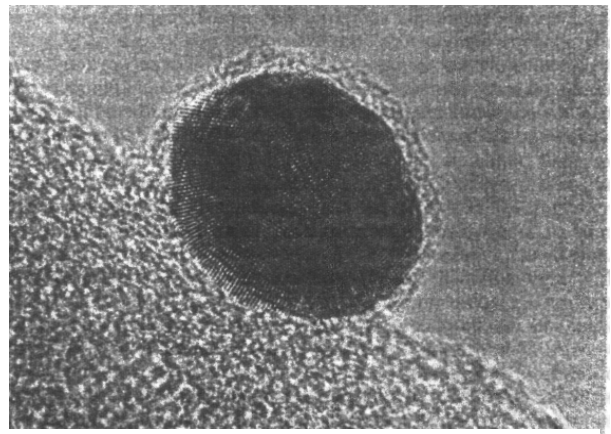


Рис. 1.14. Колоїдна частинка золота розміром близько 12 нм

Великий інтерес викликають дослідження розмірних ефектів на оптичних і люмінесцентних властивостях **напівпровідникових речовин**, оскільки оптичне поглинання – один з основних методів вивчення зонної структури напівпровідників. Напівпровідники характеризуються *міжзонним поглинанням* світла. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності. Коефі-

цієнт поглинання α для масивного кристала напівпровідника залежить від різниці між енергією світла $h\nu$ і шириною енергетичної щілини E_g (забороненої зони): $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$.

Характерні особливості поведінки нанорозмірних структур яскраво виявляються у їхніх спектрах оптичного поглинання і випромінювання. Зважаючи на особливості енергетичної структури кластерів, можна очікувати, що особливості їхніх оптичних властивостей виявлятимуться у вибіркового поглинанні світла певних частот. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні, або у дискретному випромінюванні світла певних частот, зумовленому зворотними переходами електронів з вищих енергетичних рівнів на нижчі.

Тому електронні процеси у низькорозмірних системах вивчають насамперед за допомогою методів поглинання і випромінювання світла. Саме оптичні та люмінесцентні властивості масивів нанокластерів уможливають їх практичне використання. Наприклад, у нанофізиці одними з перших нанокластерів спостерігалися різні за забарвленням кластери CdSe. Довжина оптичної хвилі (й колір флуоресценції) залежить від розмірів цих кластерів (рис. 1.15). У найбільш вивченому напівпровіднику CdSe блакитний (синій) зсув смуги поглинання починається з наночастинок розміром 10–12 нм.

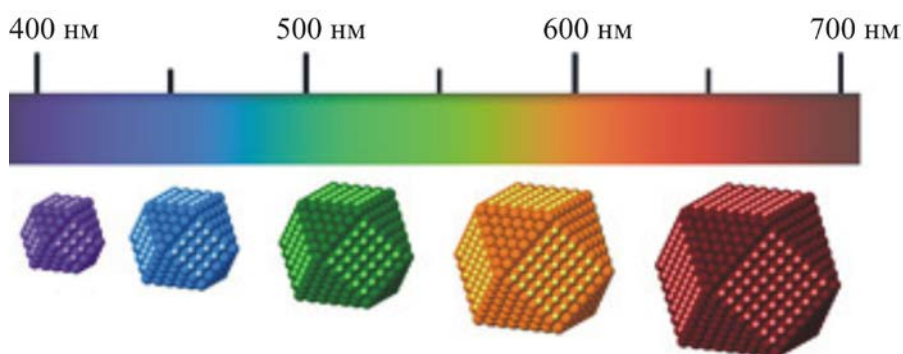


Рис. 1.15. Флуоресценція нанокластерів селеніду кадмію: 400 нм – фіолетовий колір; 450 нм – синій; 500 нм – зелений; 600 нм – жовтий; 700 нм – червоний

Поглинання фотонів породжує у кластерах напівпровідників електронно-діркові пари, а їх рекомбінація супроводжується флуоресценцією.

Інакше кажучи, зменшення розміру напівпровідникових наночастинок супроводжується зсувом смуги поглинання у високочастотну область. Проявом цього ефекту є блакитний (синій) зсув смуги поглинання напівпровідникових наночастинок у разі зменшення їх розмірів.

Таким чином, у кластерах CdSe флуоресценція перекриває майже весь діапазон видимого світла (довжини хвиль 400–700 нм). Але в інших халькогенідах, залежно від розміру й хімічного складу кластерів, флуоресценція спостерігається як в ультрафіолетовій, так і в інфрачервоній смугі спектра.

Кластери ZnS, CdS і ZnSe флуоресціюють в ультрафіолетовій смугі спектра, кластери CdSe і CdTe – у видимій смугі, а кластери PbS, PbSe та PbTe – в інфрачервоній смугі (700–3000 нм). Крім того, з халькогенідів можна створити **кластерні гетероструктури** з винятковими оптичними властивостями. Сучасні технології дозволяють наростити оболонку з більш широкозонного напівпровідника на ядро кластера, яке складається з вузькозонного напівпровідника, наприклад на ядро CdSe нарощують оболонку з ZnS (рис. 1.16). Це дає змогу одержувати матеріали з неперервним спектром поглинання (збудження флуоресценції) у широкому діапазоні довжин хвиль, який залежить від розміру нанокластерів. Такі кластери характеризуються підвищеною яскравістю і більшою фотостабільністю порівняно з традиційними флюорофорами.

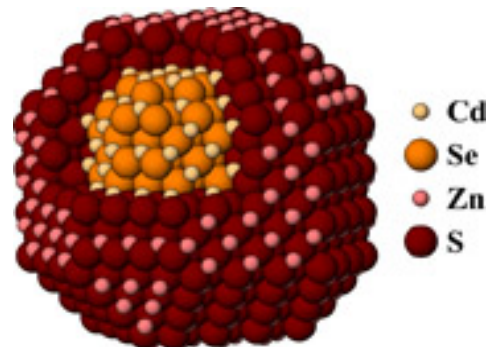


Рис. 1.16. Модель гетероструктурного кластера, складеного з ядра CdSe з епітаксialною оболонкою з ZnS

Особливості поведінки генерованих світлом носіїв заряду (електронів і дірок) у напівпровідниках зумовлюються виникненням унаслідок *кулонівського притягання* між електроном і діркою їх пов'язаних станів – екситонів. **Екситон** – це такий зв'язаний стан електрона й дірки, який виникає в результаті кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Звідси випливає, що процеси міжзонного поглинання

в нанокластерах за температур, за яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер.

Інтенсивне поглинання світла, спричинене утворенням екситонів, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частинок світла), ніж

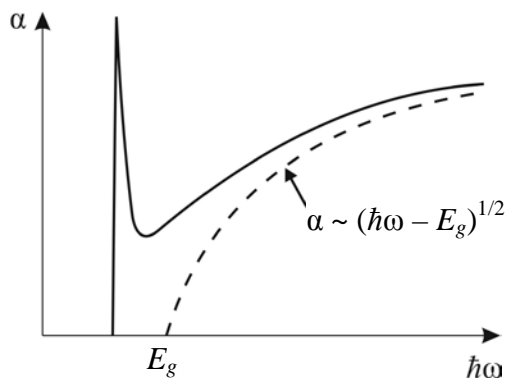


Рис. 1.17. Коефіцієнт поглинання світла напівпровідником: суцільна крива – екситонне поглинання; пунктирна крива – власне поглинання

міжзонне поглинання, оскільки енергія зв'язку екситону мала порівняно з E_g . Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розміщується близько до власного поглинання світла напівпровідником, але відрізняється від нього більш низькою частотою початку поглинання (рис. 1.17).

Міжзонне поглинання у напівпровіднику описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, у той час, як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергій, менших за порогове значення енергії міжзонного поглинання. Власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, тоді як під час екситонного поглинання світла фотопровідності не спостерігається.

Таким чином, електронне збудження напівпровідникових кристалів приводить до утворення слабкозв'язаної електронно-діркової пари – екситону. Радіус делокалізації екситону можна вважати аналогічним борівському радіусу атомів. Але борівський радіус екситону є набагато більшим, він може значно перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристала до розмірів нанокластера, порівнянних з розмірами екситону, суттєво впливає на його оптичні властивості. Інакше кажучи, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок обумовлені тим, що розмір наночастинок можна порівняти з розміром борівського радіуса екситонів у макроскопічному кристалі. У напівпровідниках борівсь-

кий радіус екситону може змінюватись у широких межах – від 0,7 нм для кристала CuCl до 10 нм для кристала GaAs.

З теоретичних розрахунків випливає, що зі зменшенням розміру наночастинок лінії оптичного спектра мають зміщуватися у високочастотну область. Енергія електронного збудження ізольованої молекули зазвичай помітно більша від енергії міжзонного переходу (ширини забороненої зони) у макроскопічному напівпровіднику. Тому в разі переходу від кристала до молекули, тобто зменшення частинки, має існувати діапазон таких розмірів, у якому енергія електронного збудження плавно змінюватиметься від меншого значення до більшого. Цей діапазон розмірів відповідає розмірам нанокластерів, які можна вважати одним з прикладів квантових точок (див. підрозд. 2.3).

Унікальні оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів, як і інших квантових точок, перспективні для впровадження у медицині як оптичних сенсорів, флуоресцентних маркерів, фотосенсибілізаторів, а в оптоелектроніці – для виготовлення фотодетекторів, які працюють в інфрачервоній смузі частот, ефективних сонячних батарей, надмініатюрних світлодіодів, випромінювачів світла та нелінійно-оптичних пристроїв.

1.3. Квантоворозмірні ефекти

Залежність властивостей твердого тіла від його розміру характерна для фізики й спостерігається в багатьох випадках. Наприклад, у *п'єзоелектрику* частота електромеханічного резонансу й величина діелектричної проникності залежать від розмірів кристала. Магнітна проникність *ферромагнітних* плівок і діелектрична проникність *сегнетоелектричних* плівок залежать від їх товщини.

Але найбільше ***розмірний ефект виявляється для наночастинок***. Коли речовину беруть у таких малих кількостях, її навіть не можна однозначно вважати ізолятором, провідником або напівпровідником. Наприклад, прості хімічні елементи – метали, взяті у кількості 20, 50 і

100 атомів, будуть послідовно проходити стадію ізолятора, напівпровідника й провідника відповідно, оскільки за розмірів 1–10 нм починають виявлятися **хвильові властивості електронів**.

Електроніку насамперед цікавлять електричні властивості речовини. На *електропровідність* (інакше – електроперенесення заряду, або електричний транспорт) нанорозмірних структур впливає ефект **квантування** енергетичного спектра електронів, а на найменших відстанях починають позначатися їх хвильові властивості. У твердому тілі довжина когерентності електронної хвилі за звичайної температури становить декілька нанометрів. Розмірний ефект виникає, якщо довжина тіла, принаймні в одному вимірі, стає порівнянною з деякою критичною величиною $l_{кр}$.

Для *класичних* розмірних ефектів $l_{кр}$ – це класична величина, наприклад дифузійна довжина, або довжина вільного пробігу електронів і т.ін. *Квантові* розмірні ефекти у нанорозмірних електронних структурах спостерігаються тоді, коли критичною довжиною $l_{кр}$ є **довжина хвилі де Бройля λ для електронів**, тобто коли розмір структури хоча б в одному вимірі має порядок λ . Таким чином, квантоворозмірні ефекти зумовлюються **хвильовою природою електронів**.

У нанорозмірних ділянках поведінка електронів визначається відбиттям електронних хвиль від меж поділу таких ділянок, а також інтерференцією електронних хвиль або проходженням хвиль крізь потенціальні бар'єри, квантуванням енергії електронів, просторово обмежених у своїх переміщеннях, проходженням електронів крізь нанометрові діелектричні прошарки, квантуванням електроопору квантових ниток (проводів) і т. ін.

Новими фундаментальними явищами, що спостерігаються у нанорозмірних структурах, є квантове обмеження, тунелювання, балістичний транспорт і квантова інтерференція. Фізична природа всіх цих ефектів описується квантовою механікою.

Квантове обмеження виникає тоді, коли рух електронів хоча б в одному напрямку стає обмеженим потенціальними бар'єрами, зумовле-

ними наноструктурою. Таке обмеження впливає на спектр дозволених станів електронів і зумовлює їх рух у наноструктурі. Цей рух змінюється як у напрямку, перпендикулярному до бар'єрів, так і в напрямках, паралельних бар'єрам. Перенесення заряду *перпендикулярно* до бар'єрів можливе, головним чином, шляхом *тунелювання*, яке забезпечує перехід носіїв заряду з однієї ділянки наноелектронного приладу до іншої. Під час руху носіїв заряду *вздовж* потенціальних бар'єрів стають можливими квантова інтерференція і *балістичний транспорт* електронів.

1.3.1. Хвильові властивості та енергетичний спектр електронів

В основу квантової механіки покладено той факт, що світло має подвійну (*корпускулярно-хвильову*) природу. Модуль імпульсу фотона $p = |p|$ можна виразити через відповідну довжину хвилі λ :

$$p = h/\lambda,$$

де $\lambda = c/\nu$; c – швидкість світла; ν – частота, яку знаходять для даного кванта світла з енергією E з формули Планка:

$$E = h\nu.$$

Стала Планка $h = 2\pi\hbar = 6,6 \cdot 10^{-27}$ ерг·с = $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Фізична розмірність h означає момент кількості руху = енергія×час = довжина×імпульс. *Дія – момент кількості руху* – фізична величина, що має розмірність добутку енергії на час (Et). Вона є однією з найважливіших динамічних характеристик руху частинок і їх систем – як у класичній, так і у квантовій механіці. Саме тому стала Планка h (або $\hbar = h/2\pi$) належить до фундаментальних фізичних констант так само, як і стала Больцмана k_B , як заряд електрона e і маса електрона m_e .

Стала Планка була прийнята фізикою в умовах відмови від класичних уявлень – разом із квантовою (хвильовою) механікою. Зазначимо, що формальний перехід від квантової механіки до класичної механіки Ньютона завжди можна зробити, якщо покласти $h = 0$. Стала Планка h

пов'язана із широким колом фізичних явищ у мікросвіті, для яких істотно квантованість величин з розмірністю дії.

У квантовій механіці формулу $p = h/\lambda$ зазвичай записують у векторній формі:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k},$$

де $|k| = 2\pi/\lambda$. Величину k , що називається **хвильовим вектором**, широко використовують у квантовій механіці. Напрямок хвильового вектора збігається з напрямком вектора імпульсу \mathbf{p} фотона, тобто хвильовий вектор напрямлений у бік поширення світлової хвилі. Модуль хвильового вектора $|k|$ називають **хвильовим числом**.

Де Бройль установив, що хвильові властивості притаманні не тільки фотонам, але й будь-яким частинкам речовини. Для наноелектроніки дуже важливо, що електрон має хвильову природу.

Довжину хвилі, яка відповідає будь-якій рухомій частинці, називають **хвилею де Бройля** й визначають за формулою:

$$\lambda = h/p = h/(mv),$$

де m – маса частинки; v – її швидкість.

Хвильові властивості мікрочастинки унеможлиблюють опис її руху одночасним заданням точних значень координат і швидкостей. Цей факт математично описується *співвідношенням невизначеностей Гейзенберга*:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2;$$

$$\Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2;$$

$$\Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2,$$

де Δp_x , Δp_y і Δp_z – невизначеність компонентів імпульсу частинки по осях x , y і z відповідно; Δx , Δy і Δz – невизначеність значень координат частинки в один і той самий момент часу.

Необхідно відзначити, що для комбінацій типу $\Delta p_x \Delta y$, $\Delta p_y \Delta x$, $\Delta p_z \Delta y$ і т. д. співвідношення невизначеностей не діє – невизначеності значень

не спряжених між собою координат і компонентів імпульсу можуть незалежно мати будь-які значення. Ця особливість співвідношення невизначеностей набуває неабиякої значущості для аналізу поведінки електронів у нанорозмірних структурах.

Співвідношення невизначеностей справедливе також для енергетичних і часових змінних:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2,$$

де ΔE – невизначеність енергії системи в квантовому стані; Δt – час перебування системи в цьому стані.

Співвідношення невизначеностей належить до фундаментальних положень фізики; воно має всебічне експериментальне підтвердження.

Довжина хвилі де Бройля λ для *електрона*, що має ефективну масу m^* і рухається в кристалі зі швидкістю v , становить:

$$\lambda = h/p = h/m^*v = h (2m^*E_k)^{-1/2},$$

де $p = m^*v$ – імпульс; E_k – кінетична енергія. Таким чином, довжина хвилі де Бройля тим більша, чим *менша ефективна маса електрона*.

У більшості *металів* ефективна маса електронів майже така сама, як і у вакуумі: $m^* \sim m_e$, тому для металів довжина хвилі де Бройля електрона мала: $\lambda \leq 1$ нм. Ця величина близька до сталої кристалічної ґратки. Тому в металах за нормальних умов (температури близько 300 К) майже неможливо спостерігати квантові нанорозмірні ефекти (але це можливо за дуже низької температури, коли довжина хвилі де Бройля стає приблизно у 10 разів більшою).

У *напівпровідниках* ефективна маса електрона менша ніж у металах. Так, за температури 4 К для кремнію $m^* = 0,2m_e$ і $\lambda \approx 500$ нм, а для арсеніду галію $m^* = 0,07m_e$ і $\lambda \approx 5000$ нм. За кімнатних температур (близько 300 К) для кремнію $m^* = 0,9m_e$ і відповідно $\lambda = 8$ нм; для арсеніду галію $m^* = 0,07m_e$ і $\lambda = 30$ нм.

Таким чином, оскільки у напівпровідниках довжина хвилі де Брой-

ля має нанорозміри, то саме в них технологічно легше створити умови для проявлення квантоворозмірних ефектів.

Енергетичний спектр електронів $E(k)$ і густина їх квантових станів $g(E)$ – найважливіші характеристики квантового об'єкта, що визначають його електронні властивості й реакцію на зовнішні впливи. Енергетичний спектр – це сукупність усіх можливих значень енергії частинки.

Енергетичний спектр характеризує залежність енергії частинки від її імпульсу $E(p)$ або, що те саме, залежність енергії від хвильового вектора $E(k)$, оскільки імпульс і хвильовий вектор зв'язані простим співвідношенням: $p = \hbar k$ (модуль хвильового вектора визначається оберненою довжиною хвилі: $k = 2\pi/\lambda$). Тому:

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Якщо енергія квантується, то енергетичний спектр називають *дискретним (квантовим)*; якщо ж енергія може набувати неперервного ряду значень, то спектр називають *суцільним (неперервним)*. Спектр вільного електрона у вакуумі – суцільний, а в кристалі – дискретний, хоч і з дуже високою густиною станів. Спектр електрона у наночастинці теж дискретний, але *густина станів розріджена*.

Густина станів $g(E)$ визначає кількість квантових станів електронів на одиницю об'єму, площі або довжини (залежно від розмірності об'єкта), віднесена до одиничного інтервалу енергій. Відповідно до цього визначення густина станів дорівнює $dn(E)$ – кількості можливих станів в інтервалі енергій від E до $E + dE$:

$$g(E) = dn(E)/dE.$$

Знання густини станів $g(E)$ і ймовірності їх заповнення електронами $w(E)$ дозволяє визначити розподіл електронів системи по квантових станах і описати електричні, оптичні та деякі інші властивості системи. Електрони характеризуються півцілим спіном. Тому ймовірність заповнення ними квантових станів визначається статистикою Фермі – Дірака, яка ґрунтується на принципі Паулі.

Порівняння впливу різної структури доцільно починати з добре дослідженої моделі – звичайного тривимірного кристала.

1.3.2. Кристал – тривимірна (3D) структура

«Нескінченний» у всіх напрямках кристал – макроскопічний об'єкт – характеризується далеким упорядкуванням атомів. З погляду нанofізики навіть кристалик, що має мікронні розміри, уже виглядає «нескінченим», оскільки у всіх напрямках його регулярна кристалічна ґратка складається з тисяч атомів, що в багато разів перевищує довжину хвилі де Бройля.

Для дослідження електронного транспорту важливим є те, що в металах і напівпровідниках кристал немовби наповнений об'ємним (тривимірним) *3D-електронним газом*, у якому електрони можуть вільно переміщуватися в будь-якому напрямку.

Енергія електрона в 3D-газі:

$$E = (m^*v)^2/2 = p^2/2m^* = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m^* = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2m^*,$$

де p і k – квазіімпульс і квазіхвильовий вектор електрона відповідно; m^* – його ефективна маса (для спрощення її вважають ізотропною).

У межах зони провідності енергія електрона може набувати майже неперервного ряду значень. Спектральна залежність $E(k)$ виглядає як квазінеперервна, оскільки рівнів енергії у зоні стільки, скільки електронів утримується в 3D кристалі (для напівпровідника $10^{14} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, для металу близько 10^{22} см^{-3}). Відповідно відстань між сусідніми рівнями енергії в зоні провідності дуже мала: вона становить близько $10^{-14} - 10^{-22} \text{ еВ}$. Порівняно з енергією теплового руху $0,026 \text{ еВ}$ за температури 300 К спектр $E(k)$ дійсно *виглядає* суцільним.

Залежність енергії від компонентів хвильового вектора k_x, k_y, k_z поблизу дна зони провідності параболічна (рис. 1.18, б).

Густину квантових станів електронів $g(E)$ показано на рис. 1.18, в; для необмеженого за розмірами (3D) кристала цей параметр також описується параболою: $g(E) \sim E^{1/2}$. Поблизу дна зони провідності (звідки починається

відлік) густина енергетичних станів електронів невелика, але вона плавно збільшується з підвищенням E , досягаючи насичення. З рис. 1.18, *в* видно, що в межах однієї зони функції $E(k)$ і $g(E)$ квазінеперервні, і тому електричні властивості $3D$ кристалів під впливом полів змінюються неперервно.

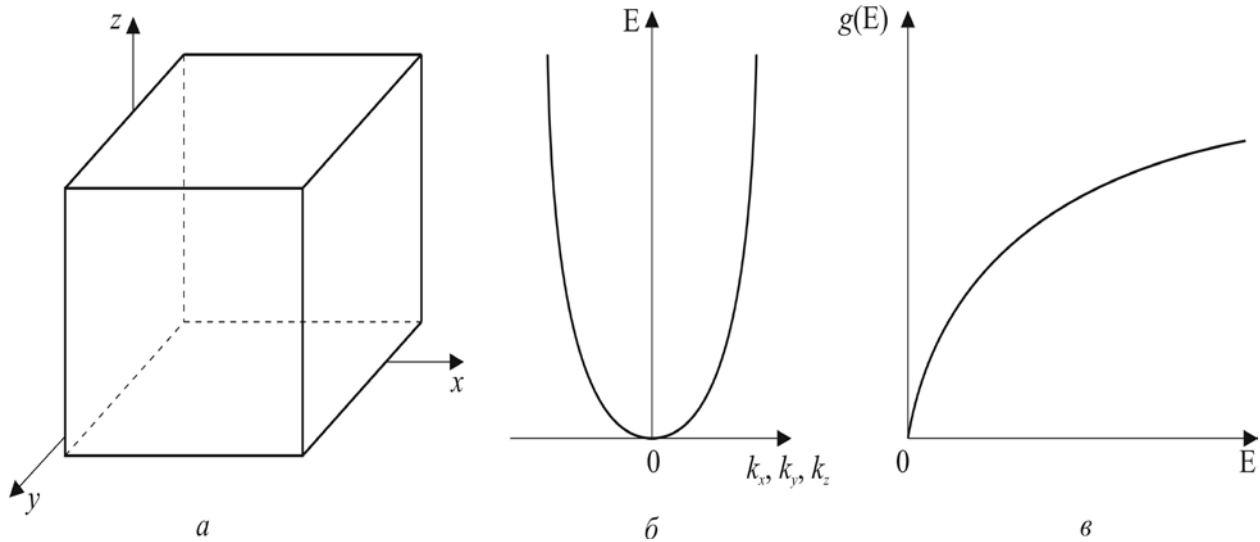


Рис. 1.18. Електронний спектр необмеженого за розмірами кристала: *а* – зразок кристала (кубічний); *б* – залежність енергії електрона від складових квазіхвильового вектора; *в* – залежність густини квантових станів ($g(E)$) від енергії електронів (E)

Тривимірний електронний газ у кристалах вивчають як у фізиці металів, так і у фізиці напівпровідників. Він зумовлює різноманітні електрофізичні властивості цих матеріалів у макроскопічному (тривимірному) стані.

1.3.3. Квантова яма – двовимірна ($2D$) наноструктура

Двовимірний ($2D$) об'єкт – це тонкий шар кристала, товщина якого d співрозмірна з довжиною хвилі де Бройля ($d \sim \lambda$). Квантову яму називають «квантовою плівкою» або «квантовим колодязем».

Систему електронів у тонкому шарі називають двовимірним (або $2D$) електронним газом. Фрагмент тонкого шару показано на рис. 1.19, *а*. Рух електронів у цьому шарі обмежується відрізком d_x у напрямку x і не обмежується у напрямках y і z .

Рухаючись у напрямку x , електрон не здатен залишити тонкий шар, оскільки його робота виходу (яка дорівнює, наприклад, в арсеніді алю-

мінію 4,5 eV) набагато більша від енергії теплового руху (близько 0,026 eV за кімнатної температури). Тому рух електрона у напрямку x доцільно розглядати як рух в одновимірній досить глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною d_x (рис. 1.19, *a*). Енергія такого руху квантується і характеризується квантовим числом $n = 1, 2, 3, \dots$.

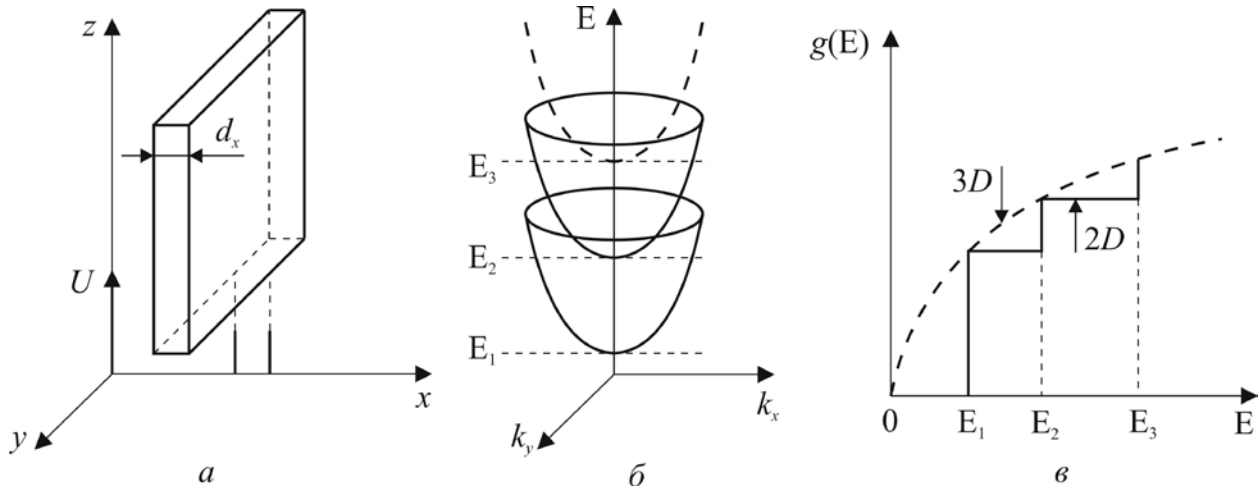


Рис. 1.19. Двовимірний (2D) наноб'єкт (тонкий шар): *a* – схематичне зображення тонкого шару, обмеженого вздовж осі x ; *б* – енергетичний спектр електронів у тонкому шарі; *в* – залежність густини станів від енергії у випадку нескінченно глибокої квантової ями

Якби яма була нескінченно глибокою, то на її ширині d_x укладалася б ціла кількість півхвиль $\lambda_n/2$, тобто $d_x = n\lambda_n/2$. Це означає, що стаціонарними були б тільки такі стани руху електрона, яким відповідала б стояча хвиля, утворена падаючою і відбитою від стінок ями хвилями де Бройля (пунктирні криві на рис. 1.19). Значення E_n називають квантоворозмірними рівнями.

Енергія рухів уздовж осей y і z не квантується і її визначають такими самими виразами, що й енергію вільної частинки або її поведінки в об'ємі кристала. Тому повну енергію електрона за умови, що ефективна маса електрона m^* однакова для рухів у всіх напрямках, можна подати у вигляді:

$$E = \hbar^2(k_y^2 + k_z^2)/2m^* + E_n = \hbar^2(k_y^2 + k_z^2)/2m^* + \hbar^2\pi^2 n^2/2m^*d_x^2,$$

де квантове число $n = 1, 2, 3, \dots$.

Отже, енергетичний спектр електрона у квантовій ямі двовимірного наноб'єкта буде дискретно-неперервним. Кожному розмірному рівню

E_n відповідає множина можливих значень енергії за рахунок вільного руху електрона вздовж осей y і z . Цю сукупність енергій E називають *двовимірною підзоною розмірного квантування*. Залежності $E(k_y, k_z)$ і $g(E)$ показано на рис. 1.19, б, в.

Графік залежності $E(k_y, k_z)$ являє собою систему параболоїдів; дно n -го параболоїда відповідає рівню $E = E_n$. Залежність $g(E)$ має східчастий характер. Кожна розмірна підзона робить у значення густини станів однаковий внесок $m^*/\pi\hbar^2$.

Строго кажучи, модель нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями справедлива тільки для руху електрона в «ізольованій» тонкій плівці за нанорозмірної товщини d . Таку окрему протяжну плоскопаралельну плівку нанометрової товщини навряд чи можна реалізувати. На практиці в нанорозмірних структурах квантові ями – це нанопрошарки, які створюються *всередині кристала* так, щоб рух носіїв заряду був обмеженим лише в одному вимірі; тому і можна вважати, що ці носії містяться в одновимірній потенціальній ямі. Як приклад можна навести електрони в нанометровому прошарку *вузькозонного* напівпровідника між двома шарами *широкозонного* напівпровідника (рис. 1.20).

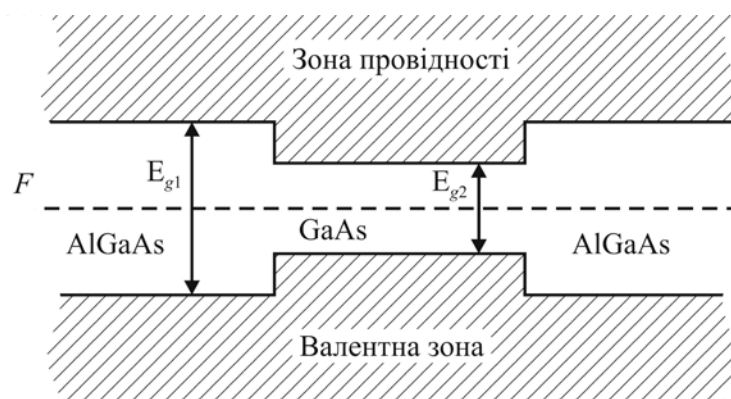


Рис. 1.20. Зонна діаграма квантової ями – тонкого прошарку порівняно вузькозонного напівпровідника GaAs між шарами широкозонного напівпровідника AlGaAs

Першою експериментально реалізованою і дослідженою квантовою ямою була нанорозмірна структура на основі гетеропереходів між шарами легованого донорами напівпровідника $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ і тонким шаром власного

арсеніду галію i -GaAs. Енергетична щілина E_{g1} (заборонена зона) твердого розчину $Al_xGa_{1-x}As$ більша, ніж заборонена зона E_{g2} арсеніду галію. Тому спорідненість до електронів у двох контактуючих напівпровідниках різна. Дно зони провідності n - $Al_xGa_{1-x}As$ і дуже близький до нього донорний рівень розміщені вище по шкалі енергій від дна зони провідності GaAs. Тому електрони з донорного рівня n - $Al_xGa_{1-x}As$ перетікають у зону провідності GaAs і на гетеропереходах з боку більш вузькозонного i -GaAs виникають $2D$ шари, збагачені електронами (так само в $Al_xGa_{1-x}As$ виникають збіднені шари).

Таким чином, на плоских поверхнях поділу з боку GaAs утворюється двовимірний ($2D$) електронний газ, оскільки електрони переходять через бар'єр і нагромаджуються у більш вузькозонному напівпровіднику.

Квантові ями (або квантові шари) – найбільш досліджені напівпровідникові наноструктури. Саме в них спостерігаються такі унікальні фізичні явища, як квантовий ефект Холла й висока рухливість електронів – балістичний транспорт носіїв заряду (див. підрозд. 1.4).

Практичними прикладами квантових ям з $2D$ -електронним газом можуть бути електропровідні канали в уніполярних транзисторах (метал–оксид–напівпровідник структури на кремнії) і вузькозонні прошарки в гетероструктурах зі сполук $A^{III}B^V$ (що необхідно для інжекційних лазерів). Системи близько розташованих рівнобіжних квантових ям, між якими можливе тунелювання електронів, складають *надґратки* – гетероструктури, виготовлені з двох або більше різних матеріалів (див. підрозд. 1.5). У цих гетероструктурах важлива роль належить перехідному шару, тобто межі поділу двох матеріалів.

Елементи, що входять до складу матеріалів, з яких формуються напівпровідникові гетероструктури (наприклад, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te), розміщені в центральній частині таблиці Д.І. Менделєєва й належать до II – VI груп. У середині розміщений *кремній*, який у технології електронних матеріалів займає таке ж важливе місце, як сталь у виробництві конструкційних матеріалів. Крім кремнію, в електроніці часто використовують напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$ і їх тверді розчини, а також

сполуки $A^{II}B^{VI}$. Зі сполук типу $A^{III}B^V$ найчастіше використовують арсенід галію GaAs, а з твердих розчинів – $Al_xGa_{1-x}As$. Використання таких твердих розчинів дозволяє створювати гетероструктури з безперервною, а не стрибкоподібною зміною відносного вмісту елементів III групи. У таких гетероструктурах ширина забороненої зони теж змінюється неперервно.

Для виготовлення гетероструктур дуже важливим є узгодження параметрів кристалічних ґраток двох контактуючих матеріалів. Якщо два матеріали, що мають різні сталі кристалічних ґраток, вирощуються один на одному, то в разі збільшення товщини шарів біля межі поділу виникають великі механічні напруження і деформації, які здатні спричинити мікротріщини в одному з шарів.

Механічні напруження і деформації виникають незалежно від того, різкий чи плавний перехід між двома шарами напівпровідників. Для зменшення деформацій сталі ґраток двох матеріалів мають розрізнятися якнайменше. Саме тому для вивчення гетероструктур найчастіше використовують тверді розчини системи AlAs–GaAs, оскільки арсенід алюмінію й арсенід галію мають майже однакові параметри ґраток. Тому GaAs у вигляді монокристалів є ідеальною підкладкою для вирощування гетероструктур. Іншою природною підкладкою є фосфід індію InP, що застосовується в комбінації з твердими розчинами GaAs–InAs, AlAs–AlSb та іншими напівпровідниками типу $A^{III}B^V$.

Прогрес у створенні тонкошарових гетероструктур був зумовлений появою практичних технологій вирощування тонких шарів методами молекулярно-променевої епітаксії, газофазної епітаксії з металоорганічних сполук і рідиннофазної епітаксії. З'явилася можливість вирощувати гетероструктури з дуже різкою межею поділу.

1.3.4. Квантова нитка – одновимірна (1D) наноструктура

Квантові нитки (або квантові дроти, або квантові шнури) являють собою такий об'єкт, у якому рух електронів обмежений у двох напрям-

ках (наприклад, уздовж осей x і z), але не обмежений уздовж однієї осі, наприклад, уздовж осі y (рис. 1.21). Відповідно розмірне квантування руху носіїв заряду відбувається у двох напрямках – x і z , але в напрямку рух електронів не квантується (залишається вільним).

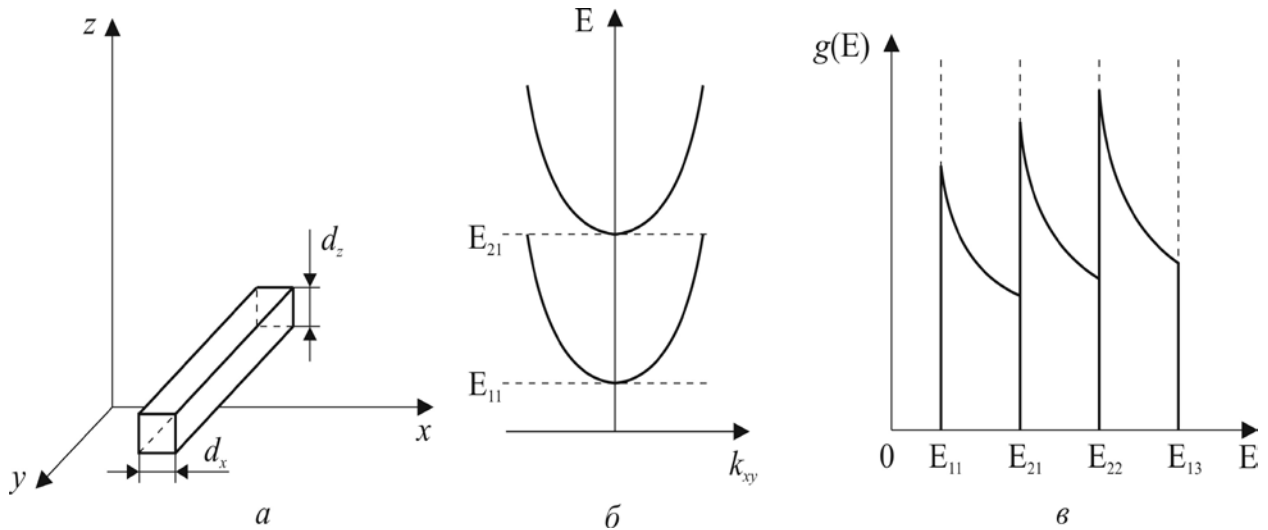


Рис 1.21. Одновимірний (1D) наноб'єкт – квантова нитка: *a* – модельне зображення; *б* – залежність енергії від значення хвильового вектора; *в* – залежність густини станів електронів від енергії

Квадратний перетин квантової нитки $d_x \times d_z$ – це лише спрощена модель для розрахунку; реальний профіль квантової нитки може бути й іншим, ніж це зображено на модельному рисунку. Важливо лише те, що потенціальна яма для вільних електронів у квантовій нитці *двовимірна*.

Енергія електрона, що пов'язана з його рухом уздовж осей x і z , має квантуватися так само, як і в одновимірних потенціальних ямах шириною d_x і d_z . Повна енергія електрона

$$E = \hbar^2 k_y^2 / 2m^* + E_{mn} = \hbar^2 k_y^2 / 2m^* + \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m^* d_x^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2 / 2m^* d_z^2,$$

де $m, n = 1, 2, 3, \dots$ і E_{mn} – енергія розмірних рівнів. Положення кожного з них залежить від двох квантових чисел m і n , а також від значень d_x, d_z , причому в лінійному напрямку протягання нитки (y) спектр є неперервним.

Зона провідності в квантовій нитці містить *одновимірні підзони* (рис. 1.21, *б*). Густина станів на одиницю довжини $g(E)$ має низку різких

піків (рис. 1.21, в), що відповідають розмірним рівням. Це означає, що *більшість* електронів у підзоні мають енергію, близьку до енергії відповідного розмірного рівня.

Виготовлення квантових ниток ґрунтується на тому, що у реалізованій системі з двовимірним електронним газом (як правило, на основі гетероструктури) тим або іншим технологічним способом обмежується рух електронів ще в одному з напрямків.

Провідність квантових ниток може мати важливі особливості. Найбільш цікава з них притаманна *коротким ниткам*, довжина яких менша від довжини вільного пробігу електронів (її визначають розсіюванням на домішках і дефектах нитки). Такі структури показано на рис. 1.22. Електрон, вилетівши з одного контакту квантової нитки, долітає до іншого контакту без зіткнень, як снаряд, випущений з гармати – балістично. За аналогією такі структури також називають *балістичними*, де майже не відбувається зіткнень електронів. Однак балістичний транспорт заряду у квантових нитках не квантується (як у разі $2D$ -електронного газу, підрозд. 1.4).

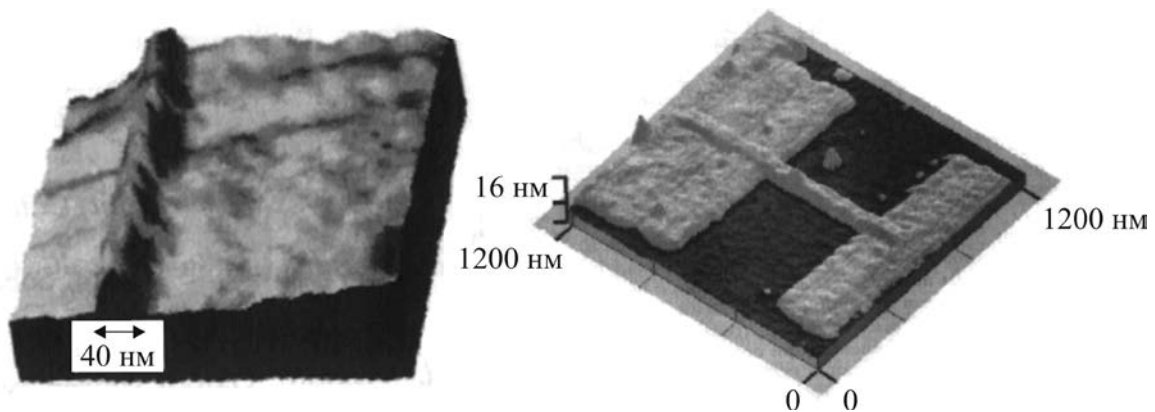


Рис. 1.22. Фотографії квантових ниток у напівпровідниках

Як показав Пайерлс, для *довгих квантових ниток* за низьких температур електропровідний (металевий) стан стає енергетично не вигідним. Тому у квазіодновимірній системі під час охолодження спонтанно відбувається фазовий перехід метал – діелектрик.

Температурну залежність електропровідності, діелектричної проникності й магнітної сприйнятливості для одного з найбільш вивчених квазіо-

дновимірних провідників – електропровідного полімеру TTF–TCNQ – показано на рис. 1.23, *a*. Органічна молекула-іон (TCNQ)⁻ має сильні акцепторні властивості й може утворювати солі, у яких полегшене електронне перенесення заряду. Серед багатьох таких солей, що мають квазіодновимірну структуру, слід відзначити електропровідну за температури 300 К сполуку TCNQ⁻ з TTF⁺, який відіграє роль катіона. Нате-пер досліджено багато кристалів-полімерів цього типу, які утворюють цілий клас квазіодновимірних «металів». Ці сполуки викликали неабиякий інтерес, оскільки в них очікувалась високотемпературна надпровідність. Однак виявилось, що під час охолодження більшість з таких одновимірних квазіметалів переходять у діелектричну фазу замість надпровідної.

Голчасті кристали типу TTF–TCNQ мають різку анізотропію електричних властивостей. В умовах високих температур (з боку металевої фази) провідність TTF–TCNQ уздовж (σ_3) і впоперек (σ_1) голчастого кристала розрізняється приблизно в 500 разів, а в точці фазового переходу відношення σ_3/σ_1 досягає 10^5 . Надмірне зростання електропровідності зі зниженням температури (перед фазовим переходом) одновимірної системи пояснюється тим, що розсіювання носіїв заряду стає переважно пружним – розсіювання на заряджених домішках, коли електрон змінює напрямок руху, але майже не втрачає енергії. Фононне розсіювання – непружне (коли електрон під час зіткнення втрачає енергію), в одновимірних системах стає малим і ще зменшується з температурою. Цим пояснюється гострий температурний максимум поздовжньої провідності σ_3 (рис. 1.23, *a*), але це зростання електропровідності різко гальмується фазовим переходом Пайєрлса. Замість зниження σ_3 у низькотемпературній (діелектричній) фазі так само різко (приблизно у тисячу разів) зростає діелектрична проникність ϵ_3 квазіодновимірної системи.

За низьких температур (з боку діелектричної фази) провідність TTF–TCNQ дуже мала, але різко зростає і стає анізотропною *діелектрична*

проникність. У діапазоні НВЧ (на частоті 100 ГГц) за температури $T = 4,2$ К, коли низькочастотні релаксаційні процеси вже не можуть робити діелектричного внеску; у TTF–TCNQ значення $\epsilon_3 = 3200$ у той час, як $\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \approx 6$. Надзвичайно високе значення ϵ_3 у TTF–TCNQ в умовах низьких температур нагадує властивості параелектриків типу зміщення. В них $\epsilon \approx 10^3 - 10^4$ зумовлено особливостями *фононного спектра*. Але у випадку TTF–TCNQ причина дуже великого значення $\epsilon \sim 10^3$ полягає в особливостях *електронного спектра*.

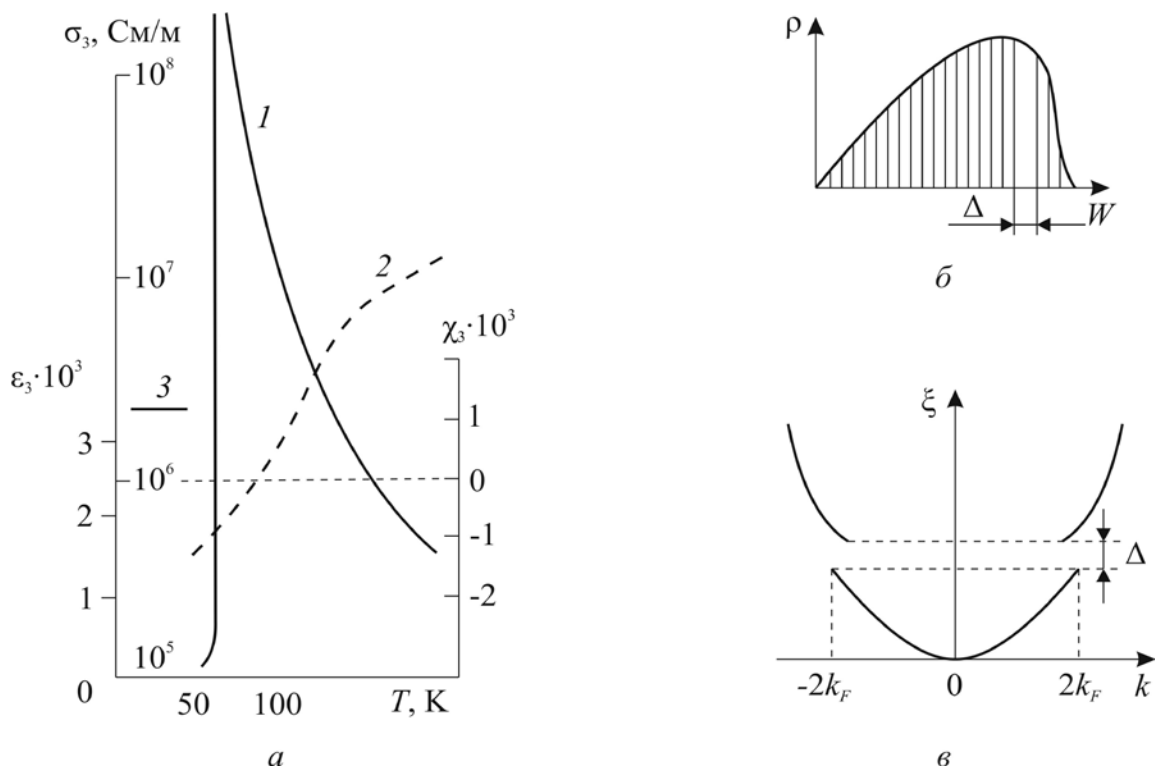


Рис. 1.23. Особливості фазового переходу кристалів TTF–TCNQ: *a* – температурний хід провідності σ_3 (1), магнітної сприйнятливості χ_3 (2) і діелектричної проникності ϵ_3 (3); *б* – поява нижче від переходу енергетичної щілини Δ в розподілі густини станів електронів ρ ; *в* – енергетична щілина в електронному спектрі квазіодновимірного кристала

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF–TCNQ мала і парамагнітна, а нижче від температури фазового переходу Пайєрлса стає діаматнітною (рис. 1.23, *a*). Отже, у цьому випадку фазовий перехід не може бути переходом моттівського типу, оскільки низькотемпературна фаза відповідає діелектрику з цілком заповненою валентною зоною.

Фононний спектр квазіодновимірних кристалів, як впливає з екс-

периментальних даних про розсіювання нейтронів, характеризується «провалом» у дисперсійній залежності $\omega(k)$ за певного значення квазіімпульсу фононів $p = \hbar k$. Цей провал – *аномалія Кона* – зумовлюється електрон-фононою взаємодією й спостерігається за значення квазіімпульсу фононів, що дорівнює подвоєному ферміївському квазіімпульсу електронів ($k = 2k_F$). В одновимірних металах поверхня Фермі складається з двох площин: $+2k_F$ та $-2k_F$. Процеси розсіювання електронів зі збереженням енергії відбуваються тільки між цими площинами і супроводжуються зміною імпульсу на $2\hbar k_F$. Саме для таких значень імпульсу максимально проявляється електрон-фононний зв'язок.

У кристалах TTF–TCNQ аномалія Кона, тобто «провал» у залежності $\omega(k)$, у міру зниження температури й наближення до фазового переходу стає гігантською. Ця аномалія в кінцевому підсумку приводить до помноження елементарної комірки за умов фазового переходу – із відщепленням оптичної гілки (або гілок). Одна з відщеплених гілок виявляється «м'якою», і саме вона зумовлює зв'язок фононного спектра з *хвилями зарядової густини*, що й спричиняє високе значення ϵ_3 за температури, нижчої від температури фазового переходу.

Зміни у фононному спектрі ілюструє рис. 1.24. У міру наближення до фазового переходу з боку металеві фази на акустичній гілці одновимірного металу поступово виникає конівська аномалія (рис. 1.24, а). Для спрощення моделі аномалію Кона показано для хвильового вектора $k = \pi/2a$ (але насправді такий збіг може бути тільки випадковим і в дійсності не спостерігається). Проміжний випадок розщеплення гілок показано на рис. 1.24, б: з акустичної гілки, що зануляється, виникають три оптичні й одна нова акустична. Після фазового переходу (рис. 1.24, в) елементарна комірка збільшується у чотири рази, а деякі з оптичних гілок (O_1 і O_2), що відщепилися, є м'якими.

У вихідній комірці одновимірного металу (рис. 1.24, а) всі вузли «нейтральні» й електронна густина розподілена рівномірно. Нижче від фазово-

го переходу атоми зміщуються: у подвоєній комірці вони групувалися б по два (рис. 1.24, б), але в розглянутому випадку вони групуються по чотири (рис. 1.24, в, що відповідає рис. 1.24, б). Це й зумовлює перерозподіл електронної густини: на ділянці «згущень» атомів ця густина підвищується й виникає негативний ефективний заряд, а на ділянці «розріджень» – позитивний заряд. Створюється *хвиля електронної густини*, довжина якої у цьому (ідеалізованому) випадку виявляється співрозмірною з параметром кристалічної ґратки (відрізняється точно в чотири рази). Однак у загальному випадку, який реалізується у всіх відомих експериментах, конівська аномалія виникає не за $k = \pi/2a$, а у довільній точці зони Бріллюена, і структура виявляється модульованою (*нерозмірною* параметру вихідної ґратки).

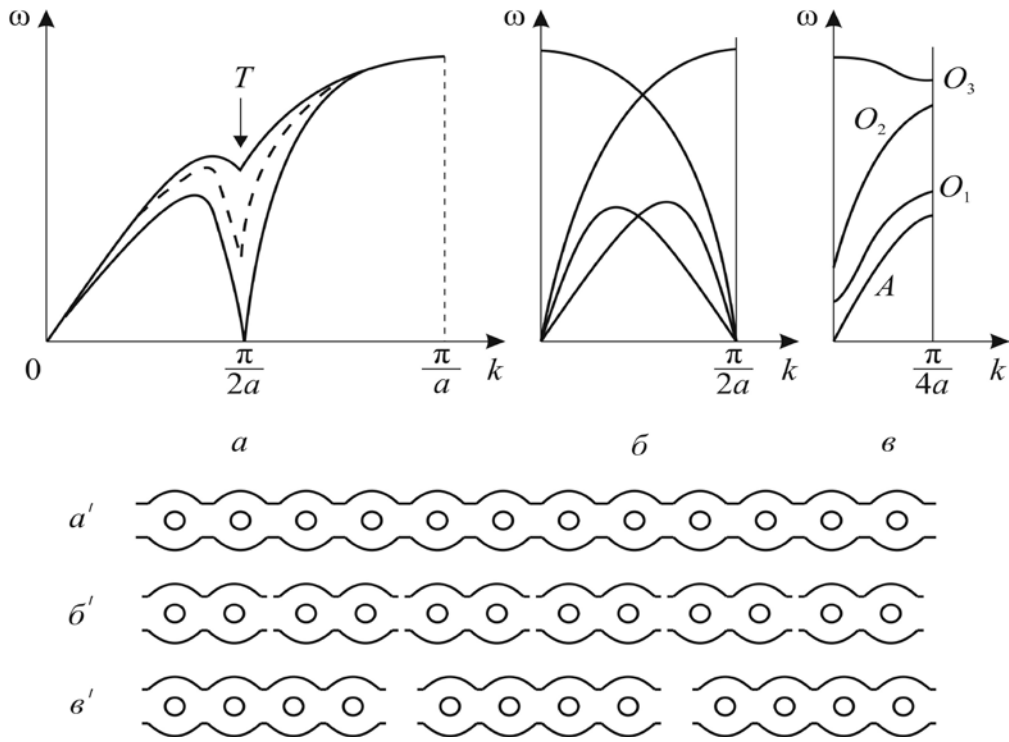


Рис. 1.24. Зміни у фононному спектрі: *a* – залежний від температури «провал» (аномалія Кона), *б* – обернення в нуль частоти моди за хвильового вектора $k = \pi/2a$; *в* – поява у новій фазі з учетверо меншою зоною Бріллюена трьох оптичних мод, включаючи дві «м'які» моди O_1 і O_2 , а також утворення в одновимірному кристалі модульованої структури (*a'*, *б'*, *в'*), яка зумовлює зв'язані електрон-фононні моди в одновимірному кристалі

Таким чином, властивості низькорозмірних систем незвичайні – і не тільки в електропровідному, але й у *діелектричному стані*.

1.3.5. Квантова точка – нульвимірна (0D) наноструктура

Є ще один важливий квантовий об'єкт – нульвимірна квантова точка, яку символічно зображено на рис. 1.25, а. Рух електронів для такого об'єкта обмежений у всіх трьох напрямках: x , y , z . Форму точки для спрощення зображено у вигляді куба об'ємом $d_x \times d_y \times d_z$.

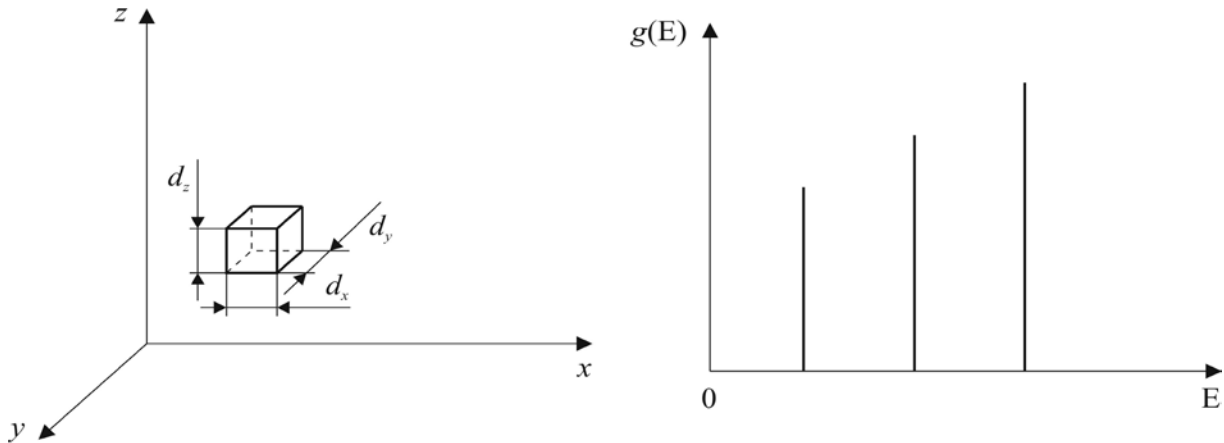


Рис. 1.25. Нульвимірний (0D) нанооб'єкт – квантова точка:

а – модельне зображення квантової точки; б – залежність густини станів від енергії

Потенціальна яма для квантової точки **тривимірна**. Енергія вільних електронів має квантуватись для рухів у всіх трьох вимірах. Енергетичний спектр електронів у квантовій точці цілком дискретний, як і в окремому атомі. Повна енергія електрона

$$E = E_{lmn} = \hbar^2 \pi^2 l^2 / 2m * d_x^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2 / 2m * d_y^2 + \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m * d_z^2,$$

де $l, m, n = 1, 2, 3, \dots$; d_x, d_y, d_z – розміри квантової точки в трьох вимірах (рис. 1.25, а).

Енергетичний спектр електронів складається з окремих розмірних рівнів E_{lmn} , що нагадує спектр ізольованого атома. Значення енергії E_{lmn} залежить від трьох квантових чисел l, m, n і розмірів d_x, d_y, d_z . Графік густини станів $g(E)$ у квантовій точці має δ -подібний вигляд: $g(E) = \infty$, якщо $E = E_{lmn}$ (E збігається з розмірним рівнем) і $g(E) = 0$, якщо $E \neq E_{lmn}$ (тобто E перебуває у проміжку між розмірними рівнями).

Графік, побудований відповідно до δ -функцій, – це ідеалізований випадок. Насправді недосконалість меж квантової точки та її структури

призводить до розмивання піків густини станів. Проте залежність $g(E)$ для квантових точок характеризується **низкою вузьких максимумів**.

Як приклад квантових точок можна навести нанокристалики одного матеріалу на поверхні наростального епітаксiального шару iншого матеріалу. Комп'ютерне моделювання квантової точки – острiвця з атомiв Ge, вирощеного на поверхні Si, а також її фактичне зображення, отримане методом сканувального електронного мiкроскопа, показано на рис. 1.26.

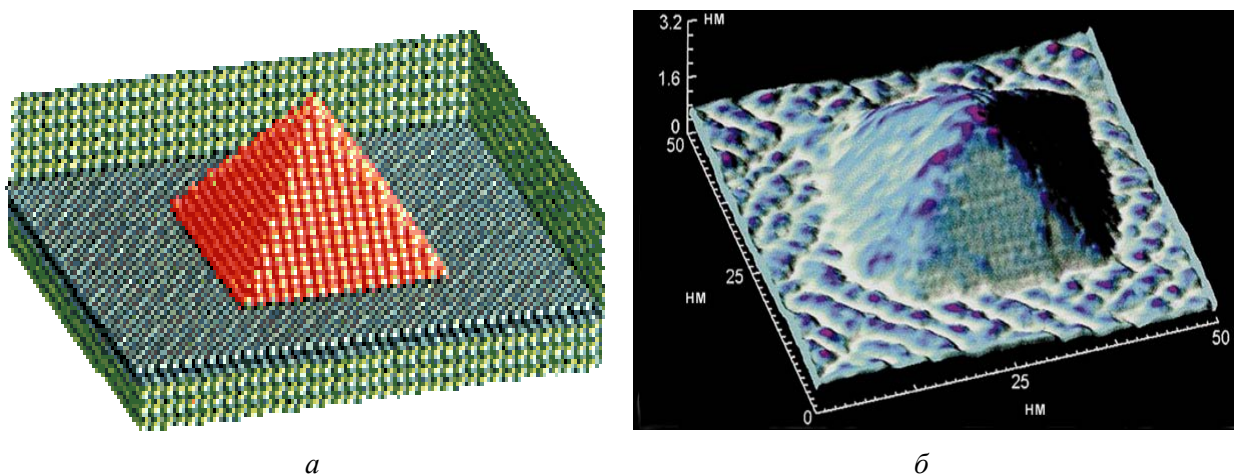


Рис. 1.26. Об'ємне зображення квантової точки – пірамідки з атомiв германію, спонтанно сформованої на кремнієвій підкладці: *a* – комп'ютерна модель; *б* – зображення зі сканувального електронного мiкроскопа

Історично першими квантовими точками були мiкрокристали *селенiду кадмію* CdSe. Електрон у такому мiкрокристалі виявляється в тривимірній *потенціальній ямі*, тому він має кілька стаціонарних рiвнiв енергії з характерною відстанню між ними (точне вираження для рiвнiв енергії залежить від форми й розміру квантової точки).

Під час переходу між енергетичними рiвнями квантової точки може випромiнюватися *фотон* (явище *люмінесценції*) аналогічно переходу електрона між рiвнями енергії атома. На відміну від дійсних атомiв, частотами переходiв квантової точки легко керувати, змінюючи розміри наночастинки. Спостереження люмінесценції кристалiв селенiду кадмію з частотою, обумовленою розміром наночастинок, стало першим спостереженням квантових точок.

Численні експерименти присвячено квантовим точкам, сформованим у двовимірному електронному газі. У двовимірному електронному газі рух електронів перпендикулярно до площини обмежений, а ділянку на площині можна виділити за допомогою металевих електродів (заслонців), що накладаються на гетероструктуру зверху. Квантові точки в двовимірному електронному газі можна з'єднати *тунельними* контактами з іншими ділянками двовимірного газу й вивчати електропровідність через квантову точку. У такій системі спостерігається явище *кулонівської блокади*.

Застосування квантових точок у приладах оптоелектроніки. Натепер створено одноелектронні транзистори на квантових точках, але найбільш широке сучасне практичне застосування квантових точок – це лазери на масивах квантових точок, створені на основі сполук $A^{III}B^V$. Експериментально підтверджені теоретично очікувані переваги таких лазерів: низький граничний струм (близько 10 А/см^2), великий коефіцієнт підсилення, температурна стабільність граничного струму.

Відомо, що лазери на квантових точках особливо важливі для телекомунікацій. Найбільше потрібен на практиці діапазон максимальної прозорості оптоволокна – довжини хвиль $1,3\text{--}1,5 \text{ мкм}$, розроблені ж лазери на квантових ямах на основі GaAs випромінюють на довжинах хвиль $0,85\text{--}0,95 \text{ мкм}$. З цієї точки зору оптимальне для оптоволокна випромінювання генерують лазери на основі складної структури InGaAsP–InP. Але й вони мають недоліки: низьку температурну стабільність і складну технологію виготовлення. Крім того, на підкладках InP не можна виготовляти вертикально випромінювальні лазери, які мають значні переваги (лазери з вертикальним резонатором виготовляють тільки на підкладках GaAs).

Саме на довжині хвилі $1,3 \text{ мкм}$ (тобто у максимумі прозорості оптоволокна) випромінюють лазери, реалізовані на квантових точках InAs у матриці GaAs. Вони переважають лазери на InP за граничним струмом, забезпечують ефективне введення випромінювання у волокно, високу температурну стабільність і дозволяють застосовувати групову техноло-

гію виготовлення. Тому вертикальний лазер на квантових точках *InAs* у матриці *GaAs* є ключовим приладом для телекомунікації.

Розробляється також вертикальний ультрафіолетовий лазер на основі широкозонного матеріалу GaN із квантовими точками InGa, який дозволить підвищити щільність оптичного запису.

Відомо, що германій і кремній є непрямозонними напівпровідниками, що обмежує їх застосування як фотоприймачів і випромінювачів. Це одна з причин того, що сучасна оптоелектроніка використовує сполуки $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$. Але в разі *переходу від об'ємного матеріалу до квантових точок* послабляються обмеження, зумовлені непрямозонністю переходів у Ge і Si. Дослідження оптичних властивостей гетероструктур Si–Ge із квантовими точками германію показали, що вони можуть успішно конкурувати з гетероструктурами на сполуках $A^{III}B^V$, які використовуються як фотоприймачі інфрачервоного випромінювання.

Особливо *перспективні гетероструктури Si–Ge* щодо їх вбудовування у кремнієві інтегральні мікроелектронні схеми. Квантові точки германію вдається зарощувати близькими за структурою шарами кремнію, на яких потім можна формувати й інші елементи мікроелектроніки. Для волоконно-оптичних ліній зв'язку важливим є створення на одному чипі всього набору компонентів, включаючи фотоприймачі. Тоді всі компоненти могли б бути інтегровані в кремнієву технологію інтегральної схеми й сформовані на кремнієвих підкладках.

1.4. Властивості напівпровідникових низькорозмірних структур

Під час руху носіїв заряду в напівпровідникових наноструктурах проявляються як хвильова природа електрона (безперервність, яка властива хвилі), так і дискретність їх заряду і спіну. Спостерігається *квантовий режим перенесення носіїв заряду*, на відміну від класичного режиму, у якому довжина вільного пробігу електронів набагато

менша від розмірів системи, і електрони розглядаються як класичні заряджені частинки.

У цьому підрозділі розглянуто основні фундаментальні фізичні явища, які визначають транспорт (перенесення) носіїв заряду в нанорозмірних структурах. Оскільки розміри наноструктур порівнянні з довжиною вільного пробігу електронів, носії заряду можуть вільно проходити крізь наноструктури без розсіювання на дефектах, домішках, фононах та ін. У таких структурах фази невзаємодійних електронних хвиль зберігаються протягом усього шляху і тому спостерігаються ефекти фазової інтерференції. Основні фізичні ефекти у низькорозмірних структурах, які можуть бути використані у наноелектроніці, показано на рис. 1.27.

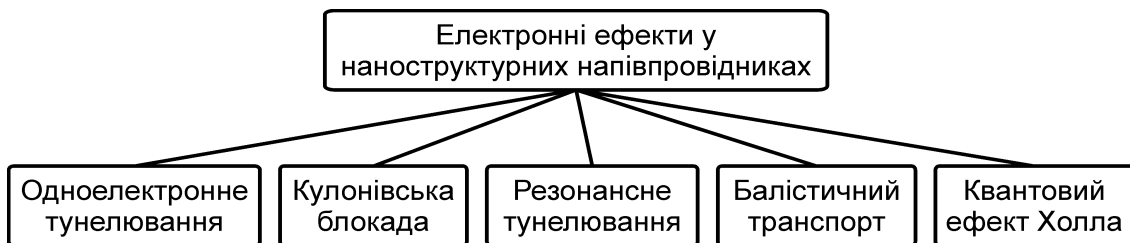


Рис. 1.27. Основні квантові ефекти у низькорозмірних структурах

1.4.1. Потенціальні ями, бар'єри і тунелювання

Для аналізу властивостей квантових систем використовують їх енергетичні моделі. Наночастинки за їх дискретним спектром можна порівняти з атомами. Енергетичний спектр найпростішого атома (атома водню) показано на рис. 1.28. Потенціальна енергія електрона в цьому атомі описується законом Кулона: $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$, де r – відстань від електрона до ядра. Точці A відповідає перша стаціонарна борівська орбіта з головним квантовим числом $n = 1$ і енергією $E_1 = -13,6$ еВ. Радіус цієї орбіти $r_1 = 0,053$ нм. У стаціонарному стані ($n = 1$) імовірність перебування електрона на цій орбіті максимальна. Інші стани (за $n = 2, 3, \dots$) з більшою енергією (E_2, E_3, \dots) є збудженими (рис. 1.28, б). Якщо електрону в основному стані E_1 надати енергію, більшу ніж 13,6 еВ, то електрон виявиться вільним.

Енергетичний підхід спирається на закон збереження енергії і тому

є універсальним. Графік (рис. 1.28, а) дає уявлення про потенціальну яму, висота стінок якої являє собою потенціальний бар'єр. Метод потенціальних кривих дозволяє за відомих значень розподілу енергії визначити динамічні параметри рухомої частинки.

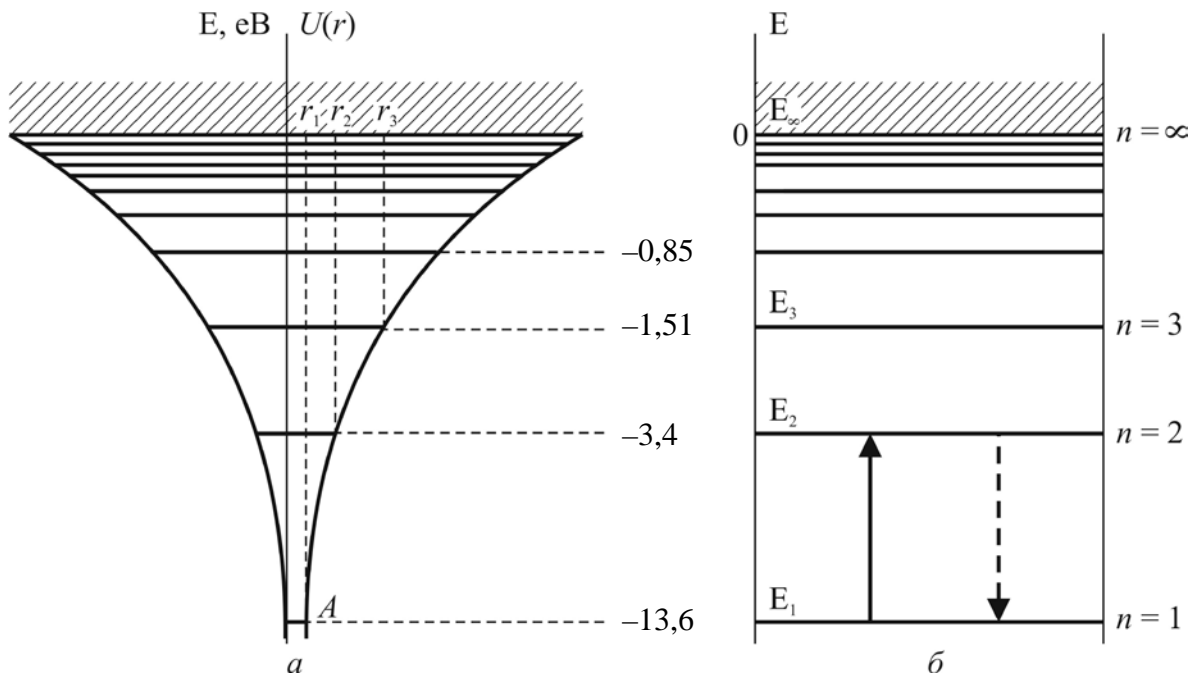


Рис. 1.28. Енергетична модель атома водню

Відповідно до класичної механіки тіло здатне перебороти потенціальний бар'єр тільки за умови, що його енергія *перевищує* потенціальну енергію на вершині бар'єра. Зовсім інакше поводить ся квантова частинка. Для неї існує відмінна від нуля імовірність проникнути за бар'єр навіть за умови, що енергія цієї частинки *менша* за висоту потенціального бар'єра. Такий квантовомеханічний ефект називають *ізоенергетичним тунелюванням*.

З погляду класичної фізики у разі тунельного ефекту порушується закон збереження енергії. Але для квантової фізики тунельний ефект можливий за умови переборювання «дефіциту» енергії частинки ΔE протягом *малого часу* $\Delta t = \hbar/(2\Delta E)$ відповідно до співвідношення невизначеностей. Тому, з погляду квантової фізики, якщо саме за такий час частинка тунелює крізь бар'єр, то закон збереження енергії *не порушується*. Річ у тім, що після тунелювання частинка *зберігає свою енергію*.

Тунельний ефект лежить в основі дії тунельного діода й широко використовується в інших приладах наноелектроніки (див. підрозд. 3).

Інша особливість поведження квантової частинки в потенціальній ямі нано- і атомарних розмірів полягає в тому, що її **енергетичний спектр є дискретним** (подібним до показаного на рис. 1.28, б). Дискретність енергетичного спектра електронів є основою функціонування багатьох наноелектронних структур. Конфігурації реальних потенціальних ям і бар'єрів у мікросвіті залежать від геометричних особливостей полів, які утворюють ці ями. Наприклад, потенціальну яму для електрона, що рухається в електричному полі ядра атома водню, було показано на рис. 1.28, а.

Поведінку мікрочастинки у потенціальній ямі можна визначити, розв'язавши рівняння Шредінгера за відповідних початкових умов. Це диференціальне рівняння; для його розв'язання необхідно знати, як залежить потенціальна енергія U мікрочастинок від координат, тобто потрібно задати функцію $U(x, y, z)$. Тут і далі будемо припускати, що ця функція не залежить від часу (оскільки мікрочастинка перебуває у стаціонарному стані).

Для з'ясування основних особливостей поведження мікрочастинки у потенціальній ямі досить розглянути **одновимірний** випадок $U(x)$ і потенціальну яму **прямокутної форми** (рис. 1.29, а). Ширину потенціальної ями позначено через l , а її глибину – через U^0 . У цій моделі ширина бар'єрів, що обмежують потенціальну яму справа й зліва, **нескінченна**. Глибина ями U^0 може змінюватися від деякого кінцевого значення до нескінченності, коли яму можна вважати необмежено глибокою.

Розв'язання рівняння Шредінгера (результат якого ілюструє графічно рис. 1.29, б) дає змогу визначити енергетичний спектр мікрочастинки, тобто повний набір значень її енергії E і хвильову функцію $|\Psi(x)|$, квадрат модуля якої $|\Psi(x)|^2$ є густиною імовірності знайти мікрочастинку у точці x .

Можна показати також, що на ширині ями l укладається **ціла кількість півхвиль** де Бройля:

$$l \approx n(\lambda/2).$$

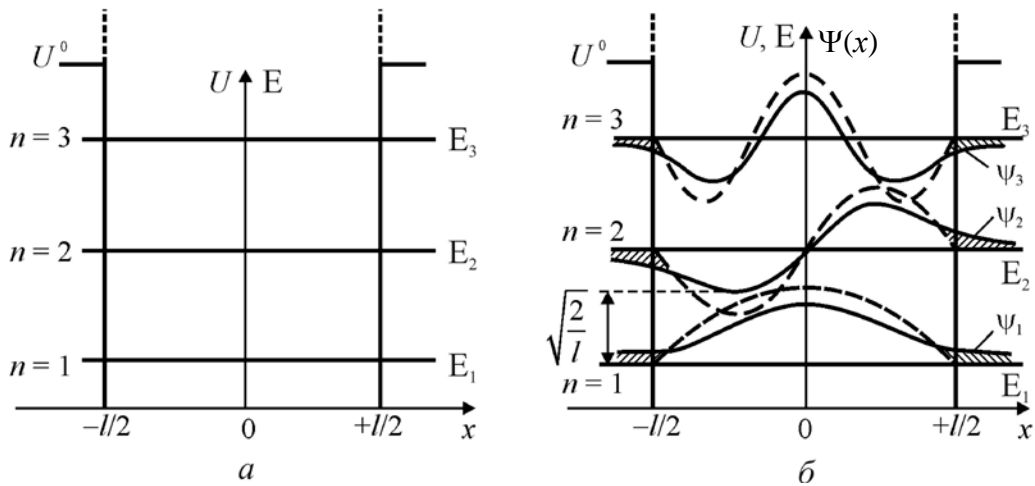


Рис. 1.29. Одновимірний потенціальній ямі: *а* – енергетичний спектр мікрочастинки в потенціальній ямі; *б* – хвильові функції $\Psi(x)$ для трьох станів ($n = 1, 2, 3$) мікрочастинки у потенціальній ямі (пунктиром показано функцію розподілу в разі нескінченно глибокої ями)

Для нескінченно глибокої ями хвильова функція виражається через тригонометричні функції: через косинуси в разі непарного n ($n = 1, 3, 5$) і через синуси в разі парного n (на рис. 1.29, б показано пунктирними кривими). З рисунка видно, що в розглянутому випадку амплітуда хвилі де Бройля у точках $x = \pm l/2$ перетворюється в нуль. Отже, коли $U^0 \rightarrow \infty$, мікрочастинка не може ні проникнути всередину бар'єра, ні вийти за межі ями. Однак якщо глибина ями **кінцева**, то амплітуда хвилі де Бройля в точках $x = \pm l/2$ не перетворюється в нуль за будь-яких n і має **продовження за межами бар'єра**. Цей важливий результат показано на рис. 1.30 суцільними кривими в заштрихованих ділянках. Тобто мікрочастинка в потенціальній **ямі кінцевої глибини** U^0 може проникати за межі бар'єра за енергій E , менших ніж U^0 , що суперечить закону збереження енергії класичної фізики й не спостерігається в макросвіті. Крім того, з рис. 1.30, на якому показано густину ймовірності за трьох різних значень n , впливає, що енергетичний спектр квантової частинки дискретний, причому її мінімальна енергія не дорівнює нулю ($E_1 > 0$). Цю енергію називають **нульовою** і зазвичай позначають як E_0 . Нульова енергія властива будь-яким квантовим системам: фізичному вакууму, кваркам в адронах, нуклонам у ядрах атомів, електронам в атомах, атомам у молекулах і кристалах.

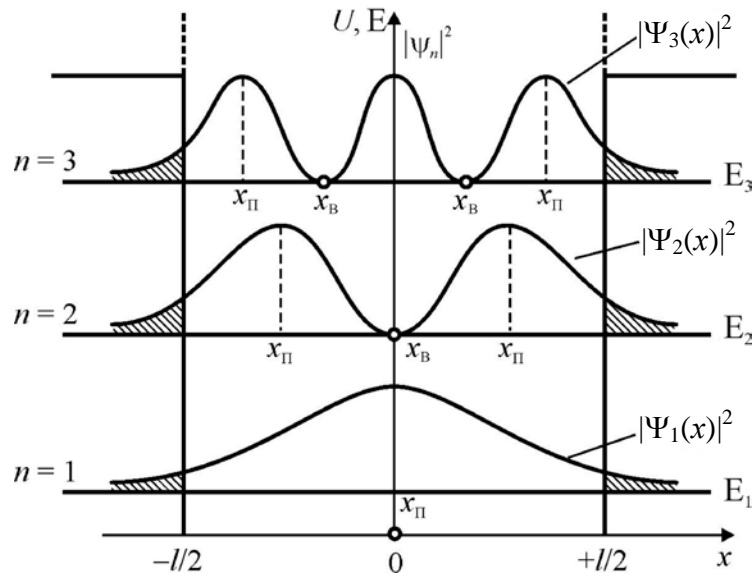


Рис. 1.30. Густина ймовірності $|\Psi(x)|^2$ знайти мікрочастинку в різних точках x потенціальної ями кінцевої глибини

Імовірності знайти мікрочастинку в різних точках усередині ями, як видно з рис. 1.30, істотно різняться. Є точки, імовірність «відвідування» яких частинкою максимальна. Їх називають *пучностями* (x_{Π}). Є і такі точки, у яких частинка не буває, це – *вузли* (x_B). Таке поведіння не властиве *макрочастинкам*.

Треба зауважити, що ймовірність проникнення мікрочастинки *за межі бар'єра* ($x = \pm l/2$) не дорівнює нулю, а лише поступово знижується зі збільшенням відстані від меж бар'єра (заштриховані ділянки на рис. 1.30). Таким чином, якщо ширина бар'єра не нескінченна, то є відмінна від нуля імовірність проникнення мікрочастинки за межі бар'єра (тунельний ефект).

Тунельний ефект, що лежить в основі дії багатьох схемних елементів наноелектроніки, зручно пояснити на прикладі, показаному на рис. 1.31.

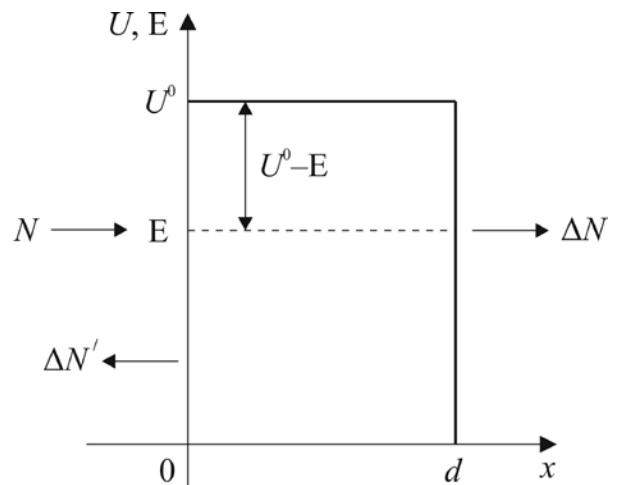


Рис. 1.31. Прямокутний потенціальний бар'єр: $\Delta N'$ – кількість невдалих спроб мікрочастинки перебороти бар'єр ($N = \Delta N + \Delta N'$); d – ширина бар'єра і U^0 – його висота; $(U^0 - E)$ – «дефіцит» енергії частинки всередині бар'єра

Якщо потенціальний бар'єр має прямокутну форму, то ймовірність проникнення мікрочастинки масою m за межі потенціального бар'єра можна виразити формулою

$$T \approx 16 \frac{E}{U^0} \left(1 - \frac{E}{U^0}\right) e^{-2L\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U^0 - E)}},$$

де T – **коефіцієнт прозорості** потенціального бар'єра (ймовірність тунелювання) – дорівнює відношенню кількості вдалих спроб частинки проникнути за бар'єр ΔN до загальної кількості таких спроб N ($T = \Delta N/N$). З наведеної формули випливає, що ймовірність тунелювання зменшується зі збільшенням маси частинки m , товщини потенціального бар'єра d і дефіциту енергії ($U^0 - E$).

1.4.2. Одноелектронне тунелювання і кулонівська блокада

Кулонівською блокадою називають таке явище, коли струм не проходить крізь тунельний перехід навіть за наявності зовнішньої електричної напруги, якщо тунелюванню електронів перешкоджає їх кулонівська взаємодія. Це фізичне явище покладено в основу досить перспективних для майбутньої електроніки **одноелектронних приладів**, які становлять особливий інтерес у зв'язку з наближенням технології до межі мініатюризації елементів класичних інтегральних мікросхем. Одноелектронні прилади забезпечують подальше підвищення швидкодії, зменшення габаритів і енергоспоживання електронної апаратури.

У **мікроелектронних** приладах логічні елементи, що спрацьовують за певної величини «зарядового пакета» з деякої кількості електронів (або дірок), можуть надто часто помилятися, якщо цей «пакет» виявиться *недостатньо великим*. Натепер у такому «пакеті» використовується понад 10^4 електронів. Але якщо кодувати логічну одиницю пакетом з десяти зарядів з порогом спрацьовування у п'ять зарядів, логічний елемент буде неправильно спрацьовувати приблизно в 3 % випадків, що неприйнятно для техніки. З цим пов'язана межа мініатюризації звичайної електроніки. Уже тепер у мікроелектронній промисловості створюються транзистори, розмір

робочих елементів яких становить 20–30 нм. Вони ще здатні працювати зі звичайними електричними сигналами, однак з подальшим зменшенням розмірів дуже швидко нарастають проблеми, про які говорилося вище.

Відповідно до закону Мура повне освоєння галузі мезоелектроніки очікується приблизно через десять років. Діапазон 30–5 нм (область мезоструктур) варто вважати перехідним від класичної твердотільної електроніки до квантової. Промисловість упритул підійшла до цієї області, але зіштовхнулася з низкою труднощів. Треба зауважити, що у структурі нанометрового розміру неможливо істотно збільшити надлишковий заряд. Наприклад, у сферичному кластері радіусом 2–3 нм можна розмістити лише кілька зайвих електронів.

Таким чином, у сучасних обчислювальних пристроях перемикання (тобто перехід між станами «0» і «1») вимагає участі 10^4 – 10^5 електронів. Розрахунки показують, що за класичною мікроелектронною технологією неможливо буде домогтися стійкого перемикання за кількості електронів близько 10^2 . Навпаки, за нанотехнологіями вже створено макети транзисторів, перемикання яких забезпечується дією лише одного електрона, а також запам'ятовувальні пристрої, у яких носієм біта інформації є один електрон.

Одноелектронними називають такі прилади, які контролюють переміщення одного електрона або малої їх кількості. У цих приладах електрони переміщуються за допомогою тунельного ефекту. Оскільки час тунелювання малий, то й гранична швидкодія таких приладів висока (до 10^{14} Гц). Робота, яка потрібна для переміщення одного електрона, мала, і тому енергоспоживання та тепловиділення таких приладів мають бути низькими (теоретично – близько 10^{-8} Вт для одного елемента).

Тунелювання у низькорозмірних структурах. Як відомо, електричний струм у провіднику зумовлюється рухом електронів відносно нерухомих іонів кристалічної ґратки. Хоча кожен електрон несе дискретний одиничний заряд e , загальний перенесений електронами заряд змінюється не

стрибкоподібно, як можна було б очікувати, а неперервно, оскільки цей заряд визначається сумою зсувів усіх електронів відносно іонів ґратки. Вільні електрони у провіднику можуть зміщуватися на будь-які малі відстані. Тому сумарний заряд, який переносять електрони, в об'ємному провіднику (або напівпровіднику) змінюється монотонно – дискретність у перенесенні заряду спостерігати неможливо.

У низькорозмірних структурах *дискретність транспорту заряду* є типовою властивістю; більш того, саме ця дискретність і може бути фізичною основою дії деяких наноелектронних приладів.

Тунелювання електрона крізь потенціальний бар'єр – це прояв його хвильових властивостей. У низькорозмірних структурах це явище набуває специфічних особливостей, зумовлених не тільки дискретністю руху заряду, який переносить електрон, але й додатковим квантуванням енергетичних станів у таких структурах. Найбільш характерно ці особливості виявляються в одноелектронному тунелюванні й у резонансному тунелюванні.

Одноелектронне тунелювання. Спочатку треба уявити просту наноструктуру, що складається з двох провідних контактів, розділених тонким діелектриком. У такій структурі електричний заряд переноситься комбіновано – безперервно у провіднику й дискретно через діелектрик.

Будемо вважати, що межа поділу між провідником і діелектриком електронейтральна. У разі прикладення до контактів електричного потенціалу починається безперервне змінювання заряду в провіднику, що зумовлює нагромадження зарядів *на межі провідник–діелектрик*. Цей заряд формується внаслідок невеликих безперервних зсувів електронів (відносно своїх рівноважних положень) у примежовій ділянці провідника.

Нагромадження заряду продовжується доти, доки його величина не виявиться достатньою для відриву й тунелювання крізь діелектрик *одного* електрона. Після акту тунелювання система повертається до первісного стану, і в разі збереження зовнішньої (прикладеної) напруги все повторюється знову.

Під час тунелювання у прямому напрямку електрон здобуває мож-

ливість тунелювати через діелектрик тоді, коли нагромаджений заряд стає більшим ніж $+e/2$, оскільки тільки за цих умов зменшується електростатична енергія системи (під час тунелювання у зворотному напрямку заряд має бути меншим за $-e/2$). У середині інтервалу $+e/2$ і $-e/2$ тунелювання неможливе через кулонівську взаємодію електрона з іншими рухливими й нерухливими зарядами в провіднику (*кулонівська блокада*).

Структуру з одним тунельним бар'єром можна подати у вигляді еквівалентної схеми, показаної на рис. 1.32, а. Її основними елементами є ємність утвореного діелектриком конденсатора C_t і тунельний опір R_t , що характеризує тунельний перехід без зарядових ефектів. Ємність C_e є еквівалентною для електродів та джерела напруги V і враховує зміну заряду в них під час протікання електричного струму.

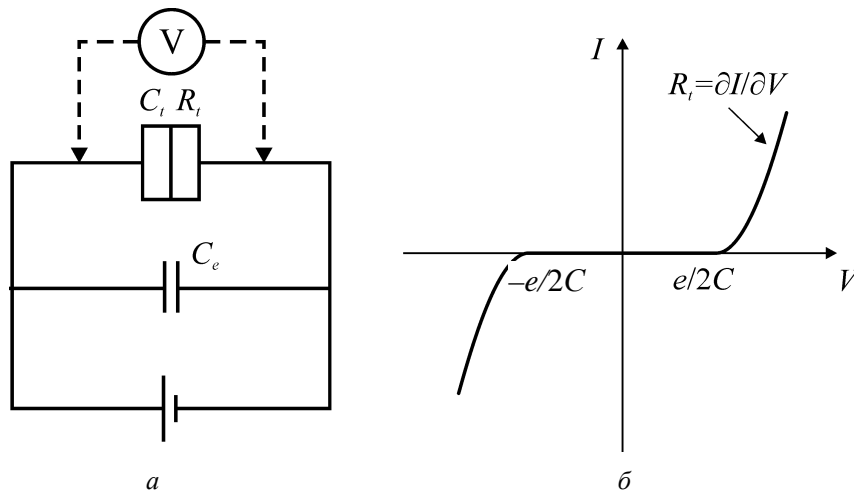


Рис. 1.32. Однобар'єрна структура: а – еквівалентна схема; б – вольт-амперна характеристика

Зміна електростатичної енергії під час тунелювання одного електрона дорівнює різниці між енергією, запасеною у конденсаторі, і роботою, яка виконується джерелом живлення:

$$\Delta E = e^2/(2C) - eV,$$

де $C = C_t + C_e$. Тунелювання енергетично вигідне тільки тоді, коли $\Delta E < 0$. У такому разі гранична напруга як для прямого, так і зворотного зміщення буде становити: $|V_t| = e/(2C)$.

Це значення енергії називають *кулонівським зазором*.

Вольт-амперну характеристику однобар'єрної структури показано на рис. 1.32, б. Електричний струм у такій структурі з'являється тільки за напруги електричного зсуву, більшої за граничну напругу. Між значеннями напруги $\pm e/(2C)$ структура є закритою – струм не протікає. На відкритій ділянці вольт-амперної характеристики струм визначається значенням тунельного опору R_t .

Експериментальне спостереження розглянутих закономірностей можливе тільки за умови малої величини енергії теплових флуктуацій порівняно з енергією перезарядження конденсатора одним електроном. Це потребує виконання умови $kT \ll e^2/(2C)$. Відповідно до неї за температури рідинного гелію (4 К) значення ємності тунельного бар'єра має бути меншим за 10^{-16} Ф, що досягається тільки у нанорозмірних структурах, серед яких найбільше підходять квантові точки. Крім цього, для прояву ефектів, зумовлених одноелектронним тунелюванням в умовах кулонівської блокади, необхідно, щоб тунельний опір структури задовольняв умову $R_t > h/e^2$. Виконання цієї умови потрібне для перевищення рівня квантових флуктуацій кількості електронів у квантовій точці, через яку відбувається одноелектронне тунелювання. Тобто флуктуації мають бути надто малими, щоб змінити заряд для його стійкої локалізації у квантовій точці.

Двобар'єрна структура. Дві топологічно з'єднані та послідовно підключені тунельні структури і їх еквівалентну схему показано на рис. 1.33. Такою структурою можуть бути металеві електроди з металевим або напівпровідниковим острівцем О. Цей острівець за своїми розмірами й властивостями зазвичай відповідає квантовій точці, у якій локалізовано певну кількість електронів. Він має ємнісні зв'язки і з правим, і з лівим електродами, і ці зв'язки характеризуються відповідно ємностями C_L і C_R . Сам же острівець має ємність C , що дорівнює сумі C_L і C_R .

Як і у випадку однобар'єрної структури, для двобар'єрної структури також існує певний діапазон значень напруги, у якому не буде протікати електричний струм внаслідок кулонівської блокади перенесення електронів.

Однак симетрія вольт-амперної характеристики, типова для одnobар'єрної структури, буде порушена додатковими обмеженнями на перенесення електронів, пов'язаними з дозволеними електронними станами в острівці.

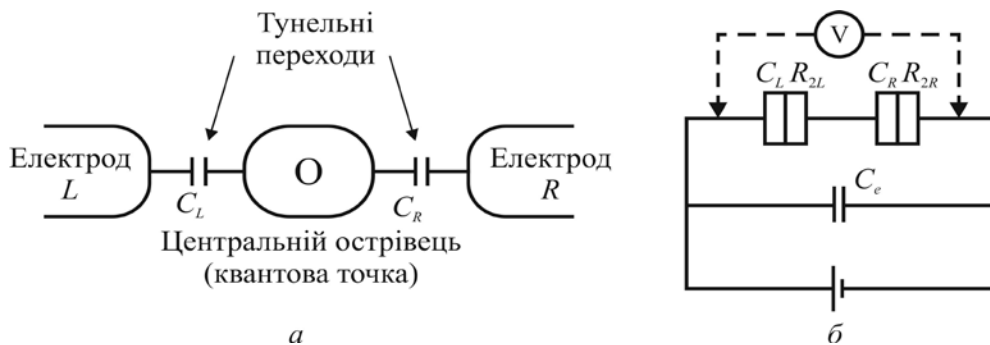


Рис. 1.33. Топологічно з'єднані через квантову точку тунельні структури:
а – модель структури; б – еквівалентна схема

На вольт-амперній характеристиці двобар'єрної структури є діапазон напруги, у якому електричний струм у структурі не може протікати. Це залежить від електронних властивостей центрального острівця. Такий ефект можна пояснити в термінах енергії Фермі острівця і електродів. За малих розмірів острівця його енергія Фермі відрізняється від цього параметра в електродах. Це приводить до різниці потенціалів $\Delta V_0 e$; причина якої полягає у тому, що перерозподіл заряду в острівці може відповідати тільки потенціалу, кратному e/C . У макроскопічному зразку ємність C була б досить великою, тому параметр e/C став би надто малим, і збіг енергій Фермі в електродах і квантовій точці в умовах проходження через перехід став би майже точним.

У нанорозмірних структурах рівновага приводить до того, що рівні Фермі розміщуються так близько, наскільки це можливо, але ΔV_0 залишається усе ще великою в діапазоні $\Delta V_0 < e/(2C)$. Ця неузгодженість енергій Фермі і призводить до асиметрії вольт-амперних характеристик.

Дискретність енергетичних станів електронів в острівці визначається тим, що його заряд може змінюватися тільки дискретно з надходженням або відходом одного електрона. Значення цієї енергетичної дискретності становить $e^2/(2C)$. У сусідніх макроскопічних ділянках за межами бар'єра енергетичні стани електронів квазінеперервні. За температури

близько 0 К ці стани заповнені аж до рівня Фермі E_F . Це зумовлює енергетичну різницю $e/\Delta V_0$ між рівнем, з якого електрон інjektується, і найближчим рівнем, який електрон може зайняти в островці.

Електрон, що надійшов на острівця з лівого електрода, індукує поляризаційний заряд на правому бар'єрі, який дорівнює eC_R/C . Щоб його перевищити і перебороти кулонівську блокаду, прикладена зовнішня напруга має задовольняти умову

$$V > C(e/2C + \Delta V_0)/C_R.$$

Це призводить до несиметричного характеру вольт-амперної характеристики двобар'єрної структури (рис. 1.34, б). Очевидно, якщо $\Delta V_0 = 0$, то вольт-амперна характеристика буде симетричною – типовою для одnobар'єрної структури.

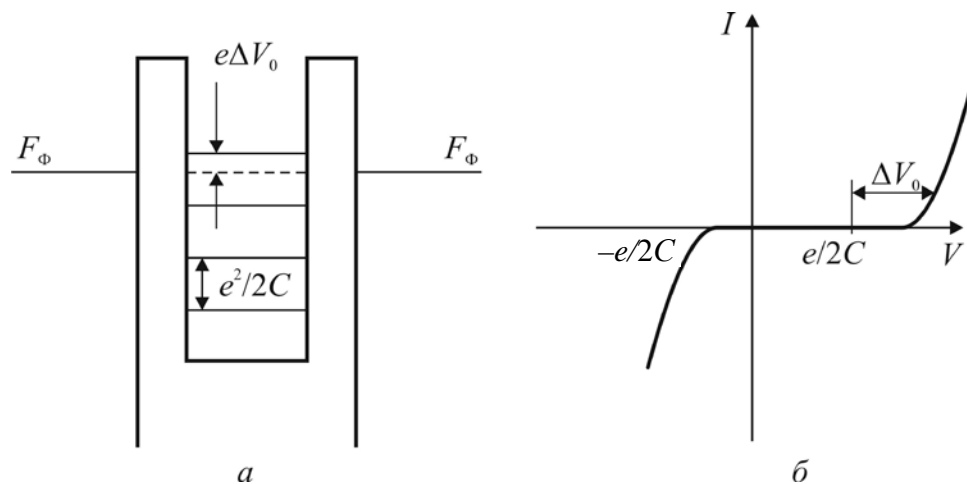


Рис. 1.34. Двобар'єрна структура: а – зонна діаграма; б – вольт-амперна характеристика

Розглянутий випадок припускає ідентичність характеристик двох з'єднаних тунельних бар'єрів. Коли ж один з бар'єрів має більш високу прозорість, то вольт-амперна характеристика набуває специфічного східчастого вигляду (рис. 1.35).

Таку характеристику називають **кулонівськими сходинами**. Вона є наслідком різниці швидкостей тунелювання крізь перший і другий бар'єри. Електрод бар'єра більшої прозорості називають *витоком*, а меншої – *стоком* (за аналогією з польовим транзистором).

У разі такої напруги між витоком і стоком, яка перевищує поріг кулонівської блокади, електрон тунелює в острівець між електродами. Там він затримується на досить тривалий час, перш ніж відбудеться його тунелювання до стоку. Тунелювання з острівця до стоку *через меншу прозорість* бар'єра відбувається з меншою імовірністю і відповідно обмежує перенесення електронів через острівець. Заряд, нагромаджений на межі стокового бар'єра, стає більшим від заряду на витоковому бар'єрі, унаслідок чого підвищення напруги на зовнішніх контактах компенсується, головним чином, спаданням напруги на стоковому бар'єрі. Падіння напруги на витоковому бар'єрі залишається майже незмінним, а оскільки саме її значення визначає швидкість інжекції електронів в острівець, то загальний струм також залишається незмінним. Так формується перша після кулонівського зазору сходинка, на якій струм, що протікає через структуру, не залежить від прикладеної напруги.

Наступні сходинки з'являються з періодичністю, що відповідає можливості збільшувати заряд острівця через збільшення кількості електронів на острівці у міру підвищення напруги в зовнішньому колі. Таким чином, положисті ділянки на вольт-амперній характеристиці відповідають різним зарядовим станам острівця.

Двобар'єрні структури становлять практичний інтерес для створення перемикальних і підсилювальних приладів завдяки можливості керувати їх електричними характеристиками шляхом відповідного впливу на електронні стани в електродах і острівці. Таке керування досягається використанням різних матеріалів для острівця і електродів або локалізованих зарядів, убудованих у бар'єрний діелектрик. Однак найбільш

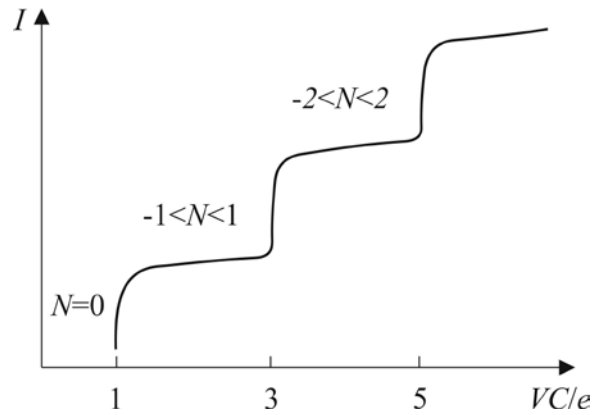


Рис. 1.35. Вольт-амперна характеристика двобар'єрної одноелектронної структури, один з бар'єрів якої має більшу прозорість

ефективним з погляду практичного приладового застосування є оперативне керування вольт-амперною характеристикою структури за допомогою електричного потенціалу, що подається через третій електрод на острівцець. У цьому випадку він відіграє роль заслона польового транзистора. На цьому принципі конструюються одноелектронні транзистори (їх детально розглянуто в розділі 3).

Тунельний МДМ перехід (метал–діелектрик–метал) з кулонівської блокадою. Цю модель покладено в основу принципу дії одноелектронного транзистора.

Нехай спочатку система з двох металевих провідників та діелектрика між ними не заряджена. Цю систему можна розглядати як конденсатор з деякою ємністю C . Якщо перенести електрон із зарядом e^- з пластини М1 на пластину М2, то конденсатор виявиться зарядженим. Перенесення заряду потребує енергії ΔE , оскільки воно відбувається проти сил взаємодії з позитивним зарядом, що виникає на пластині М1 (рис. 1.36, а). Ця енергія дорівнює енергії зарядженого конденсатора: $\Delta E = e^2/(2C)$. Величина ΔE являє собою *енергію одноелектронного зарядження*.

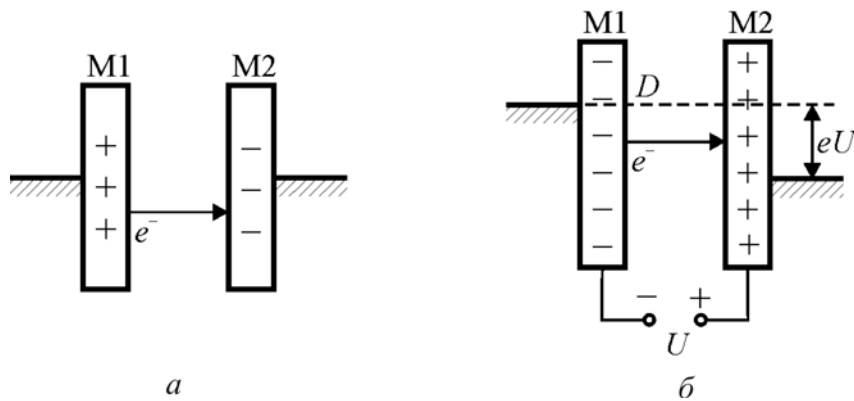


Рис. 1.36. Схема, що пояснює механізм кулонівської блокади у разі тунелювання електрона

Якщо прикласти до пластин напругу U (як це показано на рис. 1.36, б) і поступово збільшувати її, то на пластинах почнуть нагромаджуватись заряди. До деякого значення $U = U_k$ тунельний струм через перехід не протікає, оскільки робота джерела напруги з переміщення електрона із пластини М1 на пластину М2 залишається меншою від ро-

боти проти кулонівських сил відштовхування. Тобто протіканню тунельного струму перешкоджає кулонівська блокада.

Блокада буде «прорвана», коли напруга U досягне U_k , що зумовлено співвідношенням $eU_k = e^2/(2C)$. Звідси випливає, що $U_k = e/(2C)$. Напругу U_k називають **напругою кулонівської блокади**. Після «прориву» блокади тунелює один електрон, потім знову нагромаджується заряд на пластинах і т. д. Електрони тунелюють через перехід **по одному**. Спостереження ефекту кулонівської блокади можливе в умовах, коли енергія теплового руху електронів недостатня для подолання блокади, тобто $\Delta E \gg k_B T$. Інакше кажучи, умовою подолання блокади є нерівність $C \ll e^2/(2k_B T)$.

Підставивши в цю нерівність значення e і k_B , отримуємо, що для спостереження ефекту кулонівської блокади за температури 1 К необхідна ємність $C < 9 \cdot 10^{-16}$ Ф, а за температури 300 К – ємність $C < 9 \cdot 10^{-18}$ Ф. Це означає, що блокаду можна спостерігати або за температур нижчих від гелієвих, або за дуже малих ємностей. У звичайних умовах енергія ΔE дуже мала, оскільки ємність C надто велика. Якщо температура $T = 300$ К, то пристрій, зображений на рис. 1.36, б, повинен для виявлення кулонівської блокади мати пластини M1 і M2 розміром декілька нанометрів за товщини діелектрика (D) близько 10 нм.

Ще одна умова спостереження кулонівської блокади: енергія одноелектронного заряду ΔE має перевищувати квантові флуктуації енергії $\Delta E' = h/\tau$, де $\tau = (R_T C)^{-1/2}$ – час зарядження конденсатора, а R_T – опір тунельного переходу: $\Delta E > \Delta E'$.

У структурах із **двома тунельними переходами** кулонівська блокада має особливості (у приладових структурах одноелектроніки використовують саме два тунельні переходи, щоб послабити шунтувальну дію провідників).

Конденсатор із двома тунельними переходами показано на рис. 1.37, а. Металева гранула – квантова точка, острівець – поміщена в діелектричне середовище (заштриховане) між двома з'єднаними металевими пластинами. Острівець і пластини утворюють дві обкладки складно-

го конденсатора ємністю C . Так само, як і в попередньому випадку, перенесення електрона з пластин на острівцець (або навпаки) потребує енергії.

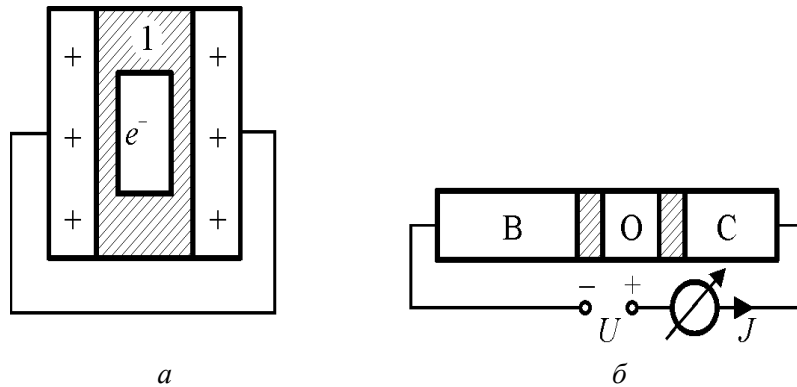


Рис. 1.37. Структура, що включає два електроди і розміщений між ними в діелектричному середовищі наноострівцець без (а) і за (б) різниці потенціалів між електродами

Схему спостереження кулонівської блокади показано на рис. 1.37, б. Металеві пластини В і С позначають «витік» і «стік»; О – металевий острівцець (квантова точка); заштриховані тунельні бар’єри – діелектрик.

Енергетичні діаграми, що пояснюють ефект кулонівської блокади, зображено на рис. 1.38.

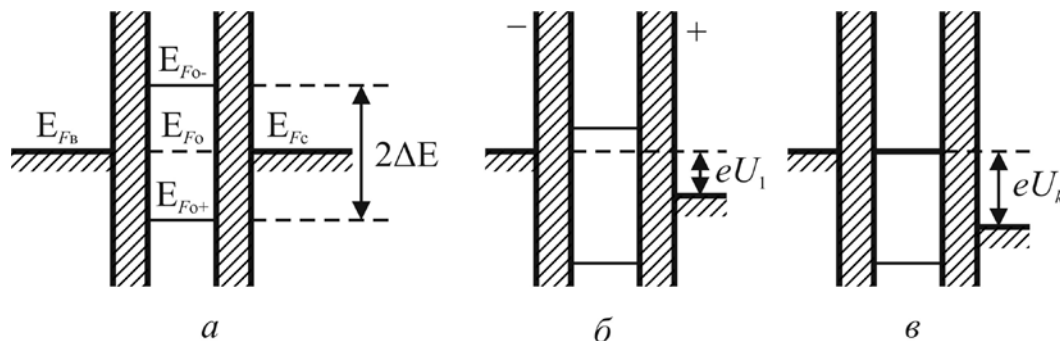


Рис. 1.38. Енергетичні діаграми, що пояснюють принцип роботи елемента на основі ефекту кулонівської блокади

У стані рівноваги (напруга $U = 0$) рівні Фермі витоку, острівця і стоку (E_{F_B} , E_{F_O} , E_{F_C} відповідно) розміщено на одній висоті; струму в структурі немає (рис. 1.38, а). Символами $E_{F_{O+}}$ і $E_{F_{O-}}$ позначено рівні Фермі острівця у разі видалення з нього електрона і додавання електрона відповідно; за цих умов $E_{F_{O+}} - E_{F_{O-}} = 2\Delta E = e^2/C$.

Випадок, коли між витіком і стоком прикладено *невелику* напругу U_1 ,

що не може зумовити тунелювання (струм у колі дорівнює нулю), ілюструє рис. 1.38, б. Електрони починають тунелювати із витоку на острівцець, а потім з острівця на стік за деякого *критичного значення напруги* U_k (рис. 1.38, в). За цих умов у колі виникає струм I , що зростає зі збільшенням U .

Вольт-амперну характеристику структури показано на рис. 1.39, а. Прикладена напруга становить одиниці мілівольтів, одноелектронний тунельний струм – десятки наноамперів.

Коли напруга U досягає рівня, показаного на рис. 1.38, в, то електрони тунелюють і проходять через острівцець по одному. Поки на острівці є один додатковий електрон, інший не може туди проникнути через кулонівське відштовхування.

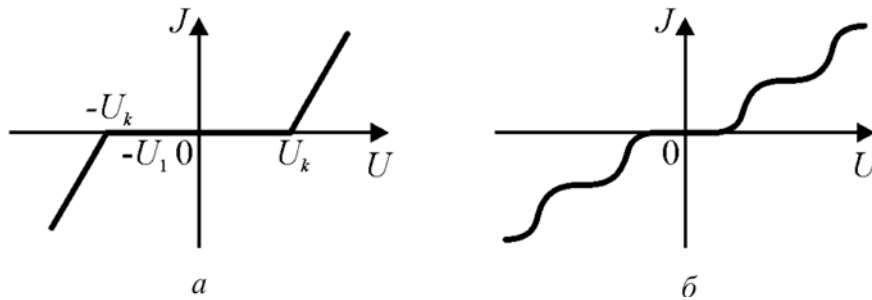


Рис.1.39. Вольт-амперні характеристики елемента, що працює на основі ефекту кулонівської блокади

Якщо у разі збільшення U між $E_{FВ}$ і $E_{FС}$ виявиться кілька зарядових станів острівця, то можливі мультиелектронні переходи. Але якщо один з бар'єрів буде мати велику товщину, то електрони знову будуть проходити через острівцець по одному. Якщо один з бар'єрів значно товщий за інший, то вольт-амперна характеристика структури має вигляд, показаний на рис. 1.39, б (*кулонівські сходи*).

Отже, кулонівська блокада – це блокування проходження електронів через квантову точку, поміщену між двома тунельними контактами. Блокада зумовлюється відштовхуванням електронів у контактах від електрона в точці, а також додатковим кулонівським потенціальним бар'єром, який створює електрон, що помістився на точці. Експериментально кулонівська блокада виявляється як пікова залежність провід-

ності квантової точки від її потенціалу, тобто від напруги на додатковому *електроді* (заслоні). За певного підбору напруги на заслоні потенціальний бар'єр для переходу електрона з контакту в точку зникає. Це і спостерігається як пік у провідності точки. Через кінцеву температуру квантової точки рівні Фермі в контактах злегка розмиті, це робить ширину піків кулонівської блокади кінцевою. Зазвичай, ширина піка в одиницях e має порядок температури точки в одиницях $k_B T$.

1.4.3. Резонансне тунелювання

Звичайний *тунельний ефект* – це проходження мікрочастинок крізь потенціальний бар'єр, висота якого U^0 більша від енергії рухомої частинки. Зауважимо, що не завжди частинка з такою енергією перейде крізь бар'єр. Імовірність її проходження крізь бар'єр називають *коефіцієнтом прозорості*.

Значення коефіцієнта прозорості тим більше, чим менші ширина бар'єра d і різниця між його висотою U^0 і енергією частини E , тобто чим менший «дефіцит» енергії частинки всередині бар'єра ($U^0 - E$). У нанорозмірній структурі цей ефект зможе проявитися, наприклад, у проходженні електронів крізь тонкі прошарки діелектрика.

Час тунелювання дуже малий: $\hbar/(U^0 - E) \approx 10^{-14}$ с, що можна оцінити за співвідношенням невизначеностей: $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$. Тунельний ефект має помітну ймовірність, якщо ширина бар'єра d порівнянна з довжиною хвилі де Бройля електрона. Він визначає межі функціонування елементів інтегральних мікросхем, побудованих на основі традиційних принципів. Але якщо покласти тунельний ефект в основу принципу дії приладу, то це може підвищити його швидкодію до сотень терагерців.

Тунелювання електронів у низькорозмірній структурі визначається не тільки характеристиками її потенціальних бар'єрів, але і дозволеніми енергетичними станами для електронів усередині самої структури. У разі збігу рівня Фермі на інжектуючому електроді та на дискретному

рівні нанорозмірної структури (обмеженої двома потенціальними бар'єрами) тунельний струм, що протікає через неї, різко зростає. Саме це явище називають *резонансним тунелюванням*. Воно приводить до появи ділянки з від'ємним диференціальним опором на вольт-амперній характеристиці структури. Ця особливість досить важлива для створення твердотільних надвисокочастотних генераторів.

Типовими структурами для спостереження цього ефекту є квантові ями (квантові плівки). Енергетичну діаграму такої структури і її вольт-амперну характеристику показано на рис. 1.40.

Зазвичай двобар'єрні резонансно-тунельні структури виготовляють на основі надгратки GaAs–AlGaAs. Як вузькозонний матеріал електродів і для самої ями використовується GaAs, а бар'єри формуються з широкозонної потрійної сполуки GaAlAs. Для реалізації резонансно-тунельних структур використовуються також комбінації напівпровідник–діелектрик, наприклад Si–CaF₂, Si–SiO₂.

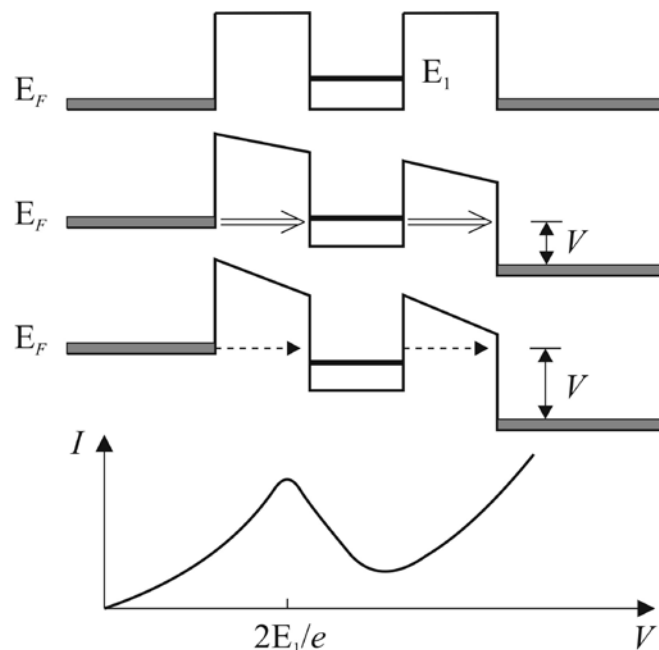


Рис. 1.40. Енергетична діаграма і вольт-амперна характеристика двобар'єрної структури з квантовою ямою

Квантове обмеження зумовлює квантування енергетичних рівнів у ямі. У двовимірній структурі – квантовій плівці – утворюється підзона з

енергією, що відповідає E_1 (рис. 1.40). Без прикладення зовнішньої напруги рівень E_1 розміщується вище від рівня Фермі (E_F) у відділених бар'єрами електродах. Електрод, з якого здійснюється інжекція електронів, називають емітером, а електрод, що збирає електрони, – колектором.

Якщо до структури прикласти невелику зовнішню напругу V , тоді основне спадання напруги припадає на ділянки бар'єрів, оскільки їх електричний опір багато більший від опору ями. У них відбувається найбільше скривлення енергетичних рівнів, однак електричний струм через структуру залишається малим. Тільки зі збільшенням прикладеної напруги рівень E_1 у квантовій ямі знижується нижче за E_F , забезпечуючи появу тунельного струму через емітерний бар'єр.

Тунелювання електронів з ями у колектор не спричиняє обмежень, оскільки воно відбувається з вищого енергетичного рівня на нижчий. Значення тунельного струму стає максимальним у разі збігу рівня Фермі в емітері й енергетичного рівня E_1 ями. Тоді електрони тунелюють у яму, *зберігаючи свою енергію й імпульс*, завдяки чому вони там не затримуються і швидко переносяться у колектор. Відбувається **резонансне проходження** електронів через квантову яму, умовою якого є співвідношення $V = 2E_1/e$ (якщо емітерний і колекторний бар'єри симетричні).

У разі подальшого зниження рівня E_1 електрони вже не можуть тунелювати зі збереженням енергії і моменту. Вони затримуються в ямі. Тому струм через структуру зменшується, створюючи ділянку з *від'ємним диференціальним опором* на вольт-амперній характеристиці. Подальше збільшення напруги приводить до зростання термічно активованої надбар'єрної емісії електронів та відповідного зростання струму через структуру.

Важливі для електроніки властивості має **резонансний тунельний ефект**. Він виявляється у дво- або багатобар'єрній періодичній структурі через різке підвищення імовірності проходження частинки крізь бар'єри. Резонансне тунелювання крізь ряд бар'єрів виникає тільки в тому разі, якщо ширина ям і бар'єрів відповідає довжині хвилі де Бройля. У цьому ефекті час

проходження електроном структури включає, крім часу тунелювання, час перебування електрона в ямі, що розділяє бар'єри, тобто час його життя τ на резонансному рівні. Наприклад, для подвійної гетероструктури, що складається із шарів $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (5 нм) – $\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (7 нм) – $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (5 нм) за висоти бар'єрів 0,2 еВ, час становить $\tau \sim 10^{-11}$ с. Таким чином, час тунелювання забезпечує роботу відповідних приладів у *терагерцовому діапазоні*. Значення τ ще більше зменшується у разі зменшення розмірів структури.

Як висновок, зауважимо, що двобар'єрні структури становлять великий інтерес для електроніки, оскільки на їх основі можуть працювати надвисокочастотні прилади в діапазоні сотень гігагерців і перемикачі із затриманням, меншим за одну пікосекунду. Розроблені й набули застосування прилади на основі двобар'єрної структури – резонансно-тунельний діод і транзистор. Створено також і багатобар'єрні структури – надгратки.

1.4.4. Балістичне перенесення заряду

Перенесення носіїв заряду в низькорозмірних структурах демонструє багато нових явищ порівняно з поведінням носіїв заряду в макроскопічних системах. Вони виявляються тоді, коли розміри наноструктур менші від довжини фазової когерентності електрона. Фази не взаємодійних електронних хвиль можуть *зберігатися* протягом усього шляху їх проходження у таких структурах. Накладання електронних хвиль з різними фазами викликає інтерференційні ефекти.

Фазова інтерференція відбувається в структурах, розміри яких приблизно дорівнюють довжині фазової когерентності електрона в матеріалі, що притаманно твердотільним структурам, які мають нанометрові розміри. За певних співвідношень розмірів електропровідність структури визначається ефектами, зумовленими *фазовою інтерференцією*. Це відбувається в чисто балістичних або квазібалістичних режимах перенесення носіїв заряду. Такий режим допускає слабе розсіювання носіїв заряду, що є типовим для більшості наноструктур, які розглядають як системи з незначним розу-

порядкуванням. Тоді критична довжина визначається середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду в умовах їх непружного розсіювання.

Електропровідність звичайного дроту круглого перерізу

$$G = 1/R = \sigma S/L,$$

де S – площа поперечного перерізу, $S = \pi r^2$; L – довжина дроту; r – його радіус; σ – питома електропровідність. Формула справедлива, якщо r і L набагато більші від середньої довжини вільного пробігу електрона λ_v . У цих умовах рух електрона у провіднику має дифузійний характер, а траєкторія руху електрона – вигляд ламаної лінії (рис. 1.41, а). Такий рух створює електричний опір.

Якщо $\lambda_v > L$ і $\lambda_v > r$ (рис. 1.41, б), то електрон пролітає від одного контакту до іншого майже без зіткнення з атомами кристалічних ґраток. Такий режим руху називають **балістичним**. Руху електронів за цих умов не чинить опір в об'ємі провідника.

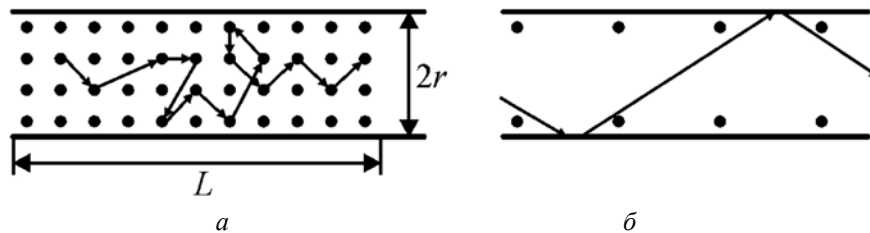


Рис. 1.41. Схематичне зображення дифузійного (а) і балістичного (б) рухів електрона у провіднику

Балістичний провідник 3 із квантоворозмірним діаметром, уміщений між двома металевими контактами 1 і 2 , схематично зображено на рис. 1.42, а. Припустімо, що температура становить декілька градусів Кельвіна і всі електрони в контактах на енергетичній діаграмі (рис. 1.42, б) розміщені нижче від рівнів Фермі E_{F1} і E_{F2} . Якщо між контактами прикласти різницю потенціалів U (рис. 1.42, б), то енергетичні рівні металу 2 понизяться на eU відносно рівнів металу 1 , а $E_{F1} - E_{F2} = eU$. Струм можуть створювати тільки ті електрони, що мають енергію в інтервалі від E_{F1} до E_{F2} . Саме ці електрони з контакту 1 можуть переходити у контакт 2 на вільні рівні.

Якщо провідник (або напівпровідник) 3 характеризується N розмірними підзонами і є балістичним, тобто має квантоворозмірний переріз S , то його електрони розміщуються в розмірних підзонах. В утворенні струму можуть брати участь тільки ті електрони підзон, що мають енергію в інтервалі $E_{F1} - E_{F2}$. Тоді провідність $G = 2e^2N/h$, а опір $R = h/2e^2N$.

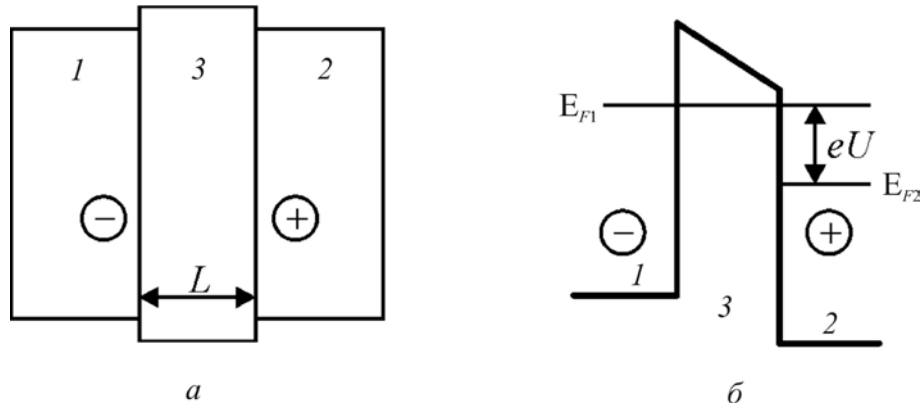


Рис. 1.42. Просторова (а) і енергетична (б) схеми балістичного провідника 3 і контактів 1 і 2 до нього

Отже, на відміну від класичного дроту, *опір балістичного квантового дроту не залежить від його довжини L* . Кількість N визначається відстанню між підзонами, а ця відстань збільшується зі зменшенням перерізу дроту S . Якщо поступово зменшувати діаметр дроту, то з інтервалу $E_{F1} - E_{F2}$ будуть по черзі й по одній відходити розмірні підзони. З відходом від кожної підзони провідність G стрибком зменшується на $2e^2/h$. Коли в інтервалі $E_{F1} - E_{F2}$ не залишиться жодної підзони, провідність G стане нульовою.

Величину $2e^2/h$ називають *квантом провідності*, а обернену величину $h/2e^2 = 12,9$ кОм – *квантом опору*. Фактично квантування опору зумовлюється розмірним квантуванням енергії. Спостерігати ефект квантування опору можна тільки за досить низьких температур (близько 1 К). У разі вищих температур стрибки провідності G розмиваються або зникають, оскільки тепловий рух у контактах «закидає» електрони на такі рівні енергії, де $E > E_F$. Вимірюваний у цих умовах опір – це опір у контактах. У самому балістичному нанодроті електрони не розсіюються. Отже, він не повинен мати електричного опору.

Отже, функціонування багатьох приладових структур наноелектро-

ніки пов'язане з описаними раніше особливостями енергетичних спектрів квантоворозмірних елементів. Важливою є саме та обставина, що **квантування енергії** спостерігається тільки тоді, коли розміри об'єктів збігаються з розмірами хвилі де Бройля (хоча б в одному напрямку).

1.4.5. Квантовий ефект Холла

Ефект Холла широко використовують для дослідження електронних властивостей матеріалів (наприклад, для вимірювання **концентрації електронів** у провіднику або напівпровіднику), а також у сенсорній електроніці. Цей ефект полягає у виникненні різниці потенціалів у пластинці електропровідного матеріалу, поміщеній у магнітне поле H , коли по ній тече електричний струм (рис. 1.43). На електрони діє сила Лоренца, яка напрямлена перпендикулярно як до магнітного поля H , так і до первісного напрямку руху електронів. Під дією сили Лоренца електрони відхиляються від прямої траєкторії і притискаються до однієї із граней пластини (залежно від напрямку магнітного поля), нагромаджуючи на ній заряд. У результаті в провідній пластині, поміщеній у магнітне поле H , виникає напруженість електричного поля E_y , коли по ній тече струм j_x .

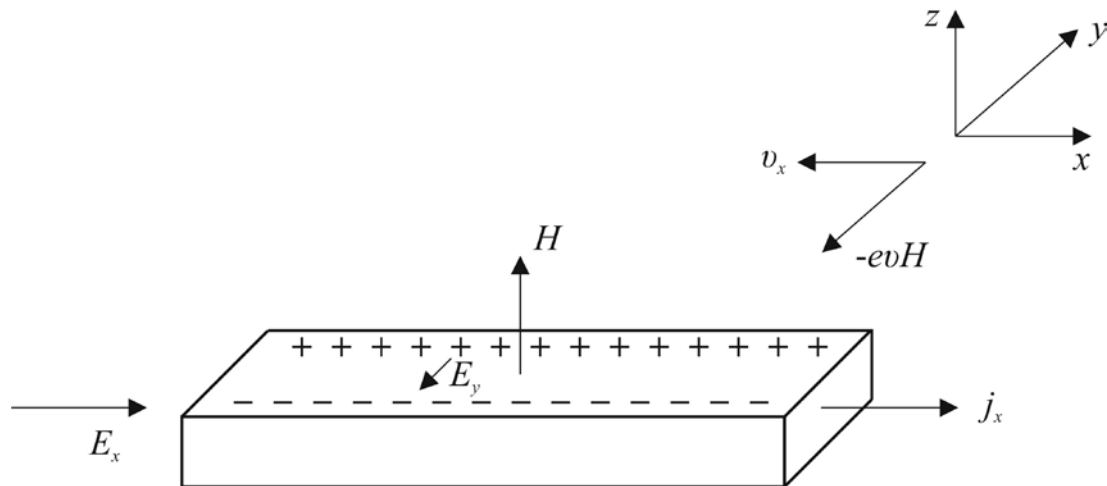


Рис. 1.43. Схема експерименту Холла

Таким чином, фізична причина ефекту Холла полягає у тому, що на електрон з боку електричного й магнітного полів діє сила Лоренца

$$\mathbf{F}_{\text{Лор}} = e (\mathbf{E} + [\mathbf{v} \mathbf{B}]),$$

під впливом якої електрон прагне рухатися в напрямку, перпендикулярно до векторів \mathbf{E} і \mathbf{B} . Якщо в цьому напрямку провідник розімкнути, то перерозподіл зарядів призведе до появи гальмівної сили – напруженості електричного поля E_y в напрямку осі y (осі координат позначено на рис. 1.43).

Після перетворень

$$E_y = (1/n_e e) jB,$$

де n_e – концентрація електронів у провіднику. Заряд електрона e відомий, а параметри j і B вимірюють безпосередньо; тоді ця формула дозволяє визначити концентрацію n_e – кількість електронів в одиниці об'єму провідника. Отже, сила Лоренца приводить до нагромадження негативного заряду біля однієї грані бруска й позитивного заряду – біля протилежної грані. Таке нагромадження заряду продовжується доти, доки електричне поле зарядів E_y не компенсує магнітну складову сили Лоренца: $eE_y = evB$.

Коефіцієнт пропорційності між E_y і jB називають **сталю Холла**: $R_H = 1/ne$. Знак сталої Холла залежить від знака носіїв заряду, що дозволяє визначати їхній тип для металів і напівпровідників. Спадання електричної напруги V , вимірюваної за заданого струму I у зразку, характеризує опір матеріалу $R = V/I$. Опір зразка (R) у магнітному полі називають **магнітоопором**. Напругу V_H , індуковану магнітним полем, перпендикулярним до напрямку струму, називають напругою Холла.

Для звичайного ефекту Холла $R = B/(en)$, де B – магнітна індукція; e – заряд електрона; n – концентрація носіїв заряду (електронів або дірок) у зразку. Слід зазначити, що опір Холла не залежить від форми зразка. Він підвищується лінійно зі збільшенням магнітного поля, у той час, як *поздовжній* опір R має бути незалежним від магнітного поля, як це ілюструє рис. 1.44, *a*. Оскільки класичний ефект Холла не залежить від геометрії зразка, він став стандартною методикою для визначення типу, концентрації і рухливості вільних носіїв заряду в металах і напівпровідниках.

Квантовий ефект Холла спостерігається в умовах низьких температур у сильних магнітних полях у квазідвовимірному (2D) електрон-

ному газі. Залежно від умов експерименту розрізняють звичайний квантовий ефект Холла (що приводить до квантування сталої Холла), інтегральний квантовий ефект Холла й дробовий квантовий ефект Холла (квантування зумовлено рівнями Ландау).

Відповідно до класичного опису вільна заряджена частинка масою m у площині, перпендикулярній до вектора магнітної індукції B , рухається по колу радіуса $r = mv/Be$, обертаючись з частотою $\omega = Be/m$. У твердому тілі електрон зіштовхується з атомами (іонами) ґратки. Частота зіткнень $\nu_{zt} = \tau^{-1}$, де τ – час вільного пробігу. Рух електрона по колу в магнітному полі відбувається тоді, коли $\omega/2\pi \gg \nu_{zt}$, тобто $Be/2\pi m \gg \tau^{-1}$. Ця умова виконується для невисоких температур ($\hbar\omega \gg k_B T$) і в досить сильних магнітних полях, які називають квантувальними.

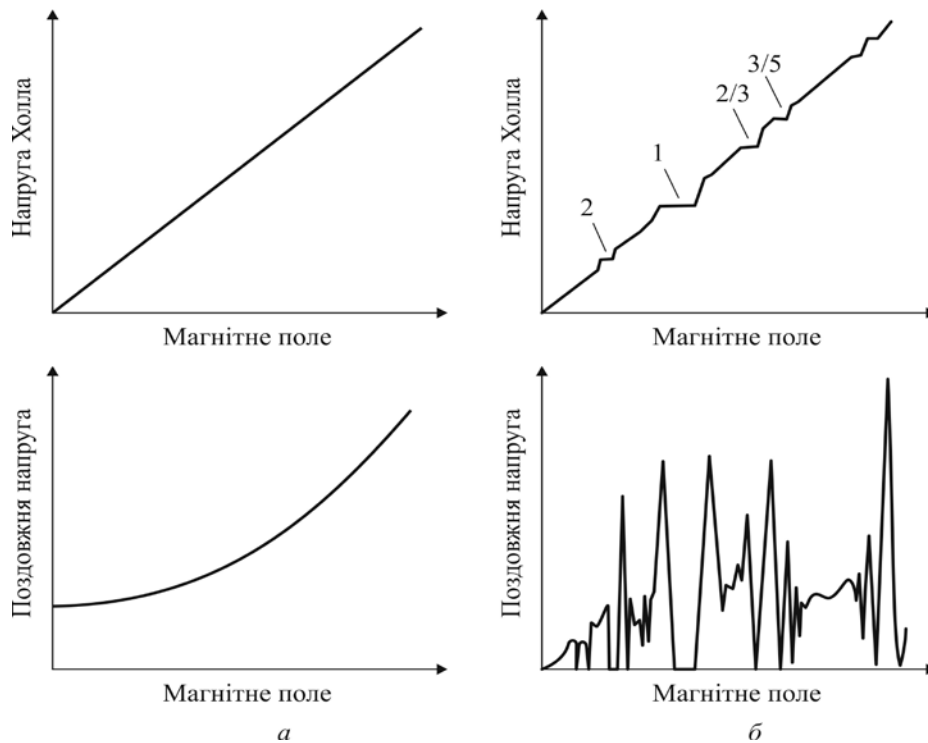


Рис. 1.44. Порівняльна характеристика класичного (а) і квантового (б) ефектів Холла

Описувати рух у таких полях варто за квантовомеханічним підходом. Характер руху частинок у квантувальних полях значно відрізняється від класичного, особливо в 2D-системах. Класична частинка рухається по коловій траєкторії. Як уже відзначалося, до квантової частинки,

якщо вона рухається в досить обмеженій ділянці, поняття траєкторії не застосовують. Як показує розв'язання рівняння Шредінгера, рух частинки у магнітному полі можна вважати обмеженим (як, наприклад, рух електрона в потенціальній ямі кінцевої глибини). Рух у площині, перпендикулярній до вектора магнітної індукції B , обмежується колом, радіус якого $r = \sqrt{\frac{\hbar}{Be}}$. Енергія частинки за такого руху квантується, і відповідно до розв'язання рівняння Шредінгера може набувати значень

$$E_m = \hbar\omega (m + 1/2),$$

де $m = 0, 1, 2, \dots$. Ці значення енергії називають *рівнями Ландау*.

Якщо вектор B напрямлений вздовж осі z , перпендикулярної до площини $2D$ -електронного газу, то можливі значення енергії руху вздовж осі z – це розмірні рівні E_n , а можливі значення енергії руху в площині xy – це рівні Ландау E_m . Повна енергія електронів $2D$ -газу дорівнює сумі: $E = E_n + E_m$.

Отже, енергія $2D$ -газу (макроскопічної системи) у досить сильному магнітному полі *цілком квантована*, так само, як і енергія атомів, квантових точок та інших мікрооб'єктів.

Існування рівнів Ландау пояснює квантування сталої Холла (*квантовий ефект Холла*). Цей ефект – один з макроскопічних проявів квантових властивостей речовини; він має важливе прикладне значення. Спостерігається ефект в умовах дуже низьких температур ($T \sim 1$ К) і у досить сильних полях (близько 5 Тл).

У більш сильних магнітних полях виявляється *дробовий квантовий ефект Холла*, зумовлений кардинальною перебудовою внутрішньої структури двовимірної *електронної системи*.

Коли ефект Холла вимірюється за низьких температур і у зразку, що містить двовимірний електронний газ, у якому електрони здатні рухатися тільки в межах площини, виявляється, що опір Холла відхиляється від класичного поведіння. У разі досить високих полів на графіку залежності

напруги Холла від магнітного поля (рис. 1.44, б) спостерігається ряд плоских сходинок (плато). Саме це явище назвали **квантовим ефектом Холла**.

На самих плато (тобто на плоских сходинок) напруги Холла *повздовжня напруга* стає нульовою. Опір Холла на ділянках, що відповідають плато сходинок, виявляється квантованим і $R_H = h/(ae^2)$, де h – стала Планка; a – деяке ціле число. Такий ефект називають **інтегральним квантовим ефектом Холла**. Він не залежить від властивостей матеріалу. Квант опору h/e^2 , вимірюваний багаторазово з високою точністю з використанням квантового ефекту Холла, застосовують натеper як «стандарт опору».

Крок квантування a може набувати дробових значень, таких, як $1/3$, $2/3$, $2/5$, $3/5$ і т. д. Взагалі параметр $a = p/q$, де p і q – цілі числа, причому q – непарні числа. Явище отримало назву **дробового квантового ефекту Холла**. Іншою ознакою квантового ефекту Холла (крім квантування опору R_H) є те, що магнітоопір R знижується до гранично малих значень. Обидва ефекти пов'язані між собою.

Зникнення *повздовжнього* опору R означає, що розсіювання енергії в системі не відбувається, тобто між основним станом системи і її першим збудженим станом має бути енергетичний зазор. Саме це і дозволяє пояснити квантовий ефект Холла.

Електрони, що рухаються *перпендикулярно* до магнітного поля, під дією сили Лоренца змушені змінювати траєкторії руху на колові орбіти. Вони виконують циклотронний рух з кутовою частотою $\omega_e = eB/m$, названою циклотронною частотою, де m – маса електрона. Тому дозволені енергетичні стани для таких електронів і стають квантованими.

Такі квантовані рівні енергії відомі як **рівні Ландау**; вони описуються рівнянням $E_a = (a + 1/2) \hbar\omega_e$ з параметром $a = 1, 2, 3, \dots$. В ідеальній системі, що містить двовимірний електронний газ, ці рівні мають форму δ -функції, як це показано на рис. 1.45, а. Електрони можуть розміщуватися тільки на енергетичних рівнях Ландау, але не в проміжках між ними. Відстань між сусідніми рівнями визначається циклотронною енергією $\hbar\omega_e$.

З підвищенням температури двовимірний електронний газ стає «не ідеальним» і рівні Ландау розширюються (рис. 1.45, б). Тому для спостереження помітних рівнів потрібні досить низькі температури відповідно до умови $k_B T \ll \hbar \omega_e$.

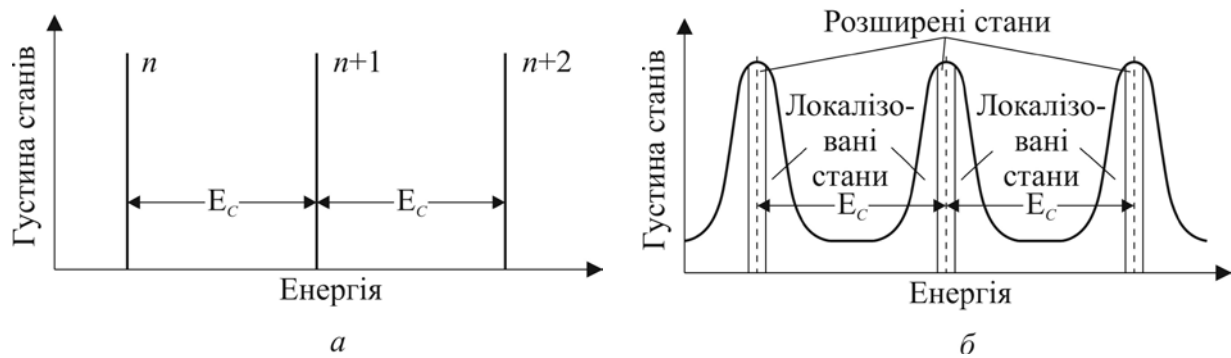


Рис. 1.45. Рівні Ландау: *а* – в ідеальній системі, що містить двовимірний електронний газ; *б* – розширення енергетичних зон біля рівнів Ландау в розупорядкованій системі

Саме існування зазорів між енергетичними рівнями електронів у магнітному полі і є основною умовою для виникнення квантового ефекту Холла. Річ у тому, що двовимірний електронний газ істотно відрізняється від тривимірного газу, у якому електрони вільно рухаються в трьох вимірах. Рух у третьому вимірі вздовж магнітного поля додає деякої енергії до енергії рівнів Ландау і заповнює таким чином зазори між ними. Тому під час руху носіїв заряду у трьох вимірах не спостерігається ніяких енергетичних зазорів, і передумови появи квантового ефекту Холла послабляються.

Крім двовимірності електронного газу, необхідною умовою для експериментального спостереження квантового ефекту Холла є наявність у зразку структурних недосконалостей, домішок. Вони викликають необхідне для спостереження ефекту розширення дозволених енергетичних зон біля рівнів Ландау, як показано на рис. 1.45, б.

Структурні дефекти перетворюють окремі тонкі рівні Ландау в смуги розширених станів, відділених смугами локалізованих станів. Зазначимо, що *електрони самих локалізованих станів не беруть участь у перенесенні заряду через структуру. Тільки електрони в розширених станах* здатні брати

участь у перенесенні заряду. Межу між локалізованими й розширеними станами називають *межею рухливості*. Розширені стани оточують дефекти й простираються уздовж поверхневих граней зразка, формуючи *граничні стани*, які є фактично одновимірними каналами для електричного струму. Реальні зразки можуть мати складну топологію меж таких провідних каналів, яка відтворює рельєф зміни потенціальної енергії.

Оскільки енергія Фермі E_F змінюється зі зміною магнітного поля, то вона може бути як усередині смуги розширених станів, так і в межах діапазону локалізованих станів. Коли E_F змінюється у межах діапазону енергій локалізованих станів, то кількість електронів, що беруть участь у транспорті носіїв заряду, залишається постійною. Крім того, перенесення носіїв заряду відбувається *без розсіювання енергії*. У результаті звичайний (поперечний) опір Холла є постійним, але поздовжній опір різко змінюється, а за деяких значень магнітного поля може стати нульовим (рис. 1.45, б).

Кванти магнітного потоку – це елементарні частинки, за допомогою яких магнітне поле взаємодіє із системою електронів. У цьому сенсі ціле число a виглядає природним і пояснює квантовий ефект Холла як перенесення носіїв заряду через цілу кількість цілком зайнятих рівнів Ландау, відділених проміжками, що заповнені локалізованими станами. За визначенням граничних станів квантування опору Холла означає, що участь у перенесенні заряду беруть a одновимірних каналів, причому внесок кожного каналу у провідність становить e^2/h .

Для пояснення дробового квантового ефекту Холла необхідно припустити часткове заповнення рівнів Ландау. Крім того, інші енергетичні стани у разі часткового заповнення рівнів Ландау повинні мати іншу, відмінну від рівнів Ландау, природу. Дробовий квантовий ефект Холла ґрунтується на взаємодії між електронами. Тому його називають ефектом багатьох частинок, або ефектом електронної взаємозалежності: електрони, будучи ідентично зарядженими частинками, уникають розміщення близько один до одного. У результаті відштовхування електрони займають не всі, а лише частину рівнів Ландау у

зразку, щоб триматися якнайдалі від сусідніх електронів. Фактор заповнення $1/3$, наприклад, означає, що тільки третина рівнів Ландау зайнята.

Якщо, однак, ще один електрон додається до одного з незаповнених рівнів, то енергія його відштовхування буде помітно більшою, тому що він стане більш наближеним до сусідніх електронів на відміну від інших. Таким чином, спостерігається енергетичний зазор між частково зайнятим станом і станом, розміщеним вище. Через структурні дефекти локалізовані стани формуються у зазорі. Якщо енергія Фермі доходить до цього проміжку, то опір зразка падає до нуля, як і у випадку інтегрального ефекту.

Часткове заповнення рівнів Ландау означає, що електрони в двовимірному електронному газі, поміщеному в сильне магнітне поле, конденсуються в новий колективний стан – у квантову рідину. Квант магнітного потоку й електрон співіснують як квазічастинка, що несе дробовий заряд. Такі частинки не підкоряються ні статистиці Фермі–Дірака, ні статистиці Бозе–Ейнштейна.

1.5. Надґратки

Є різні можливості створення *p-n* переходів, але раніше всі вони реалізувалися в *одному й тому самому напівпровіднику*, легованому акцепторами і донорами. Такі переходи можна називати **монопереходами**, наприклад, *p-Si – n-Si*. **Гетеропереходи** виникають у разі контакту *двох різних за хімічним складом напівпровідників*. За такого контакту змінюється не тільки ширина забороненої зони, але й інші фундаментальні властивості: зонна структура, ефективні маси носіїв заряду, їх рухливість, фізико-хімічні й оптичні властивості напівпровідників.

Розрізняють різкі та плавні гетеропереходи. У *різкому* гетеропереході хімічний склад змінюється на відстані, меншій від ширини ділянки об'ємного заряду переходу. В ідеальному гетеропереході на межі поділу немає дефектів і граничних станів. Можливість формування монокристалічних гетеропереходів, тобто контактів різних за хімічним складом напівпровідників, здійснених в *одному монокристалі*, зумовлена розвитком технологіч-

них методів епітаксiального вирощування напiвпровiдникових кристалiв, тобто методiв утворення однаково орієнтованих шарiв кристалiв однієї речовини на поверхні іншої речовини.

Гетероструктурою називають комбiнацію декількох гетеропереходiв в одній монокристалiчній структурі, що становить важливу частину напiвпровiдникового приладу. Із безлічі прошаркiв кристалiв, що чергуються, утворюється планарна перiодична структура, яку називають **надграткою**.

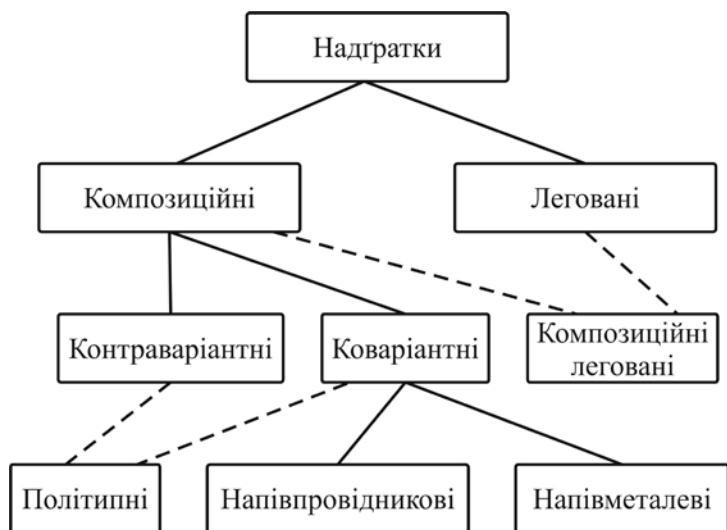


Рис. 1.46. Класифікація надграток

Рiзні способи побудови надграток показано на рис. 1.46. Характерні розміри прошаркiв у гетероструктурах і надгратках – нанометрові, і тому відповідні напiвпровiдникові прилади належать до нового покоління приладiв в електроніці – **наноелектроніки**.

Надгратки – це кристалічні структури, у яких, крім перiодичного потенціалу кристалічних ґраток, є й інший перiодичний потенціал, перiод якого значно перевищує сталу ґратки, але **відповідає нанорозмірам**.

Виготовляють надгратки з напiвпровiдникiв, металiв, надпровiдникiв і діелектрикiв. Але найбільшого застосування набули напiвпровiдникові надгратки (рис. 1.47). Надгратки зазвичай складаються із прошаркiв двох напiвпровiдникiв, що розрізняються або хiмічним складом, або типом провiдності. Виготовляють надгратки, наприклад, за допомогою технології молекулярно-променевої епітаксії, що дозволяє нарощувати шари будь-якої сполуки й товщини. Перiод повторення шарiв – від декількох нанометрiв до десяткiв нанометрiв (для порівняння – стала ґратки кристалiв Si або GaAs становить приблизно 0,5 нм).

Широко використовують два типи напівпровідникових надграток: композиційні й леговані. **Композиційні надгратки** – це гетероструктури із прошарків сполук різного хімічного складу й різної ширини забороненої зони, але з близькими значеннями сталих кристалічних ґраток, наприклад, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{InP}$; $\text{ZnS}-\text{ZnSe}$ та ін. Тут додатковий періодичний потенціал створюється за рахунок періодичної зміни ширини забороненої зони.

Леговані надгратки – це періодична послідовність шарів n - і p -типу одного й того самого напівпровідника. Донорні атоми в n -шарах віддають електрони, які зв'язуються акцепторними атомами у p -шарах. Додатковий періодичний потенціал створюють заряди іонізованих акцепторів і донорів.

Додатковий періодичний потенціал надгратки змінює зонну структуру напівпровідників, на базі яких створюється надгратка. Тому надгратку можна розглядати як *новий, синтезований напівпровідник*, якого немає в природі, з незвичайними властивостями. Підбираючи хімічний склад матеріалів для шарів, можна в широких межах варіювати зонну структуру надгратки. Сукупність методів отримання матеріалів з модифікованою зонною структурою становить основу *зонної інженерії*.

Енергетичну діаграму надгратки (потенціальний профіль у напрямку, перпендикулярному до прошарків), як приклад, показано на рис. 1.48, *а* для **композиційної** надгратки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$. Унаслідок періодичної зміни ширини забороненої зони $\Delta E_e = E_{C1,2} - E_{V1,2}$ формується послідовність прямокутних квантових ям, розділених бар'єрами. Ями утворюються у вузькозонному напівпровіднику: для електронів – у зоні провідності, для дірок – у валентній зоні. Є надгратки більш складного профілю, наприклад структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}-\text{Si}$, $\text{GaAs}-\text{Ga}$.

Потенціальний профіль **модульовано-легованої** надгратки показано на рис. 1.48, *б*. У розглянутому випадку донорною домішкою легується тільки широкозонний матеріал. Електрони з донорних рівнів переносяться у квантові ями і просторово розділені з іонізованими донорами.

Чергування зарядів спричиняє періодичні вигини країв зон. На рис. 1.48, *a*, *б* штрихуванням показано мінізони, на які розбиваються валентна зона й зона провідності.

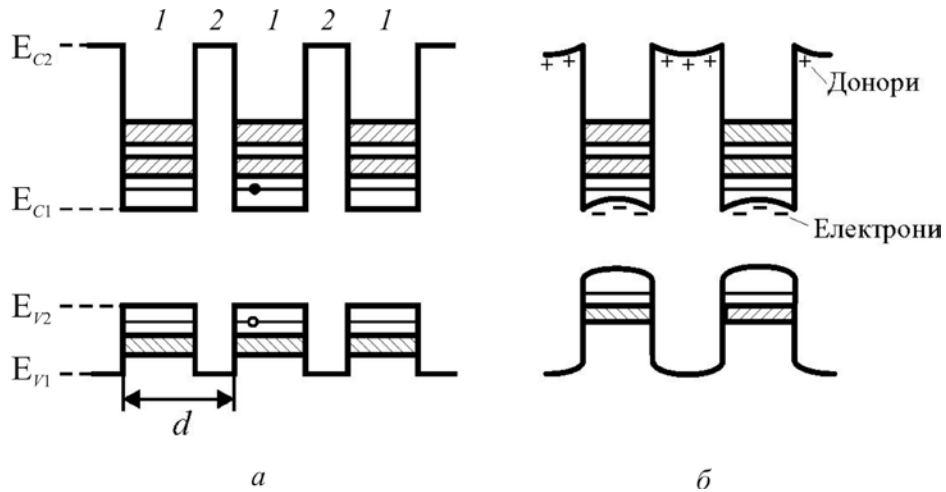


Рис. 1.48. Енергетичні діаграми надґраток з періодом d :
a – простої композиційної; *б* – модульовано-легованої

Потенціальний профіль *легованої надґратки* показано на рис. 1.49. Заряди іонізованих донорів і акцепторів створюють послідовність потенціальних ям для електронів і дірок. Електрони і дірки виявляються просторово розділеними: дірки містяться в потенціальних ямах валентної зони *p*-шару, а електрони – у потенціальних ямах зони провідності *n*-шару. Для виготовлення легованих надґраток часто використовують GaAs.

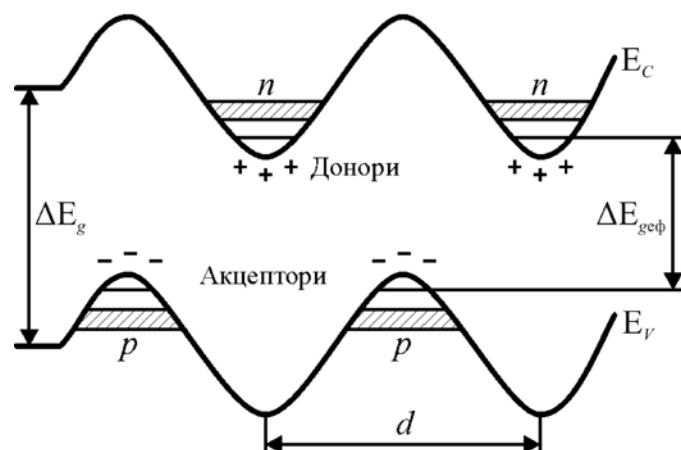


Рис. 1.49. Енергетичні діаграми легованої надґратки: ΔE_{gef} – ефективна ширина забороненої зони надґратки; d – її період; E_g – ширина забороненої зони вихідного напівпровідника. Штрихуванням показано мінізони

Для побудови *енергетичного спектра електронів у надгратках*, як і у випадку масивного кристала, розв'язують рівняння Шредінгера, але з урахуванням додаткового періодичного потенціалу. Використовуючи результати розрахунку зонної структури кристала, можна зробити якісні висновки про енергетичну структуру надгратки. Потенціал надгратки періодичний, і тому розмірні рівні розщеплюються на зони.

Спектр має зонний характер; у зоні стільки рівнів, скільки ям у структурі. Оскільки період надгратки d зазвичай значно більший ніж стала гратки, то надграткові зони являють собою більш дрібні енергетичні зони звичайних напівпровідникових кристалів і називаються *мінізонами*.

Розщеплення зони провідності й валентної зони на мінізони показано штрихуванням на рис. 1.48 і 1.49. Чим менша ширина ями, тим більша відстань між мінізонами і більша ефективна ширина забороненої зони $\Delta E_{g\text{еф}}$; чим менша ширина бар'єра, тим ширші мінізони. Таким чином, можна перебудувати енергетичний спектр надгратки простою *зміною товщини шарів*, що технологічно можна здійснити методом молекулярно-променевої епітаксії. Графік густини станів $g(E)$ має східчастий вигляд, як і $g(E)$ для квантової ями, але з іншою формою сходинок.

Електронний газ у легованих надгратках відрізняється від звичайного тим, що у ньому електрони і дірки *просторово розділені*. Генеровані світлом пари електрон-дірка (нерівноважні носії) також просторово розділяються, що заважає їх рекомбінації і збільшує їх час життя до 10^{-3} с.

У модульовано-легованих композиційних надгратках широкозонний напівпровідник (наприклад, AlGaAs) легується донорною домішкою. Електрони з донорних рівнів бар'єра переміщуються у ями зони провідності вузькозонного напівпровідника (наприклад, GaAs, рис. 1.48, б).

У бар'єрах залишаються іонізовані донори (домішкові центри), у ямах утворюється *2D-електронний газ* з високою густиною та рухливістю електронів. Висока рухливість електронів зумовлюється тим, що

вони рухаються у вузькозонному слабколегованому шарі й відокремлені від іонізованих атомів широкозонного напівпровідника.

Ефект *збільшення рухливості* особливо проявляється за низьких температур, коли основним механізмом розсіювання електронів є їх розсіювання на домішках. Висока рухливість електронів дозволяє створювати на надгратках швидкодійні прилади, наприклад транзистори з високопровідними каналами. Час перемикання таких транзисторів може становити пікосекунди.

Найбільш важливим параметром гетероструктур є розбіжність між сталими кристалічних ґраток. Якщо сталі кристалічних ґраток однакові, то атомам одного матеріалу легко підлаштуватися до атомів іншого. Таке узгодження ґраток називають *псевдоморфним зростанням*, що вкрай бажано для досягнення високої якості гетеропереходів. Є всього кілька систем, у яких сталі кристалічних ґраток дуже близькі. Можливості вибору величини розриву зон можна розширити за допомогою використання в технології *твердих розчинів* – *подвійних* (таких як SiGe) та *потрійних* (AlGaAs).

Отже, напівпровідникові надгратки являють собою твердотільні структури, у яких, крім тривимірного періодичного потенціалу кристалічних ґраток, є *додатковий одновимірний потенціал*, період якого істотно перевищує сталу кристалічної ґратки. Такий потенціал суттєво змінює енергетичний спектр електронів, завдяки чому надгратки мають такі властивості, яких немає у звичайних напівпровідниках.

Надгратки дають унікальну можливість довільно змінювати зонну структуру напівпровідників. Особливості люмінесценції надґраток (можливість перебудови випромінюваних довжин хвиль, екситонний характер випромінювання аж до кімнатних температур, сильне обмеження домішкового захоплення, фемтосекундна кінетика та ін.) використовуються для створення нового покоління світловипромінювальних приладів. Акустичні властивості надґраток характеризуються наявністю селективного відбиття фононів. Напівпровідникові надгратки мають нелінійні транспортні властивості, зумовлені дуже вузькими мінізонами в їх енергетичному спектрі.

Контрольні запитання

1. Що таке нанофізика?
2. Наведіть приклади $2D$, $1D$ і $0D$ наноструктур.
3. Опишіть відношення поверхневих і об'ємних атомів у нанокластерах.
4. У чому полягають особливості структури нанокластерів?
5. Які теплові й магнітні особливості наночастинок?
6. Опишіть оптичні властивості нанокластерів.
7. Яка роль довжини хвилі де Бройля електронів для наноструктур?
8. Енергетичний спектр електронів і густина їх квантових станів для $2D$ структур.
9. Наведіть приклад реалізації $2D$ структури.
10. Опишіть квантові нитки – енергетичний спектр і густину квантових станів.
11. Наведіть приклад реалізації $1D$ структури.
12. Опишіть квантові точки – енергетичний спектр і густину квантових станів.
13. Наведіть приклад реалізації $0D$ структури.
14. Що таке одноелектронне тунелювання?
15. Як пояснити кулонівську блокаду?
16. У чому полягають особливості балістичного транспорту зарядів?
17. Що таке квантовий ефект Холла?
18. Що таке резонансне тунелювання?
19. Які бувають надгратки?
20. Наведіть приклад енергетичного спектра надгратки.

2. НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ

2.1. Наноструктурні метали

Найважливішою електричною властивістю металів (як об'ємних, так і нанокристалічних) є висока електропровідність. Крім металів, в електроніці провідниками електричного струму можуть бути й інші тверді тіла, наприклад, сильнолеговані напівпровідники. Твердими провідниками, крім металів, є деякі модифікації вуглецю, а також оксиди металів і халькогеніди, які також широко використовуються в мікро- та наноелектроніці. Однак *метали* і їх *сплави*, безумовно, найважливіші провідникові матеріали (рис. 2.1). Зазвичай метали мають полікристалічну структуру, але дедалі більшої значущості у техніці набувають аморфні метали. Наноструктуровані метали (квазі- та нанокристалічні) займають проміжну позицію між звичайними й аморфними металами.

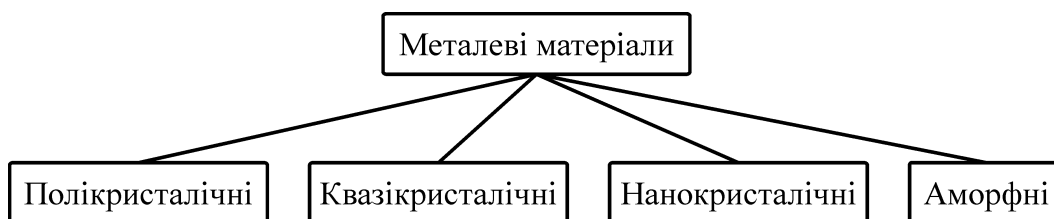


Рис. 2.1. Класифікація металів і сплавів за їх структурою

Саме метали, завдяки їх високій електропровідності, найчастіше використовують для виготовлення провідних сполук у мікросхемах та наноприладах. Інколи виникає потреба у застосуванні матеріалів *зниженого опору* – надпровідників і кріопровідників. З іншого боку, широко застосовують і матеріали *підвищеного опору* для виготовлення резисторів, датчиків і електронагрівальних елементів.

2.1.1. Визначальні особливості металів

Металам (від грец. *metallon* – шахта) притаманні характерні *металеві властивості*: висока електрична провідність, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), пластичність, висока теплопровідність.

До металів належать як деякі елементи (прості речовини), так і їхні сплави, а також металеві сполуки, зокрема інтерметаліди. Іноді металами називають інші речовини, що мають ті або інші металічні властивості, наприклад, синтетичні метали (інтеркалати), органічні метали та ін.

Серед 112 елементів таблиці Менделєєва 90 – метали. Межа між металами і неметалами проходить по діагоналі від бору В до астату At. Але щодо деяких елементів, наприклад германію Ge і сурми Sb, немає єдиної думки; більш правильно вважати Ge напівпровідником, а Sb – напівметалом. Цікаво відзначити, що олово Sn існує як у металічній (β -Sn), так і в напівпровідниковій (α -Sn) модифікації. У Ge, Si, P і деяких інших неметалах за високих тисків виявлено модифікації з металічною електропровідністю. Вважається, що за досить високого тиску *всі речовини* можуть набувати металічних властивостей. Тому, чи є той або інший елемент металом чи неметалом, варто з'ясовувати не тільки на підставі розгляду фізичних властивостей простої речовини, але й з урахуванням її хімічних властивостей. Саме тому для елементів, розміщених на межі між металами й неметалами, застосовують термін «напівметали».

Раніше характерними ознаками металів вважали тільки блиск, пластичність і ковкість. Однак металічний блиск притаманний і деяким неметалам, наприклад, напівпровідникам. Пластичність також не є визначальною властивістю металів, оскільки відомі й крихкі метали. Тому найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *від'ємний температурний коефіцієнт електричної провідності*, тобто зниження електричної провідності з підвищенням температури.

Метали характеризуються особливим видом хімічного зв'язку – металічним, за якого кристалічні ґратки утворюються позитивними іонами, тоді як їхні валентні електрони делокалізовані на всьому просторі кристалічної ґратки. Тому метали можна моделювати як ґратку з позитивних іонів, насичену електронним газом, який компенсує сили взаємного відштовхування позитивних іонів.

За будовою електронних оболонок метали поділяють на чотири групи:

- 1) *s*-метали: усі *s*-елементи, крім H і He;
- 2) *p*-метали: елементи третьої групи (крім B), а також Sn, Pb, Sb, Bi, Po;
- 3) *d*-метали: перехідні елементи;
- 4) *f*-метали: перехідні елементи лантаноїдної групи.

Метали перших двох груп іноді називають простими. З цих груп вирізняються деякі більш вузькі групи: із *s*-металів – лужні метали та лужноземельні елементи, із *d*-металів – метали платинової групи. Група рідкісноземельних елементів включає як *d*-, так і *f*-метали (підгрупа Sc і лантаноїди).

Згідно з технічною (або геохімічною) класифікацією елементів виокремлюють:

- чорні метали – Fe;
- важкі кольорові метали – Cu, Pb, Zn, Ni та Sn;
- легкі метали (з густиною меншою ніж 5 г/см^3) – Al, Mg, Ca і т. д.;
- напівметали – C (графіт), Sb, Bi, Hg та ін.;
- коштовні метали – Au, Ag і платинові метали;
- легувальні (або феросплавні) метали – Mn, Cr, W, Mo, Nb, V та ін.;
- рідкісні метали, що розбиваються, у свою чергу, на кілька груп;
- радіоактивні метали – U, Th, Pu та ін.

Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів: у кубічному і гексагональному щільному упакованні, а також в об'ємцентричній кубічній ґратці. У щільних упакованнях кожен атом на однакових відстанях має 12 найближчих сусідніх атомів. В об'ємцентричних кубічних ґратках кожний атом має вісім рівновіддалених сусідніх атомів, а ще шість сусідніх атомів розміщені на трохи більшій (на 15 %) відстані. Тому координаційним числом у цій структурі вважають 14 (8 + 6). Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються металевим іонним радіусом.

Під час плавлення метали зберігають свої електричні, теплові й оптичні властивості. Поблизу температури плавлення у рідких металах

спостерігається приблизно такий самий близький порядок, як і в кристалічних металах. Однак з підвищенням температури близький порядок розплаву порушується аж до повного розупорядкування.

Фізичні властивості металів змінюються в дуже широких межах. Так, **температура плавлення** металів становить від мінус 39 °С (Hg) до 3380 °С (W), а **густина** – від 0,53 г/см³ (Li) до 22,5 г/см³ (Os). Питомий **електричний опір** ρ за температури 25 °С має значення від 1,6 (Ag) до 140 (Mn) мкОм·см. **Температурний коефіцієнт питомого електричного опору** змінюється від $5 \cdot 10^{-3}$ (Hg) до $9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (Be).

У металах спостерігається **термоелектронна емісія** (здатність випускати електрони за високої температури). Емісія електронів виникає також під дією електромагнітного випромінювання у видимій і ультрафіолетовій областях спектра (**фотоелектронна емісія**), а також під дією зовнішніх електричних полів високої напруженості (**тунельна, або автоелектронна емісія**). У разі бомбардування поверхні металів електронами відбувається **вторинна електронна емісія**, а іонне бомбардування зумовлює **іонно-електронну емісію**. Нарешті, якщо поверхня металу взаємодіє з плазмою, спостерігається **вибухова електронна емісія**. Перепад температури викликає в металах появу електричної напруги (**термоелектрорушійної сили**).

Випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, унаслідок чого вони стають непрозорими й мають характерний металічний блиск. Але деякі метали, наприклад золото (Au), у вигляді тонкої фольги частково прозорі. Віддзеркалене від поверхні металів плоскополяризоване світло стає еліптично-поляризованим.

Для використання металів як конструкційних матеріалів найважливішим є поєднання механічних властивостей – **пластичності та в'язкості з підвищеною міцністю, твердістю й пружністю**. Ці властивості залежать не тільки від сполуки й чистоти металу, але й від досконалості його кристалічної ґратки (від наявності дефектів), а також від інших особливостей структури, зумовлених попереднім термічним і механічним обробленням зразка.

2.1.2. Аморфні та наноструктурні сплави

В останні роки виявляється значний інтерес до аморфних твердих тіл, що мають структуру *близького атомного порядку*. Та обставина, що в розміщенні атомів немає далекого впорядкування, часто приводить до таких змін фізичних властивостей, яких важко або неможливо домогтися у твердому тілі з регулярною кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися дуже важливими як для практичного застосування, так і для наукового дослідження.

Аморфні метали за своїми властивостями ближчі до наноструктурних, ніж до об'ємних металів. Натепер розроблені технології, які дають змогу перетворити аморфні метали в наноструктурні, і саме в них досягаються рекордні технічні параметри.

З наукового погляду аморфні тверді тіла є цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень, оскільки поглиблюються знання з фізики конденсованих середовищ і з'являється унікальна можливість вивчати неупорядковані системи у твердому стані. Однак практичний інтерес до аморфних металевих сплавів переважає. Наприклад, в аморфних сплавах *температурний коефіцієнт електричного опору* може бути близьким до нуля в широкому інтервалі температур; *корозійні властивості* аморфних сплавів на основі заліза з невеликими домішками хрому значно поліпшені. Такі аморфні металеві сплави виявляються більш стійкими до корозії, ніж неіржавійна сталь у звичайному полікристалічному стані.

Однак найбільший інтерес становлять *магнітні властивості* аморфних матеріалів. Деякі аморфні металеві сплави, що складаються з феромагнітних компонентів, є *магнітом'якими матеріалами*, характеристики яких кращі, ніж пермалоїв (сплавів заліза з нікелем), і одночасно ці ж сплави механічно міцні, як і високотверді сталі. Крім того, аморфні магнітні сплави відрізняються від полікристалічних сплавів більш слабкою залежністю магнітних властивостей від частоти, що дає змогу використовувати їх у більш високочастотному діапазоні (у якому зазвичай застосовуються ферити).

Склоподібні аморфні металеві сплави, у тому числі й магнітні, відомі порівняно давно. Нанокристалічні феромагнітні сплави застосовують як магнітом'які матеріали з низькими значеннями коерцитивної сили й надвисокою магнітною проникністю. Найбільшої намагніченості можна досягти за розміром наночастинок близько 3 нм. Однією з причин є підвищення питомої намагніченості атома. Крім того, у малих частинках не може істотно виявлятися магнітна анізотропія. Тому за більш низьких температур ефект малих зерен виявляється сильніше – саме в цьому діапазоні зростають коерцитивні властивості в звичайних феромагнетиках (рис. 2.2). Перспективи застосування магнітних наноматеріалів зростають, і не тільки для магнітом'яких і магнітотвердих матеріалів (див. підрозд. 2.6).

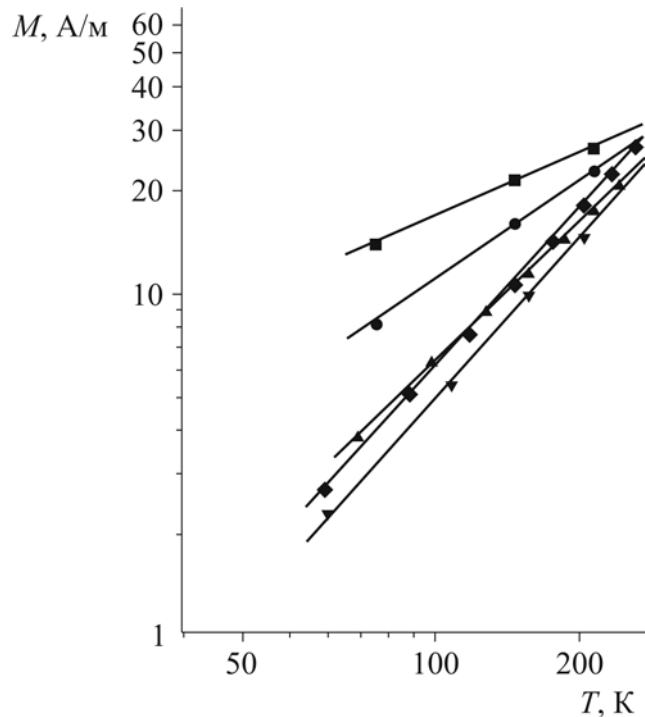


Рис. 2.2. Температурна залежність намагніченості наночастинок заліза в матриці MgF_8 за різних розмірів кристаліту Fe:

■ – 3 нм; ● – 4 нм; ▲ – 5 нм; ▼ – 6 нм; ◆ – 7,5 нм

Аморфні металеві стекла поділяють на дві великі групи: сплави *метал–металоїд* і сплави *метал–метал*.

До сплавів *метал–металоїд* належать сплави *перехідних* металів (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd та ін.) з металоїдами (B, C, P, Si), атомна маса яких становить 15–25 %.

До сплавів *метал–метал* належать сплави:

- перехідних металів (наприклад, Nb–Ni, Zr–Pd та ін.);
- простих металів (Mg–Zn, Mg–Cu та ін.);
- простих металів з перехідними металами (Ti–Be, Zr–Be та ін.);

- простих металів з рідкісноземельними металами (La–Al, La–Be та ін.);
- перехідних металів з рідкісноземельними металами (Gd–Co, Tb–Co та ін.).

Крім бінарних сплавів, з наведених елементів можуть бути утворені численні багатокомпонентні аморфні сплави.

Методи створення твердих тіл з аморфною структурою досить різні. Вибір тих або інших методів створення аморфної структури залежить від хімічного складу, необхідної форми зразка й інших умов. Методи виготовлення матеріалів з аморфною структурою поділяють на три великі групи відповідно до вихідного агрегатного стану:

- методи виготовлення аморфних металевих сплавів із *газоподібного* стану речовини;
- створення аморфних металевих сплавів із *рідкого* стану;
- виготовлення аморфних металевих сплавів із *твердофазного* стану.

Ці методи за відповідної зміни технології застосовують також і для створення матеріалів з полікристалічною і навіть монокристалічною структурою. Наприклад, тонкі плівки й фольга, що мають аморфну структуру, осаджуються на підкладку шляхом конденсації атомів з вихідного *газоподібного* стану.

Є кілька технологічних методів:

- вакуумне термічне напилювання;
- катодне та іонно-плазмове розпилення;
- розкладання (осадження) у тліючому розряді;
- хімічне осадження з парової фази й ін.

Кожний з цих методів має свої переваги та недоліки і застосовується залежно від матеріалу, що розпорошується, і його призначення. Ці методи застосовують для виготовлення як аморфних металів, так і аморфних діелектриків.

Для виготовлення аморфних матеріалів з *рідкої фази* (тобто з розплавів) необхідно створити такі умови процесу охолодження, у яких зберіга-

лися б як гомогенний, так і ізотропний стан розплаву для запобігання процесам кристалізації і створення зародків. У загальному випадку аморфні матеріали з рідкого стану можна отримати різними способами:

- загартуванням з розплаву;
- електролітичним методом;
- газополуменевим методом;
- лазерним обробленням поверхні.

Практика показала, що розплави речовин сильно розрізняються за схильністю до утворення аморфного стану. Наприклад, деякі метали (Pb, Cu, Ag, In та ін.) взагалі не вдається здобути в аморфному стані – навіть у разі швидкої конденсації парів металу на підкладку, охолоджену до 4,2 К. Водночас схильність до склоподібності виявляють металеві сплави подвійних, потрійних і більш складних систем. Це вказує на визначальну роль атомної структури розплаву й міжатомних зв'язків у формуванні аморфного стану.

Для утворення аморфної твердої фази швидкість охолодження має бути настільки великою, щоб не допустити перекивання кривої швидкості утворення зародків і швидкості зростання кристалів від температури у критичному діапазоні (тобто там, де конкурують кристалізація й утворення аморфної фази). Оскільки процеси створення зародків і кристалізації мають статистичний характер, то для підвищення схильності розплаву до створення склоподібної фази вводять додаткові умови, наприклад, позбавляють матеріал центрів кристалізації.

Лазерний процес передбачає формування склоподібних аморфних структур у тонких поверхневих шарах реальних деталей, виготовлених зі сплавів, шляхом взаємодії речовини за короткий період часу з лазерним випромінюванням високої густини енергії. Основна частина енергії лазерного випромінювання витрачається на швидке плавлення поверхневого шару речовини у той час, як уся маса матеріалу внаслідок короткочасності процесу залишається не нагрітою. Збереження холодної по-

верхні на межі контакту з тонким шаром розплаву зумовлює охолодження зі швидкістю 10^5 – 10^8 К/с. У процесі швидкого плавлення виникає гомогенна рідина, яка після затвердіння утворює твердий аморфний стан з особливими фізико-механічними властивостями.

Електролітичне і хімічне осадження аморфних шарів дають змогу створювати аморфні сплави порівняно низької чистоти, але для створення речовин високої чистоти ці методи непридатні. Перевагою методів є порівняно просте формування плівок з великою площею поверхні.

Досягнення аморфного стану з твердого кристалічного стану нетермічними способами ґрунтується на досить сильному впливі на них зовнішніх сил. Атоми можуть залишати свої рівноважні позиції за рахунок дії зовнішнього імпульсу енергії. Основні методи створення аморфних структур за цією технологією такі:

- іонна імплантація;
- механічне оброблення;
- ударна хвиля;
- твердофазні реакції.

Аналіз експериментальних даних дослідження структури аморфних систем **метал–метал** показав, що для складання аморфної системи найближчими атомами можуть бути як різнойменні, так і однойменні атоми.

Навпаки, у сплавах **метал–металоїд** атоми металоїду зазвичай оточені атомами металу. Міжатомні відстані між різнойменними атомами виявляються меншими, ніж сума атомних радіусів, що свідчить про зміну близького порядку в разі переходу від кристалічного стану до аморфного внаслідок перерозподілу електронної густини.

Топологічні моделі аморфних сплавів ґрунтуються на **кластерах** – атомних групах, подібних до мікрокристалів. Структурними одиницями цих моделей є некристалографічні упорядковані кластери атомів, що відіграють таку ж роль, що й мікрокристали. Типовими (з багатьох можливих) структурними одиницями є тринадцятиатомний *ікосаедр* і пента-

гональний додекаедр (аморфон), характерною особливістю яких є наявність осі симетрії п'ятого порядку (яка «заборонена» у кристалічних структурах з далеким порядком розміщення атомів).

У конфігураціях випадкових щільних упаковань виокремлюють структурні елементи як кристалографічних, так і некристалічних упаковань (див. рис. 1.7).

В останнє десятиліття особливий інтерес становить **нанокристалізація феромагнітних аморфних сплавів** на основі Fe з домішками Nb, Cu, Si, B на основі Co або Fe–Co з домішками Si і B, а також сплавів систем Fe–M–C, Co–M–C, Ni–M–C (де M = Zr, Hf, Nb, Ta). Методом кристалізації таких аморфних матеріалів створюють нанокристалічні сплави з розміром зерна 8–20 нм, що мають унікальні магнітні властивості. Аморфні сплави кристалізуються за малої рухливості атомів, що більше сприяє утворенню кристалітів, ніж їх зростанню, тобто сприяє формуванню нанокристалічної структури.

Добре відомі нанокристалічні сплави $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ системи Fe–Cu–Nb–Si–B названі *finemet*. Ці сплави є м'якими магнітними матеріалами з дуже малою коерцитивною силою H_k , близькою до значення H_k аморфних сплавів на основі кобальту, і високим магнітним насиченням, порівнянним з таким в аморфних сплавах на основі Fe.

Розвиток наноструктури в аморфному сплаві припускає поєднання великої швидкості утворення центрів кристалізації і малої швидкості їх зростання. У сплавах системи Fe–Cu–Nb–Si–B наявність Cu сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації і їх рівномірному розподілу в обсязі, Nb сповільнює зростання зерен, а Si зумовлює утворення об'ємцентричної кубічної фази α -Fe(Si). Відпал аморфного сплаву за температури 740–820 K зумовлює виділення кристалітів упорядкованого твердого розчину α -Fe(Si) розміром 10–15 нм з умістом Si до 13–19 атомних часток, причому кристаліти α -Fe(Si) розділені тонким шаром аморфної фази (рис. 2.3).

Наявність міді знижує енергію активації кристалізації і полегшує зародження об'ємцентричної кубічної (ОЦК) фази α -Fe(Si). Кристалізація

за вищої температури відпалу зумовлює утворення боридних фаз. Виділення тих або інших фаз залежить від співвідношення між температурою і часом відпалу: кількість об'ємноцентричної кубічної фази збільшується, а аморфної фази – зменшується з підвищенням температури й часу відпалу. Найбільшу магнітну проникність μ і магнітне насичення мають сплави з високим умістом об'ємноцентричної кубічної фази, створені відпалом за температури 780–820 К за одну годину.

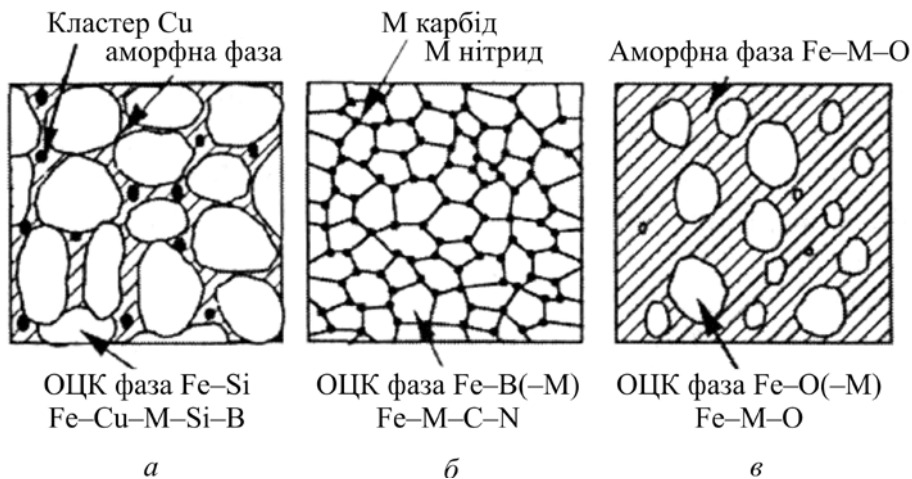


Рис. 2.3. Схематичне зображення мікроструктури типових нанокристалічних м'яких магнітних сплавів, отриманих кристалізацією з аморфного стану

У звичайних феромагнітних сплавах зростання зерен приводить до зменшення коерцитивної сили. Але для нанокристалічних сплавів систем Fe–Cu–M–Si–B (де M = Nb, Ta, W, Mo, Zr, V) коерцитивна сила пропорційна квадрату розміру зерна. Сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ із середнім розміром зерен близько 10 нм має дуже малу коерцитивну силу: $H_k = 0,5$ А/м.

Висока чутливість магнітної проникності, коерцитивної сили, намагніченості насичення, магнітострикції й інших магнітних характеристик цих сплавів до їх мікроструктури спонукали до активних досліджень умов кристалізації аморфних сплавів. Натепер відомі й інші магнітом'які нанокристалічні сплави, отримані кристалізацією аморфних сплавів. Сплави Fe–M–C, Fe–M–B, Fe–M–N і Fe–M–O (де M = Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) за середнього розміру зерен 10 нм мають намагніченість насичення 1,5–1,7 Т, проникність $\mu = 4000$ –5000 і мале ($< 10^{-6}$) значення магнітострикції.

Кристалізація аморфних сплавів дозволяє виготовляти не тільки магнітом'які, але й магнітотверді нанокристалічні матеріали з високою коерцитивною силою. Наприклад, відпал протягом однієї години за температури 823 К аморфних м'яких магнітних сплавів $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{V}_{12}$ приводить до збільшення коерцитивного поля до 700 разів. Кристалізація за температури 873 К протягом однієї години або швидка кристалізація протягом десяти секунд за температури 923 К аморфного м'якого магнітного сплаву $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{V}_{10}$, якщо $H_k < 1$ А/м, дозволяють створювати нанокристалічні сплави з розміром зерен 50–200 нм і $H_k = 3200$ А/м.

Отже, близький порядок в аморфному й нанокристалічному станах сплавів метал–метал, як і в інших аморфних сплавах, є різним і контрольованим, і саме за рахунок впливу близького порядку на магнітні властивості в аморфних і наноструктурних сплавах досягаються високі технічні параметри.

2.1.3. Наноструктуровані квазікристали

Кристалічні структури визначають як системи з далеким порядком розміщення частинок. Знаючи будову елементарної комірки кристала, через тривимірну періодичність можна передбачити укладання атомів у будь-якій іншій комірці й взаємне розміщення атомів у всій структурі – положення кожного атома відносно іншого атома, віддаленого на будь-яку відстань. Це означає, що *ідеальний кристал* має *трансляційну симетрію*. Структуру такого кристала можна описати за допомогою нескінченного переміщення одиничної елементарної комірки по трьох векторах трансляції.

Трансляційна симетрія забезпечує наявність у кристалі регулярних кристалографічних площин, завдяки яким розсіювання рентгенівського випромінювання створює характерну дифракційну картину з *чітко виявленими вузькими максимумами*. Така особливість дифракційної рентгенівської картини, властива для кристалів, стала їх відмінною характеристикою.

Полікристалічні тіла за своєю будовою подібні до монокристалів, оскільки вони складаються з дрібних хаотично орієнтованих кристалів.

Унаслідок розсіювання рентгенівських променів на полікристалах формуються пучки з конічною симетрією і чітко вираженими дифракційними максимумами, за якими можна визначити як симетрію, так і параметри кристалічної ґратки.

Рентгенівські спектри *аморфних твердих тіл* характеризуються розмитою картиною дифузійного розсіювання без вузьких чітко виявлених максимумів. Аморфний стан – це такий стан твердого тіла, у якому немає тривимірної періодичності. Відповідно до такого визначення аморфної структури терміни «невпорядкований», «некристалічний», «аморфний», «склоподібний» є синонімами. Розміщення атомів у такому тілі, однак, не зовсім випадкове, як у газах. Сили зв'язку, що діють між атомами в аморфному тілі, подібні до сил у кристалі, і, хоча далекого порядку не спостерігається, близький порядок зберігається. Цей близький порядок розміщення атомів характеризується такими параметрами, як довжини й кути зв'язків, а також кількістю найближчих сусідніх атомів. В аморфному стані через порушення структури ці параметри мають певний статистичний розкид, і їх середні значення можуть трохи відрізнитися від значень в ідеальному кристалі.

Квазікристали демонструють особливий, *новий тип симетрії*, відмінний від усіх перерахованих вище випадків. У них виявляються такі елементи симетрії, які раніше вважалися неможливими. Річ у тім, що трансляційна симетрія ідеального кристала накладає тверді обмеження на порядок поворотних осей симетрії, які наявні в кристалі. Ідеальний кристал, крім тривіальної осі *першого* порядку, може мати тільки осі симетрії *другого, третього, четвертого* і *шостого* порядків. Тільки ці осі забезпечують рівнобіжне перенесення елементарної комірки в процесі її трансляції. Сформоване уявлення про ідеальні кристали суперечить наявності в них осей симетрії *п'ятого, сьомого* і *вищих* порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму) кристала.

Уперше в 1984 р. Шехтман описав металевий сплав з незвичайними властивостями – віссю симетрії *п'ятого* порядку. Цей сплав було створено швидким охолодженням розплаву алюмінію і марганцю (зі швидкістю охолодження близько 10^6 К/с). У цьому сплаві виявилися зерна у формі правильного додекаедра – тіла з поворотними осями симетрії п'ятого порядку. Як відомо, осі симетрії п'ятого порядку мають два типи з п'яти відомих правильних опуклих багатогранників – *ікосаедр* і *додекаедр* (рис. 2.4). Можливість існування тільки п'яти правильних опуклих багатогранників уперше довів ще Ейлер.

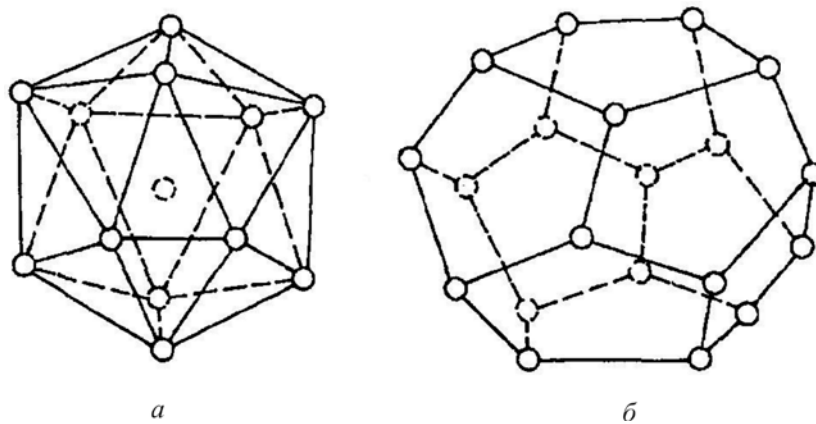


Рис. 2.4. Моделі однієї з квазікристалічних структур:

a – тринадцятиатомний ікосаедр; *б* – двадцятиатомний пентагональний додекаедр

Ікосаедр являє собою правильний багатогранник, що складається з 20 граней – рівносторонніх трикутників – і має 12 вершин та 30 ребер (рис. 2.4, *a*). **Додекаедр** – це правильний багатогранник, що складається з 12 граней (правильних п'ятикутників) і має 30 ребер та 20 вершин (рис. 2.4, *б*).

Ікосаедр і додекаедр описуються однаковими елементами симетрії, зокрема й осями симетрії п'ятого порядку (тому відповідну симетрію називають *ікосаедричною*). Додекаедр та ікосаедр уписуються один в один, подібно до куба й октаедра. Оскільки в ідеальних кристалах вісь симетрії п'ятого порядку заборонена, то ікосаедр і додекаедр в описі трансляційної симетрії в *класичній кристалографії* не використовувалися.

Дифракційна картина розсіювання рентгенівських променів на сплаві алюмінію і марганцю являє собою регулярні максимуми, що відповідають

структурі, яка має *поворотну симетрію п'ятого порядку*. Подібна дифракційна картина може утворитися тільки в тому разі, коли сама атомна структура має вісь симетрії п'ятого порядку. Це означає, що ікосаедрична симетрія може бути властива не тільки зерну металу (об'єкта розміром кілька сотень мікронів), але й розміщенню атомів в елементарних комірках.

Виявлена структура, названа «шехтманітом», спочатку видавалася парадоксальною. Різкі рефлекси свідчили про впорядкування атомів у структурі, а наявність осі симетрії п'ятого порядку – про те, що досліджений матеріал у звичайному розумінні не можна вважати кристалом. Додаткові дослідження «шехтманіту» методом електронної мікроскопії підтвердили однорідність отриманої речовини і збереження обертальної симетрії п'ятого порядку в мікроділянках розміром кілька десятків нанометрів, що унеможливило пояснення незвичайної для кристалів симетрії п'ятого порядку двійникуванням структури.

Дотепер уже виявлено й синтезовано багато аналогічних структур сплавів, названих *квазікристалами*. Наприклад, квазікристали можна отримати різким охолодженням розплаву алюмінію, міді й заліза, в якому у процесі затвердіння утворюються додекаедричні зерна. У більшості синтезованих квазікристалів за допомогою рентгенодифракційних досліджень були виявлені характерні структури з ікосаедричною симетрією, властивою точковій групі симетрії $m\bar{3}5$, що містить поворотні осі п'ятого порядку. Крім того, знайдено й інші квазікристали – з поворотними осями симетрії *восьмого, десятого й дванадцятого* порядків (усі ці осі симетрії також «заборонені» у трансляційній симетрії ідеальних кристалів).

Квазікристали зазвичай складаються з атомів металів і (іноді) кремнію, наприклад сплави Al–Li–Cu, Al–Pd–Mn, Zn–Mg–Y, Al–Cu–Co–Si, Al–Ni–Co, Au–Na–Si та деякі інші.

Структура квазікристалів характеризується сполученням нетрадиційної локальної симетрії (наприклад, ікосаедричної) з далеким упорядкуванням, що забезпечує різкі піки дифракційної картини, що спо-

стерігаються в експерименті. Після виявлення квазікристалів з віссю симетрії п'ятого порядку природно залучати для їх модельної характеристики правильні багатогранники: додекаедр та ікосаедр.

Наприклад, ікосаедричні кластери можна використовувати в моделі, що складається з однакових твердих сфер, якими зображують атоми. З чотирьох щільно з'єднаних сфер можна утворити тетраедричну структуру, обмеживши її площинами, що проходять через центри цих сфер, правильний тетраедр. Сполучення 20 таких тетраедрів утворює дещо спотворений ікосаедр. Подібну ж структуру можна побудувати, оточивши тверду сферу 12 рівновіддаленими сферами. Однак між 12 периферійними сферами, що зображують атоми, неминуче виникають зазори, оскільки в цьому випадку кожен атом буде віддалений приблизно на 5 % один від одного порівняно з відстанню до центрального атома. Щільне заповнення простору такими ікосаедричними кластерами має швидко порушитися, тобто таке ікосаедричне пакування не може поширитися на весь кристал.

Структури, що мають близький ікосаедричний порядок, називають *металевими стеклами*. Вони утворюються в умовах дуже швидкого охолодження (близько 10^6 К/с) деяких розплавів металів. Такі структури мають тільки близький порядок, і, будучи аморфними, формують рентгенівський спектр із широкими розмитими максимумами. У квазікристалах, однак, рентгенівські максимуми виражені чітко.

Для пояснення спектрів квазікристалів висувалася ідея про наявність на межах ікосаедричних кластерів регулярних спотворень, що могли б забезпечити далекий порядок у структурі й, отже, сформувати рентгенівську дифракційну картину з вузькими піками. Тому для характеристики деяких квазікристалів пропонувалися досить складні структурні одиниці, що містять кілька десятків атомів. Але в цьому разі виникла проблема фізичної природи формування і стабільності настільки складних кластерів. Більш того, рентгенівські й нейтронодифракційні методи показали, що в реальних структурах квазікристалів лише мала частина атомів має ікосаедричне оточення.

Таким чином, для забезпечення реально існуючого далекого порядку всі квазікристаличні структури мають бути «нетрансляційно» упорядкованими. Тобто у цих структурах простір заповнюється атомами (молекулами) за певним алгоритмом, коли далекий порядок забезпечується без повної трансляційної симетрії. Без трансляційного обмеження така квазікристалична структура може мати осі п'ятого порядку. Упорядковане розміщення структурних одиниць забезпечує інтерференцію рентгенівських хвиль, розсіяних атомами в певних напрямках, та утворення вузьких і сильних дифракційних рефлексів.

Основні ідеї побудови квазікристалів розглядалися на одновимірних і двовимірних структурах. Забезпечити далекий порядок в **одновимірній (1D)** структурі без трансляційної симетрії можна різними способами. Наприклад, далекий порядок розміщення атомів можна змодельовувати в лінійному ланцюжку атомів з міжатомною відстанню a в разі зсуву кожного атома на відстань

$$\Delta_j = c a \sin(2\pi\sigma_j a),$$

де c – деяке число; j – порядковий номер атома.

Якщо число c ірраціональне, то зсуви всіх атомів будуть різними, навіть якщо розглядати нескінченний ланцюжок з певною кількістю атомів. Створена таким методом одновимірна (1D) структура не має жодної трансляції. Разом з тим координати всіх атомів визначаються єдиним законом, тобто визначена послідовність є абсолютно упорядкованою структурою. Трансляційна симетрія в цьому разі викликана не хаотичним зсувом атомів (що характерно для аморфних структур), а накладенням таких двох неспіврозмірних періодичностей у їх розміщенні, а відношення їх періодів – ірраціональне число. Оскільки випадкових зсувів атомів не спостерігається, то нетрансляційне упорядкування зумовлює дифракційну картину розсіювання рентгенівських хвиль, що характеризується чітко вираженими максимумами. Побудований у такий спосіб ланцюжок атомів є прикладом 1D-квазікристала. Цей приклад показує доцільність використання ірраціональних чисел для побудови моделей квазікристалів.

Як математичну модель *двовимірних (2D)* квазікристалів можна використати «мозаїку Пенроуза» (рис. 2.5). Ця структура принципово відрізняється від класичних «застиглих» форм ідеальних кристалів. Пенроуз розробив алгоритм заповнення нескінченної площини без порожнеч і перекриттів фігурами всього двох видів. Обидві фігури, необхідні для побудови мозаїки Пенроуза, являють собою ромби з однаковими сторонами. Внутрішні кути «широкого» ромба дорівнюють 72° і 108° , а внутрішні кути «вузького» ромба – 36° і 144° .

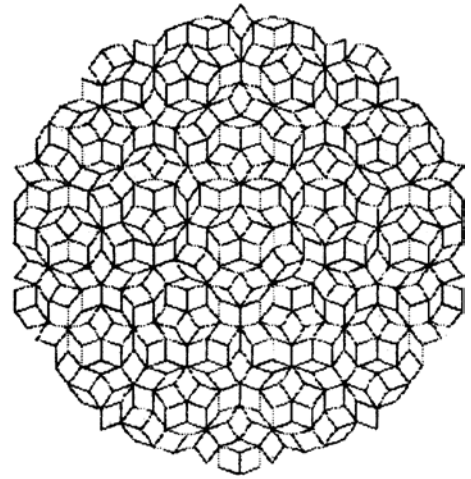


Рис. 2.5. Мозаїка Пенроуза – зразок двовимірної квазікристалічної структури

Мозаїкою з таких ромбів можна заповнити весь «нескінченний» простір на площині, але тільки за спеціального вибору кутів цих ромбів. Примітно, що відношення кількості «вузьких» ромбів до кількості «широких» ромбів точно дорівнює величині *золотого перерізу*. Золотим перерізом називають певне число $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0,618\dots$, що дорівнює відношенню двох частин цілого (Φ і S), яке підпорядковується такому правилу: відношення більшої частини Φ до цілого дорівнює відношенню меншої частини S до більшої частини: $\Phi/(\Phi + S) = S/\Phi$.

Оскільки золотий переріз являє собою ірраціональне число, то і в розглянутій мозаїці неможливо виділити яку-небудь елементарну комірку, що містить цілу кількість ромбів кожного виду за будь-якої трансляції, якою можна було б заповнити площину. Отже, мозаїка Пенроуза не є *2D*-кристалом у традиційному розумінні, але являє собою *2D-квазікристал*.

Важливо звернути увагу на такі факти:

- істотно те, що побудова мозаїк реалізується за визначеними алгоритмами, тобто мозаїки є не випадковими, а упорядкованими структурами;
- розрахунком розсіювання рентгенівських променів для структури,

утвореної атомами, розміщеними у вершинах фігур мозаїки Пенроуза, було виявлено, що дифракційна картина має поворотну симетрію *п'ятого порядку*. Річ у тім, що мозаїка Пенроуза містить правильні десятикутники, що мають абсолютно однакові орієнтації;

– ромби мозаїки (з рівнобіжними сторонами) утворюють п'ять сімей паралельних ліній. Лінії з різних сімей перетинаються під кутами, кратними куту 72° .

Отже, у мозаїці Пенроуза є далекий порядок, що й забезпечує дифракційну картину з поворотною симетрією п'ятого порядку.

Після відкриття «шехтманіту» було вивчено і *тривимірне (3D)* узагальнення мозаїки Пенроуза, що має ікосаедричну симетрію. Експериментальні дослідження показали, що в реальних квазікристалах більшість атомів мають такі найближчі сусідні атоми, які розміщені у вершинах правильного додекаедра. Однак у разі побудови структури з твердих сфер із двадцятьма вершинами додекаедра реальні атоми займають не більше восьми вершин. Тому перша координаційна сфера кожного атома може змінюватися.

Подібні структури, що мають як близький, так і далекий порядок (але не звичайний трансляційний), можна побудувати з ромбоєдрів тільки двох типів: один з ромбоєдрів – стисканням куба вздовж його просторової діагоналі, другий – розтяганням куба вздовж його просторової діагоналі. У двох протилежних вершинах першого ромбоєдра сходяться три однакові тупі кути граней:

$$\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx 109^\circ 39''.$$

У двох протилежних вершинах другого ромбоєдра сходяться три рівні гострі кути $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70^\circ 32''$. Всі грані обох ромбоєдрів однакові, а довжини просторових діагоналей утворюють золотий переріз.

Щільно упакувавши такі ромбоєдри, можна побудувати кластери із симетрією ікосаедра. У «нескінченній» тривимірній мозаїці відношення кількості ромбоєдрів одного типу до кількості ромбоєдрів іншого типу,

так само, як і в «паркеті» Пенроуза, дорівнює величині золотого перерізу. Цю мозаїку також не можна створити традиційною трансляцією одного елементарного осередку. Розрахунки дифракційної картини, побудованої розсіюванням рентгенівських променів, виявилися близькими до тих, що були розраховані для «шехтманіту».

Алгоритм пакування $2D$ -ромбів або $3D$ -ромбоедрів у мозаїках Пенроуза складається з декількох кроків і тому має альтернативи. Зі зростанням реального квазікристала можливі збої алгоритму побудови структури, тому в квазікристалі можуть утворюватися ділянки з її порушенням. Подібні аморфні вкраплення розширюють піки на рентгенівській дифракційній картині, що й спостерігається в експериментах. Крім того, свідченням наявності локальних ділянок безпорядку є низька електропровідність синтезованих квазікристалів металевих сплавів, у той час, як щільнопаковані структури, побудовані за алгоритмом Пенроуза, мають добре проводити електричний струм.

Квазікристали зазвичай отримують різким охолодженням сплавів, у мікроструктурі яких переважають нетрансляційні осі симетрії. Тому в умовах нерівноважного охолодження – методом «теплого шоку» – виникають і стабілізуються передусім ті структури близького порядку (наприклад ті, що мають осі п'ятого порядку), які характерні для локальної електронної структури розплаву й не заборонені симетрією кулі. Ці структурні елементи (у розгляданому випадку з осями п'ятого порядку) залишаються в «застиглій» після теплового удару структурі і забезпечують у ній далекий порядок. Річ у тім, що утворювані кластери можуть мати достатню енергію внутрішнього зв'язку, щоб протистояти тепловому руху й зберігати елементи симетрії, неординарної для ідеального (трансляційного) далекого порядку. Сплав, що зазнав різкої зміни температури, властиві «статичні» елементи симетрії, забезпечувані динамікою трансляційної ґратки. Тому властивості такого сплаву стають нетрадиційними.

2.2. Вуглецеві наноструктури, графен і фулерени

Вуглець у таблиці Менделєєва належить до підгрупи 4А. Атомна маса вуглецю – 12. Електронна оболонка атома вуглецю містить чотири валентні електрони з конфігурацією s^2p^2 , що дозволяє атому вуглецю мати такі валентності: -4 , $+2$, $+4$. Вуглець демонструє велику різноманітність унікальних властивостей. Тому як сам вуглець, так і його сполуки є об'єктами фундаментальних досліджень і застосовуються у багатьох галузях техніки.

Крім аморфної *сажі*, раніше були відомі тільки дві кристалічні (тривимірні) алотропні модифікації вуглецю: *графіт* і *алмаз*. Нещодавно до них додався ще й *фулерит* – нова об'ємна форма вуглецю, яка являє собою кристалічну структуру, що складається з молекул C_{60} .

2.2.1. Класифікація вуглецевих структур

Важливим досягненням наноелектроніки стало відкриття *нанорозмірних сполук*, утворених атомами вуглецю: *карбіну*, *графену*, *фулеренів* та *нанотрубок*. Сучасну класифікацію вуглецевих структур показано на рис. 2.6.

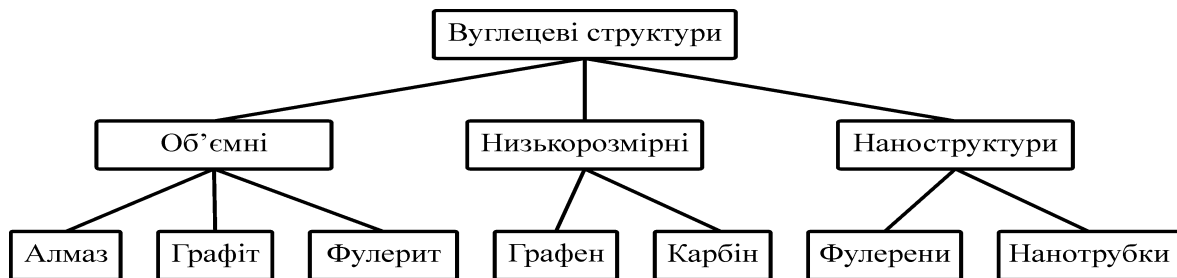


Рис. 2.6. Вуглецеві структури: об'ємні (3D), низькорозмірні (2D і 1D) та наноструктурні

Класичними (об'ємними) структурами вуглецю є алмаз і графіт (рис. 2.6). *Алмаз* – тривимірна (просторова) форма вуглецю – утворений атомами вуглецю в стані sp^3 -гібридизації. У кристалі алмазу кожен атом вуглецю оточений *чотирма* іншими, розміщеними у вузлах тетраедра (рис. 2.7, *a*). Сусідні атоми з'єднуються між собою сильними ковалентними зв'язками, що й визначає високу твердість алмазу. Відстань між атомами дорівнює 0,154 нм. У *графіті* окремі атоми вуглецю, з'єднуючись між собою, утворюють гексагональну ґратку, у якій кожен атом оточений

трьома сусідніми. У цій квазидвовимірній (площинній) формі вуглецю усі атоми вуглецю перебувають у стані sp^2 -гібридації (рис. 2.7, б). Безліч таких ґраток розміщуються одна над одною шарами. Участь в утворенні ковалентного хімічного зв'язку із сусідніми атомами беруть по три електрони кожного атома, створюючи σ -зв'язок. Відстань між атомами у вузлах гексагональної ґратки графіту дорівнює 0,142 нм – менше ніж в алмазі. Це означає, що сусідні атоми всередині кожного шару графіту зв'язані між собою дуже міцними ковалентними зв'язками. Але шари з'єднуються один з одним слабкими вандерваальсовими силами, у яких бере участь четвертий електрон атома вуглецю.

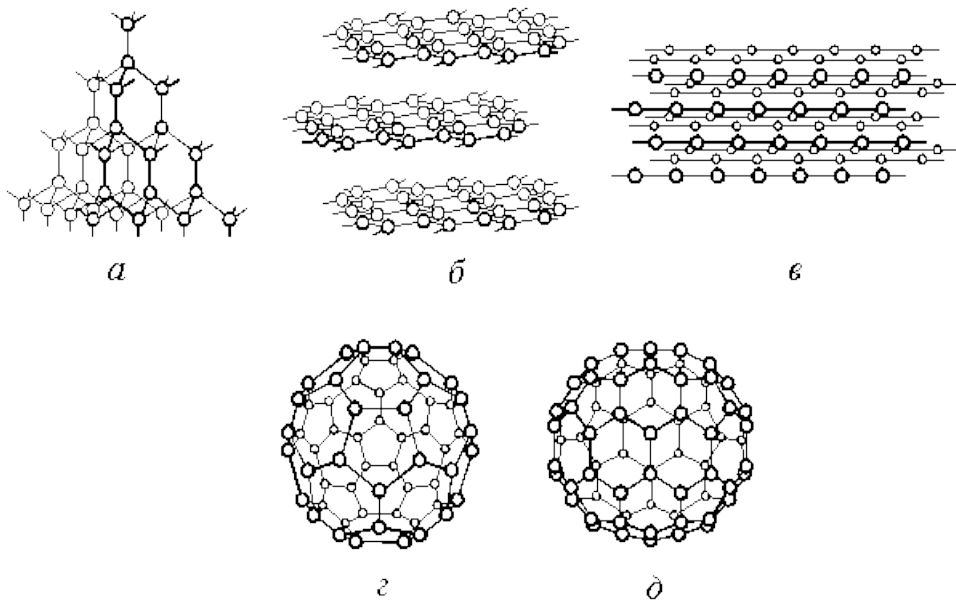


Рис. 2.7. Розміщення атомів вуглецю в різних структурах:
a – алмаз; *б* – графіт; *в* – карбін; *г* – фулерен C_{60} ; *д* – фулерен C_{70}

Гексагональні ґратки графіту віддалені одна від одної на відстань 0,335 нм, що більше ніж у два рази перевищує відстань між атомами всередині ґратки. Зв'язок між шарами називається π -зв'язком. Велика відстань між шарами визначає слабкість сил, що зв'язують шари. Така структура – міцні прошарки, слабо зв'язані між собою, – зумовлює специфічні властивості графіту: зокрема його пластичність, яка пояснюється легким ковзанням шарів відносно один одного, а також низьку твердість й анізотропію властивостей.

Про те, що вуглець може бути ще й у третій алотропній модифікації стало відомо ще у 1960-х роках, коли був уперше добутий *карбін*.

Карбін – це *лінійний полімер вуглецю*, який можна створити у штучних умовах у вигляді довгих ланцюжків атомів вуглецю, паралельних один одному (рис. 2.7, в). Передбачалося, що його структура являє собою упаковання одновимірних лінійних ланцюжків, але й дотепер немає єдиної думки щодо його структури. Зокрема вважають, що карбін є полімером з атомів вуглецю, який не можна розглядати як кристалічну речовину.

Карбін одержують у вигляді волокон, порошку, а також плівок різноманітної структури: довгі неупорядковані ланцюжки, аморфний і квазіаморфний матеріал з мікрокристалічними вкрапленнями, пошарово орієнтовані ланцюжки. Частинки кристалічного карбіну мають огранування і пластинчасту форму кристалів, бувають також частинки у вигляді волокон завдовжки до 10 мм.

Під час конденсації карбіну на підкладках були сформовані його шари, у яких лінійні ланцюжки вуглецю орієнтовані переважно *нормально відносно підкладки*. Ланцюжкова (лінійна) структура карбіну утворюється *sp*-гібридизованим атомом вуглецю. У дуже довгій молекулі карбіну атоми вуглецю з'єднані в ланцюжки по черзі: або потрійними й одинарними зв'язками, або постійно подвійними зв'язками, причому під впливом світла його електропровідність значно збільшується.

Карбін має напівпровідникові властивості, що дозволяють його застосовувати на практиці, зокрема у високотемпературних *фотоелементах*. Завдяки високій біологічній сумісності й нетоксичності карбіну особливо важливого значення набуває його використання в медичних технологіях. Карбіноподібний вуглець, а також алмазоподібні вуглецеві плівки, що містять структурні елементи карбіну, вже застосовують у медицині для виготовлення міцних шовних ниток, для покриття тертьових поверхонь штучних суглобів, а зовсім недавно його почали застосовувати і в офтальмології.

Графен – це *площинний полімер вуглецю*, який являє собою шар атомів вуглецю (товщиною один атом), з'єднаних за допомогою *sp²*-

зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Його можна подати як один шар графіту, відділений від об'ємного кристала. Графен характеризується великою механічною жорсткістю і високою теплопровідністю. Висока рухливість носіїв заряду в графені за кімнатної температури робить його перспективним матеріалом для використання у всіляких приладах. Зокрема, графен можна розглядати як один з перспективних матеріалів наноелектроніки, яким у деяких випадках можна замінити кремній в інтегральних мікросхемах.

Фулерени – це молекулярні сполуки, що належать до однієї з нових форм вуглецю і являють собою замкнені багатогранники, складені з атомів вуглецю, які розміщуються на поверхні випуклого багатогранника (рис. 2.7, *г, д*). Відкриття фулеренів було відзначено Нобелівською премією.

Спочатку цей клас сполук був обмежений лише структурами тільки з п'яти- і шестикутних граней. Найбільш стабільна форма фулеренів – молекула C_{60} – замкнений багатогранник, побудований з п'яти- і шестикутних граней. Назва «фулерен» походить від імені американського архітектора Б. Фулера, що застосовував для будівництва куполів будинків п'яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів. Імовірним застосуванням фулеренів є оптичні заслони, захисні покриття, фоторезисти субмікронного розміру та матеріали для виготовлення алмазних плівок. Крім того, фулерени і їх різні хімічні похідні разом з напівпровідними полімерами використовують для виготовлення сонячних елементів.

Фулеритами називають конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів. Крім того, актуальними сполуками є **фулериди** – кристали фулеритів, леговані атомами лужних металів. Деякі фулериди демонструють *високотемпературну надпровідність*: наприклад, у фулериді-надпровіднику $RbCs_2C_{60}$ критична температура $T_{кр} = 33$ К.

Клатрати – це наноклітинні матеріали, які слід поставити поряд з графеном і фулереном. Каркаси добре вивчених звичайних (наприклад,

водних) клатратів утворені молекулами води або деяких органічних речовин, наприклад гідрохінону, а впровадженими частинками («гостями») є різноманітні гази й рідини. Але для субмікроелектроніки та наноелектроніки становлять інтерес інші клатрати, які ґрунтуються на кристаликах, ґратки яких являють собою впорядковану систему, що складається з атомів напівпровідникових елементів, наприклад Si, Ge, Sn та ін.

Такі клатрати можуть бути дуже міцними матеріалами, як графен і фулерени. Наноклатрати – це молекулярні ансамблі, в яких підструктури «гостя» і «господаря» сполучені слабкими зв'язками, у той час, як ґратка «господаря» побудована з міцних ковалентних зв'язків, а в її порожнинах розміщуються рухливі атоми або молекули «гостя», здатні коливатися або обертатися всередині призначеного для них об'єму. Ця особливість клатратів зумовила їх особливі термоелектричні властивості: високу електронну провідність з малою теплопровідністю, що визначає високу ефективність клатратів у термоелектричних перетворювачах. Завдяки можливостям зберігання та звільнення інших атомів і молекул (зокрема водню) фулерени й клатрати можуть бути принципово важливі для енергетики майбутнього. Існування клатратів, як і інших типів субмолекулярних ансамблів, визначається не стільки хімічною природою їх речовини, скільки топологічною, геометричною й зарядовою відповідністю підструктур «гостя» і «господаря», що називають комплементарністю.

Вуглецеві нанотрубки – це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох мікрометрів. Вони складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових шарів (графенів) і закінчуються напівсферичною головкою. Розрізняють *металеві* й *напівпровідникові* вуглецеві нанотрубки.

Металеві нанотрубки добре проводять електричний струм навіть поблизу абсолютного нуля температур, у той час, як електропровідність напівпровідникових нанотрубок за температури абсолютного нуля

дорівнює нулю і зростає у разі підвищення температури. Напівпровідникові властивості нанотрубок зумовлені щільною на рівні Фермі. У реальних умовах трубки нерідко виходять багат шаровими, тобто являють собою одношарові нанотрубки, вкладені одна в одну.

Трубки мають дуже малий діаметр і являють собою мікрокапіляри. Тому їх застосовують як капсули для активних молекул, для збереження металів і газів та ін. Висока механічна міцність дозволяє застосовувати вуглецеві матеріали на основі нанотрубок як надміцні нитки, сплетені з трубок шнури і композитні матеріали. Широко відомі застосування нанотрубок у мікроелектроніці: транзистори, нанопровідники, прозорі електропровідні поверхні, мініатюрні датчики з ультрависокою чутливістю для виявлення молекул у газовому середовищі або в розчинах, оптичні дисплеї і світлодіоди.

2.2.2. Графен

Графен є не просто частиною якої-небудь з інших відомих модифікацій вуглецю (наприклад, графіту). Через особливості енергетичного спектра носіїв заряду він виявляє специфічні електрофізичні властивості, які відрізняють його від інших двовимірних систем.

Графен є плоским двовимірним алотропом вуглецю, так само, як і одностінні нанотрубки є квазіодновимірним алотропом вуглецю, тобто графен – це вуглецева плівка завтовшки один атом. Структуру графену можна уявити у вигляді двовимірного «зрізу» кристалічної гексагональної ґратки графіту (рис. 2.8). У графені атоми вуглецю з'єднані у вигляді бджолиних стільників. Кожен атом вуглецю оточений трьома найближчими сусідніми атомами, а зв'язок у площині є sp^2 -гібридацією. Шар графену можна було б згорнути в нанотрубку, або зв'язати в фулерен, або виготовити з нього шаруватий графіт.

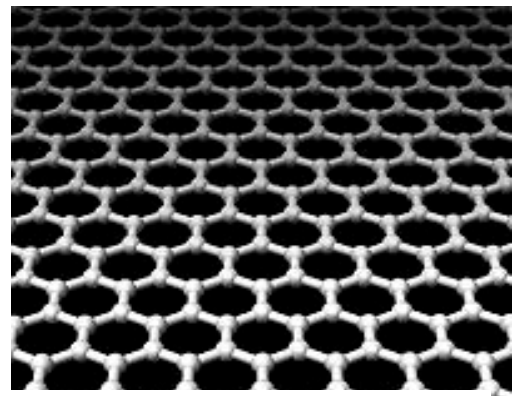


Рис. 2.8. Кристалічна структура графену – гексагональна ґратка

Графен винайдено й кваліфіковано лише недавно (у 2004 р.), однак його дослідження викликало підвищений інтерес. Відкриття незвичайних властивостей графену відзначено Нобелівською премією у 2010 р.

Особливий інтерес до графену з'явився вже після відкриття вуглецевих нанотрубок, для яких уся первісна теорія властивостей будувалася на спрощеній моделі нанотрубки як розгорнутого циліндра. Тому й теорія властивостей графену (як додаток до нанотрубок) добре розроблена. Раніше вважалося, що вільну ідеальну двовимірну плівку створити неможливо через її нестійкість до згортання та плавлення. Проте натеper графен успішно синтезується.

Спочатку основний спосіб отримання графену ґрунтувався на механічному відщепленні шарів графіту. Крім порівняно простого методу відшаровування від графіту, графен отримують механічним зрізанням верхнього шару графітового блока з наступним поділом його на атомарні моношари за допомогою лазера. Цей метод дозволяє виготовляти якісні зразки графену, що мають високу рухливість носіїв заряду. Однак метод відщеплення не припускає масштабного виробництва, оскільки є ручною процедурою. Відомий і інший спосіб виготовлення графену – метод термічного розкладання підкладки карбїду кремнію; такий метод набагато ближчий до промислового виробництва.

Один з напрямів застосування полягає у використанні графену як дуже чутливого сенсора для виявлення окремих молекул хімічних речовин на поверхні плівки. Досліджували такі речовини, як NH_3 , CO , H_2O , NO_2 . Сенсори розміром 1×1 мкм² використовували для детектування приєднання окремих молекул NO_2 до графену. Принцип дії цього сенсора полягає в можливості різних молекул у графені відігравати роль донорів чи акцепторів, що, у свою чергу, змінює електричний опір графену.

Досліджено вплив різних домішок на провідність графену. Було показано, що молекула NO_2 є ефективним акцептором завдяки своїй парамагнітній властивості, а діамагнітна молекула N_2O_4 створює енергетичний рівень, близький до точки електронейтральності. У загальному випадку

домішки, молекули яких мають магнітний момент (неспарений електрон), характеризуються більш сильними легувальними властивостями.

Вивчення графену показало, що він завдяки своїй високій міцності й електропровідності є не тільки цінним матеріалом для ряду галузей промисловості, але й може використовуватися для проведення експериментів з перевірки положень теорії відносності. Річ у тім, що в графені електричні заряди поводяться як релятивістські частинки з нульовою масою спокою. Як відомо, поблизу діраківських точок квазічастинки (у цьому випадку – це електрони і дірки) характеризуються *лінійним* законом дисперсії. Ці частинки, відомі як безмасові ферміони Дірака, раніше були передбачені теорією відносності Ейнштейна й описані рівнянням Дірака.

Таким чином, графен – двовимірний вуглець – має електронні властивості, зовсім не схожі на властивості інших матеріалів електронної техніки. Графен є напівпровідником, але його незвичайна властивість полягає в тому, що ширина забороненої зони в ньому точно дорівнює нулю.

Унікальна зонна структура графену зумовлює екзотичні ефекти, які можуть сприяти вдосконаленню характеристик електронних приладів. На відміну від більшості матеріалів швидкість носіїв заряду в графені не зменшується ні поблизу верху валентної зони, ні біля дна зони провідності. Вона стала у всіх зонах, включаючи точку, де зона провідності і валентна зона стикаються. Крім того, що графен не має забороненої зони кінцевої ширини (інші напівпровідникові матеріали характеризуються шириною забороненої зони 1–2 еВ), енергія електрона в графені є лінійною функцією його імпульсу в двовимірному шарі (в усіх інших квазідвовимірних матеріалах енергія електронів пропорційна квадрату імпульсу).

Така лінійна дисперсійна залежність енергії від імпульсу подібна до закону дисперсії *фотонів у вільному просторі*, яка описується рівнянням Дірака. Це означає, що електрони в графені рухаються з постійною швидкістю незалежно від напрямку їх імпульсу, тобто поводяться як фотони. Це справедливо і в граничному випадку – в точці Дірака, де гу-

стина станів зникає. Ця особливість графену зумовлює існування в ньому цілочислового квантового ефекту Холла.

З нових фізичних результатів експериментів з графеном варто відзначити деякі релятивістські ефекти. Зокрема, безмасові ферміони (передбачені Діраком) у магнітному полі набувають динамічної маси, описуваної за допомогою відомого рівняння $E = mc^2$, так само, як її здобувають фотони (бозе-частинки, що не мають маси спокою) під дією сили тяжіння Сонця.

Електронні польові прилади на графені використовують ту обставину, що напруга на заслоні модулює густину станів у графені й перемикає його між точкою Дірака і станами з високою провідністю. Цей механізм перемикавання покладено в основу принципу роботи польового транзистора. На відміну від двовимірних електронних шарів у напівпровідниках, де носії заряду стають нерухомими за низької густини станів, рухливість носіїв заряду в графені залишається високою, навіть коли густина станів стає нульовою в точці Дірака. Тому існує істотна відмінність між напівпровідниковими нанотрубками із забороненою зоною порядку 1 еВ, яка ефективно блокує струм у «вимкненому» (зворотному) режимі, у той час, як стан з низькою провідністю в графені має кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля. Мінімальна провідність графену визначається дефектами, крайовими ефектами, домішками й підкладкою, на яку його нанесено.

Однак, якщо графен нанесено на підкладку з діелектрика (наприклад, SiO_2), то флуктуації електричного потенціалу підкладки розмивають фізичну картину в точці Дірака, оскільки підкладка частково зв'язує електричні заряди, індукуючи в графені «заряд зображення». У результаті в графені створюється електронно-дірковий безладний фон, і провідність визначається рівнем цього безладу (на відміну від інших матеріалів, де провідність наближається до нуля зі збільшенням неупорядкованості структури).

Для дослідження власних електронних властивостей графену поблизу точки Дірака зразки графену підвішували на золотих або титанових кон-

тактних електродах, щоб уникнути впливу підкладки (рис. 2.9). У цьому випадку мінімальна провідність у точці Дірака за низьких температур наближається до фундаментального теоретичного значення $4e^2 / h$.

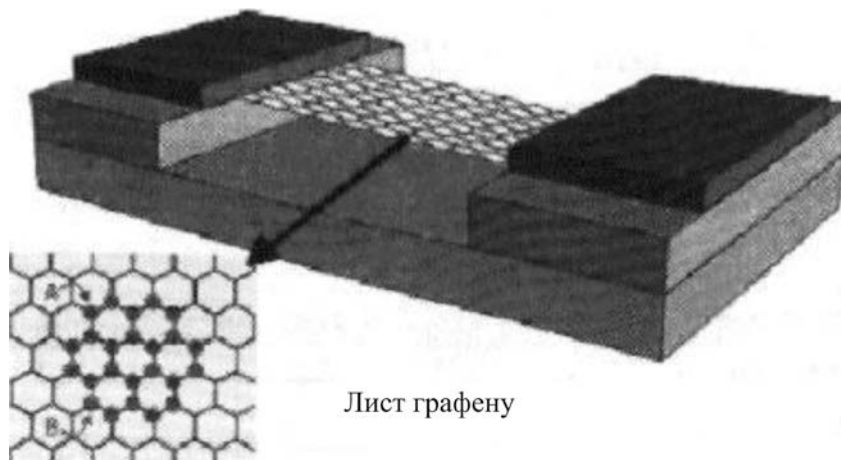


Рис. 2.9. Макет електронного пристрою з підвішеним шаром графену

Провідність графену зменшується через наявність дефектів і домішок, а також механічних напружень між плівкою графену й підкладкою.

Дослідження межі між графеном і стоковим або істоковим електродами проводилося сфокусованим променем лазера, напрямленим на графен, нанесений на підкладку, з вимірюванням фотоструму залежно від положення променя лазера. Виявилось, що, крім електронно-діркового «паразитного фону», наведеного в графені підкладкою, краї графенової пластинки мають провідність p -типу. Це означає, що в разі переходу між n - та p -типами провідності залежно від напруги на заслоні крайові області перемикаються раніше за центральну. Тому можна реверсувати крайові ефекти хімічними методами й змінювати концентрацію носіїв по краях графену або в його центральній частині. Якщо довжина каналу транзистора менша за 5 нм, то немає потреби використовувати в транзисторі підкладку. Якщо довжина графенового каналу менша ніж 1 нм, транзистор може керуватися лазерним променем.

Перехід між станами з високою і низькою провідністю залежно від напруги на заслоні у графені є дуже різкою функцією, а густина станів у точці Дірака зменшується до 10^{10} см^{-2} . Для кімнатних температур рух-

лівість електронів становить $10^4 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Ця рухливість значно вища, ніж рухливість носіїв заряду в існуючих кремнієвих приладах.

Дуже великі значення рухливості в графені свідчать, що електрони в ньому рухаються за балістичним механізмом. Це означає, що транзистори з графеновими каналами можуть працювати у гігагерцовому діапазоні частот.

Компанія IBM розробила транзистор на основі графену, який працює на частоті 26 ГГц. Структуру транзистора з каналом із графену показано на рис. 2.10.

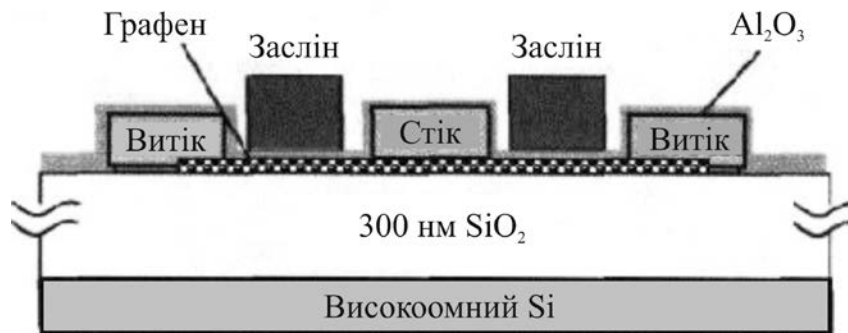


Рис. 2.10. Структура транзистора з каналом із графену

Виявлено, що покриття деталей транзистора шаром діелектрика Al_2O_3 приблизно в чотири рази зменшує провідність транзистора і зміщує положення мінімуму провідності в бік значно менших напруг заслона. Крім того, після пасивації Al_2O_3 залежність провідності від напруги заслона набуває гістерезисного характеру, що можна використати для створення пристроїв пам'яті. Частотна залежність коефіцієнта підсилення транзистора за струмом також сильно залежить від наявності пасивувального шару Al_2O_3 : після пасивації підсилення зростає в 2–4 рази, а частотна залежність підсилення стає лінійною в подвійному логарифмічному масштабі.

Структура транзистора з каналом у вигляді «підвішеного» шару графену (рис. 2.10) аналогічна структурі транзистора з каналом із нанотрубки. Відмінність від транзистора з каналом на нанотрубці полягає в стані низької провідності графену (транзистор має кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля). Металеві електроди контак-

тують з моношаром графену, підвішеним над кремнієвою підкладкою. Такий прилад має надвисоку рухливість носіїв заряду і дуже вузький перехід в точці Дірака. Напруга на заслоні модулює густину станів у графені й перемикає його між точкою Дірака й станами з високою провідністю.

2.2.3. Фулерени

Фулерени являють собою нову форму вуглецю – *молекулярну*. Виявлено, що молекули чистого вуглецю можуть мати замкнену поверхню у формі сфери або сфероїда. Зовнішня електронна оболонка s^2p^2 забезпечує досить стійкі зв'язки, коли сусідні атоми утворюють п'яти- й шестикутники, з яких формуються *кластери вуглецю*. Ця ж структура оптимальна для найбільш стійких кластерів вуглецю. Наприклад, структура C_{60} містить 12 правильних п'ятикутників (пентагонів) і 20 нерівносторонніх шестикутників (гексагонів), і в ній слід розрізняти два типи зв'язків. Один з них *подвійний* і є загальною стороною двох шестикутників, а другий – *одинарний* – є загальною стороною п'яти- й шестикутника. Експериментально встановлено, що довжина сторін C–C, які з'єднують два гексагони, дорівнює 0,139 нм, тоді як довжина сторін C–C, що з'єднують гексагон з пентагоном, – близько 0,144 нм. Довгі сторони в ґратці зв'язків C_{60} відповідають одинарним, а більш короткі – подвійним зв'язкам. Таким чином, шестикутники, що складають структуру молекули C_{60} , мало відрізняються від правильних шестикутників, які є основою графіту, у якому сторона правильного шестикутника дорівнює 0,142 нм.

Відкриття у 1985 р. цієї молекулярної форми вуглецю дозволило розширити коло нових синтезованих матеріалів з надзвичайними фізико-хімічними властивостями. Почалося з повідомлення, що мас-спектри парів графіту, добутих у результаті впливу на графіт лазерним променем, мають інтенсивний пік масою 720 (12×60), походження якого пояснювалося наявністю молекул C_{60} . Інший, менш інтенсивний пік, який відповідає масі 840 (12×70), зумовлений молекулою C_{70} .

Згодом у мас-спектрах продуктів випаровування графіту були виявлені інші стабільні кластери C_n , де $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82$ і т. д. Але найбільш стабільними з них є C_{60} і C_{70} . Молекули C_{60} і C_{70} й інші, які мали форму *замкненої поверхні*, стали називати *фулеренами*. Форма фулерену C_{70} схожа на м'яч для гри в регбі. Довжини зв'язків змінюються в межах 0,137–0,147 нм. Найкоротші зв'язки з'єднують вершини двох різних пентагонів. Найбільш довгі зв'язки розміщені в п'ятикутних комірках. Висота молекули C_{70} дорівнює 0,78 нм. Екваторіальна площина має діаметр 0,694 нм і звужена на 0,05 нм.

Фулерен C_{60} показано у вигляді зрізаного ікосаедра на рис. 2.11, а, а електронне оточення цього фулерену – на рис. 2.11, б.

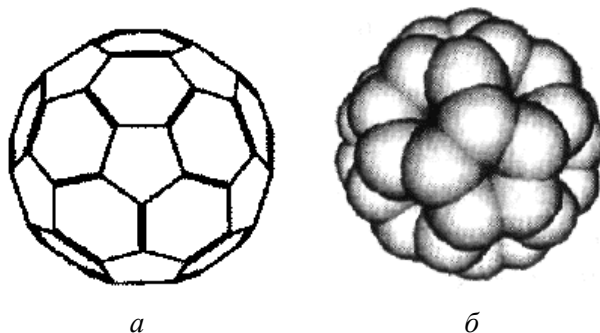


Рис. 2.11. Різні моделі фулерену C_{60} : а – шести- та п'ятигранники зрізаного ікосаедра; б – електронна хмара на поверхні фулерену

Під час вивчення властивостей фулеренів було виявлено надзвичайно високу механічну й хімічну стійкість молекули C_{60} . Для окремої молекули C_{60} характеристикою цієї властивості є модуль об'ємного стищення: молекула C_{60} менше стискається, ніж кристал алмазу. Цей факт відповідає тому, що атоми вуглецю в гексагональних ґратках зв'язані між собою ковалентними зв'язками, які **міцніші, ніж в алмазі**.

Ендифулеренами називають такі фулерени, в яких усередині молекули фулерену розміщено один або кілька *невуглецевих атомів*. Це утворення є одним з прикладів наноклатратів.

Використовується та обставина, що фулерени всередині порожні (для C_{60} діаметр порожнини дорівнює 0,4 нм). Така порожнина може вмістити

будь-який атом; сторонній атом закритий суцільною оболонкою, що складається з атомів вуглецю. Якщо в молекулу фулерену вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називають *металфулеренами*. Це своєрідні наноконтейнери, які вважають досить перспективними для застосування у нанотехнології і нанохімії. Структуру молекули ендофулерену показано на рис. 2.12.

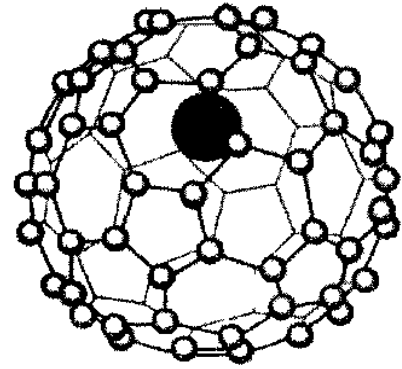


Рис. 2.12. Структура молекули ендофулерену

Ендофулерени можна створювати декількома способами:

- упродовженням іонів сторонніх атомів під час іонної імплантації;
- проникненням усередину фулеренів дрібних частинок (протонів, нейтронів) з наступним приєднанням електронів;
- захопленням фулеренами сторонніх іонів або атомів унаслідок великих амплітуд коливань атомів молекули фулерену.

Метод *іонної імплантації* є одним з найбільш ефективних. Для створення ендофулеренів використовують стандартне іонне джерело або тліючий розряд. У разі застосування цієї технології спостерігається максимум енергії проникаючих у фулерен бомбардувальних іонів, що вказує на існування деякого «енергетичного вікна» для утворення ендофулеренів.

Наявність максимуму легко пояснити. Якщо енергії малі, то іонам не вдається перебороти енергетичний бар'єр, що перешкоджає їх проникненню усередину фулерену. У разі дуже великих енергій зіткнення іона з молекулою фулерену призводить до її руйнування.

Для іонів великого радіуса енергія, необхідна для проникнення усередину молекули фулерену, вища, і тому енергія, що відповідає максимуму виходу ендофулеренів, більша. Ендоедральних комплексів різних типів стає дедалі більше, у тому числі й комплексів з рідкісноземельними елементами: Sm-C₆₀, Yb-C₆₀, Gd-C₈₂, Pr-C₈₂, Lu-C₈₂.

Великі за розміром фулерени, такі як C₂₄₀, C₃₄₀, C₉₆₀, можуть містити

менші фулерени, утворюючи концентричні шари, вставлені один в один. Аналогічний ефект спостерігається в багатошарових нанотрубках.

Перспективи застосування фулеренів різноманітні. Найбільш цікавим є застосування фулеренів у нанотехнологіях. Проміжне положення, що займають наночастинки під час переходу від кристалів до окремих молекул і атомів, визначає їхні особливі властивості порівняно з кристалами, молекулами й атомами. Наноструктурні матеріали мають унікальні фізичні властивості, що спонукає до науково-прикладних досліджень фізиків і хіміків.

Одним з типів наноструктурних матеріалів є **метал-фулеренові плівки**, що осаджуються у вакуумі. За малих (приблизно 1 %) концентрацій фулеренів у плівках титан-фулерен структуроутворювальні частинки (зерна) мають округлу форму й розміри 15–40 нм. Зменшення розмірів зерен зі збільшенням концентрації фулерену зумовлюється малою рухливістю молекул C_{60} на поверхні зростаючої плівки і відповідно обмеженням ними міграції атомів на поверхні металу. Таким чином, додавання фулеренів у сплави може бути способом створення наноструктурних матеріалів.

Фулерени можуть бути **сорбентами**, оскільки вони мають високу сорбційну здатність. Про це свідчить зміна їхніх властивостей у різних газових середовищах. Під час експозиції на повітрі фулеренових плівок, створених у вакуумі, їх електричний опір зростає. Масове використання водню як екологічно чистого джерела енергії багато в чому залежить від ефективності способу його збереження і транспортування. Для використання як водень-акумулювальної матриці натепер найбільше придатні вуглецеві матеріали, особливо фулерени, які після гідрування всіх подвійних зв'язків могли б містити до 7,7 % водню (тобто $0,92 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ на 1 кг $C_{60}H_{60}$).

Ефект нелінійної оптичної прозорості розчинів і сполук, які містять фулерени, дає змогу їх використовувати як основу **оптичних заслонів** – обмежувачів інтенсивності лазерного випромінювання видимого й інфрачервоного діапазонів. Гранична інтенсивність, що характеризує оптичний заслін на основі фулеренів, у кілька разів нижча ніж відповідне значення

для матеріалів, традиційно використовуваних для подібних цілей. Діапазон оптичного обмеження фулерену C_{60} перебуває у межах довжин хвиль 400–700 нм, а більших фулеренів (C_{70} , C_{78} , C_{84}) – у видимій і ближній інфрачервоній областях. Оптичні обмежувачі, що ґрунтуються на фулеренових матеріалах, мають високу швидкодію – до декількох фемтосекунд.

2.2.4. Фулерити і фулериди

Кристалічну модифікацію вуглецю, що складалася з молекул C_{60} , було вперше виявлено в 1990 р. і названо **фулеритом**. Фулерени характеризуються високою електровід’ємністю, тобто здатністю притягувати до себе електрони. Тому вони вступають в хімічні реакції з іншими атомами та іонами, іноді утворюючи кристалічні структури.

З’ясувалося, що фулерени можуть утворювати різні сполуки й комплекси як із простими елементами, так і з їхніми сполуками. Такі матеріали стали називати **фулеридами**. Вивчення властивостей і застосування фулеритів та фулеридів стосується фізики, хімії, математики, біології, матеріалознавства, медицини й архітектури. Інтерес до них підтримується перспективами їх застосування у наноелектроніці, енергетиці та у створенні нових полімерів.

Кристали-фулерити можуть мати різну структуру, але найчастіше це щільнопакована гексагональна центрована кристалічна (ГЦК) структура зі сталою кристалічної ґратки 1,417 нм (рис. 2.13). Відстань між двома сусідніми молекулами фулеренів становить 1,002 нм. Координаційне число молекул фулерену в ГЦК структурі фулериту дорівнює 12. З

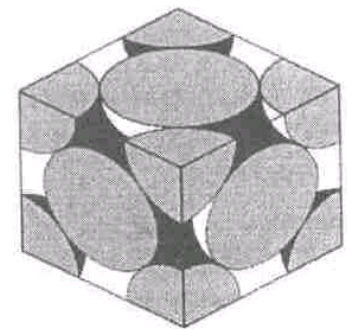


Рис. 2.13. Елементарна комірка ГЦК ґратки фулериту

урахуванням того, що радіус молекули C_{60} дорівнює 0,353 нм, відстань між найближчими сусідніми атомами вуглецю становить 0,294 нм, що значно менше, ніж відстань між гексагональними ґратками в графіті (0,335 нм). Установлено, що міжмолекулярні сили у фулериті є вандерваальсовими.

Елементарна комірка фулериту містить вісім тетраедричних порожнин і чотири октаедричні порожнини, кожна з яких оточена відповідно чотирма й шістьма молекулами C_{60} . Саме ця обставина сприяє утворенню більш складних кристалів на основі фулеренів – фулеридів.

Молекули C_{60} , що містяться у вузлах кристалічної ґратки фулериту, швидко обертаються. За даними ядерного магнітного резонансу частота такого обертання за температури $T = 300$ К становить близько 10^{12} Гц. Молекули в ГЦК ґратках фулериту займають чотири нееквівалентні положення. Кожна з чотирьох молекул ГЦК куба обертається біля однієї з осей кристала на один і той самий кут – 24° . Локалізація обертання здійснюється за рахунок $C = C$ зв'язку, який примикає до центра п'ятикутника сусідньої молекули, що має більш низьку електронну щільність. Усе це вказує на те, що між молекулами існує не тільки молекулярна, але й слабка кулонівська взаємодія.

У процесі охолодження твердого фулериту до температури 250 К виявлено *фазовий перехід першого роду*, коли ГЦК ґратка перебудовується у просту кубічну ґратку. Фазове перетворення майже не змінює сталої кристалічної ґратки фулериту, але частота обертання молекул фулерену знижується у мільйони разів. Природу такого фазового переходу пов'язують з тим, що за температури $T = T_{\min}$ у кристалах фулериту відбувається фіксація окремих кластерів C_{60} , тоді як за кімнатних температур обертання молекул не дозволяє визначити їх орієнтацію. Під час нагрівання спостерігається «розморожування» обертального руху окремих молекул C_{60} , і тому фазовий перехід, що відбувається в інтервалі температур 250–260 К, класифіковано як перехід *орієнтаційного впорядкування* першого роду.

Вимірювання модуля Юнга E і поглинання звуку на частоті 10 кГц показали, що в околі фазового переходу в ГЦК модуль Юнга зменшується на 8%, що важко пояснити вандерваальсовською взаємодією. Припускають, що в цьому випадку важливу роль відіграє донорно-акцепторна взаємодія, зумовлена вибором кращої конфігурації молекул C_{60} у ґратці.

Модуль Юнга є характеристикою сил зв'язку в пружних системах, і тому значні зміни енергії взаємодії, що відбуваються під час такого фазового переходу, зумовлюються орієнтаційним упорядкуванням молекул C_{60} .

Крім фазового переходу, у фулериті C_{60} виявлено також значне загасання звуку поблизу 160 К з максимумом, характерним для релаксаційного процесу (рис. 2.14). Як відомо, максимум загасання пружних хвиль спостерігається за умови $\omega\tau = 1$, де ω – коло-ва частота; τ – час релаксації. У релаксаційних процесах, зумовлених дифузійною перебудовою атомів у кристалічній ґратці, час релаксації змінюється за законом $\tau = \tau_0 \exp(-E/kT)$, де τ_0 – множник, який відповідає мінімальному часу релаксації у цьому процесі; E – енергія активації; k – стала Больцмана. Ці дані дозволили припустити можливе дифузійне переміщення молекул C_{60} з однієї позиції в іншу в простих кубічних ґратках у разі циклічних механічних напружень.

Фулерен C_{70} (який має не сферичну форму, а іншу, схожу на м'яч для гри у регбі) також може створювати кристали-фулерити. Але анізотропна форма фулерену C_{70} має перешкоджати вільному обертанню молекули C_{70} під час утворення кристалічної структури, що й підтверджується в експериментах. Фулерит із молекул C_{70} кристалізується в ГЦК ґратку й у ньому також спостерігаються переходи в низькотемпературну фазу: один за температури 276 К, а другий – за температури 337 К.

Фулерити є напівпровідниками із шириною забороненої зони 1,50–1,95 еВ. Електронний стан молекули й зонна структура кристала C_{60} є

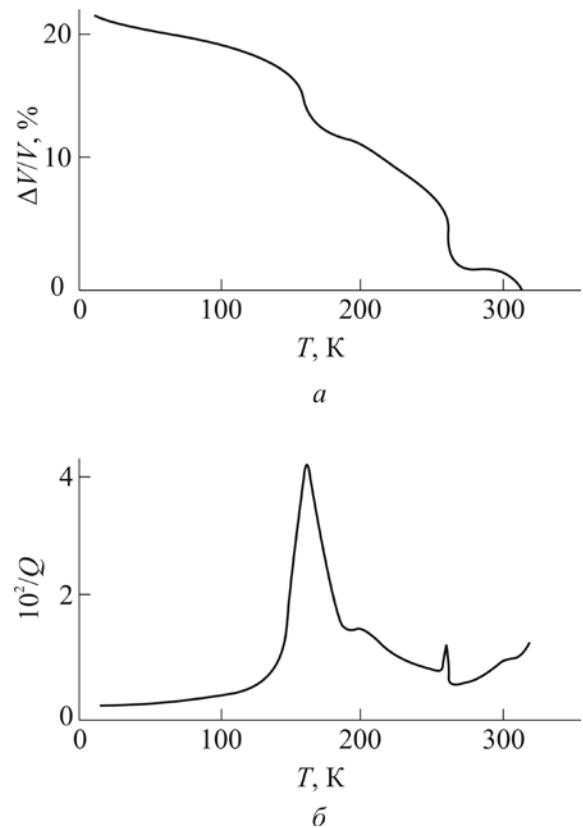


Рис. 2.14. Температурні залежності відносної зміни швидкості звуку (а) та поглинання звуку (б)

об'єктом інтенсивних досліджень. Розглядаючи молекулу C_{60} як симетричну, можна зробити висновок про можливість існування одно-, три-, чотири- й п'ятикратно вироджених електронних термів у молекулі C_{60} . Вважається, що під час утворення кристалічного стану електронні терми розширюються в електронні зони. Завдяки цьому енергетичні спектри фулеритів відрізняються від спектрів алмазу й графіту і дуже складні за структурою.

Основним методом вивчення електронної структури фулеритів є фотоемісія, для чого використовуються кванти з енергією від 20 еВ до 2–3 кеВ. Як вважається, інтенсивність ліній спектрів фотоемісії залежно від енергії рівня збудження створює картину густини електронних станів досліджуваного зразка.

Спектр фулериту відрізняється від спектрів алмазу та графіту і дуже складний за структурою в діапазоні 0–25 еВ. Ще одна особливість спектра – вузькість спектральних ліній, не характерна для більшості макромолекул.

Фулеридами називають сполуки фулеренів, зазвичай з металами. Фулериди лужних металів A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs$) мають ГЦК ґратки. У фулеридах не відбувається низькотемпературного фазового переходу й обертання молекул C_{60} в умовах високих температур, оскільки зв'язок молекул фулерену з атомом металу майже чисто іонний, тобто лужний метал віддає один валентний електрон молекулі C_{60}^- . Іонний зв'язок набагато сильніший вандерваальсового, і тому можливі види руху молекул фулерену обмежені. Елементарна комірка ГЦК ґратки фулериду (тобто найменша частина кристалічної ґратки, повторенням якої можна відтворити весь кристал) містить вісім тетраедричних і чотири октаедричні порожнечі (міжвузля). У першому випадку центр міжвузля оточений чотирма молекулами C_{60} на вершинах тетраедра; у другому випадку – шістьма молекулами C_{60} на вершинах октаедра.

За електричними властивостями фулериди є напівпровідниками із шириною забороненої зони 1,5–1,95 еВ для C_{60} (приблизно 1,91 еВ для C_{70}) і мають досить порожнисту структуру. У зв'язку з цим в них спостерігається значна зміна питомого електричного опору ρ під тиском. Зразки з фулериду розмі-

ром $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм розміщували у комірці діаметром 1 мм, а потім піддавали тиску за різних температур. Результати показали, що величина електричного опору ρ у разі збільшення тиску до 10^5 атм зменшується майже в 10 разів.

Істотні досягнення в молекулярній і твердотільній хімії дозволили синтезувати різні сполуки C_{60} з іншими елементами, у тому числі й *інтеркальовані* сполуки (з упродовженими атомами в кристалічну ґратку фулериту). Завдяки впровадженню одновалентних іонів лужних металів в усі три площини твердого C_{60} його властивості набувають електропровідності металевого характеру.

Великі тетраедричні й октаедричні порожнини в кристалі з ГЦК ґраткою утворюють шаруваті галереї. У той час, як основна структура залишається незмінною (рис. 2.15), металічні властивості досягаються тоді, коли за рахунок додавання трьох електронів на молекулу заповнюється половина зони провідності. Отримання таких сполук на основі фулеренів типу M_xC_{60} ($M = K, Rb$) сприяло відкриттю перших надпровідників фулеритового типу.

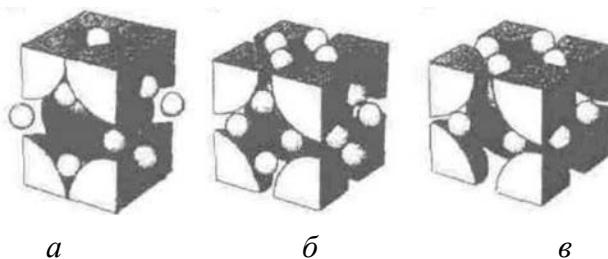


Рис. 2.15. Елементарна комірка фулеридів лужних металів:

a – три атоми домішки на молекулу C_{60} ; *б* – повністю заповнені порожнини ГЦК ґратки;
в – сполуки A_4C_{60} з гранецентрованою тетрагональною кристалічною ґраткою

Аналіз властивостей фулериту, легованого до насичення калієм (К) і цезієм (Сs), показав, що в граничних умовах утворюється композиція M_6C_{60} (M – лужний метал). У разі достатніх концентрацій домішки ($x > 3$) ґратка фулериту набуває вигляду, відмінного від ГЦК ґратки. Наприклад, легування фулериту К, Rb, Сs до насичення супроводжується перебудовою ГЦК ґратки в ОЦК із нещільним упакуванням.

Одну з граней такого куба схематично показано на рис. 2.16. Комірка має вигляд чотирьох атомів, розміщених так, як у кристалічній ґратці алмазу,

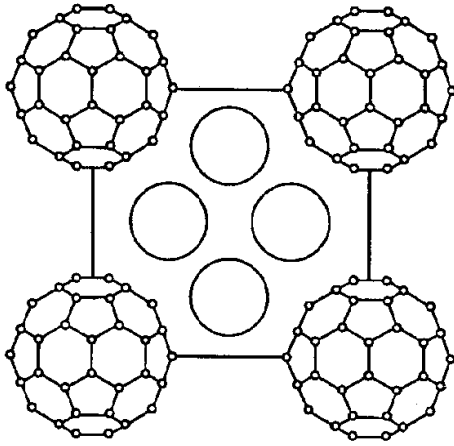


Рис. 2.16. Схематичне зображення грані куба, перпендикулярної до осі Z для ОЦК комірки M_6C_{60} , $M = K, Rb, Cs$

в еквівалентних положеннях. Кожна молекула C_{60} оточена 24 атомами металу, і кожний з цих атомів зумовлює тетрагональність чотирьох молекул C_{60} .

У процесі легування фулериту лужними металами було одержано стехіометричну ГЦК фазу фулериду типу M_xC_{60} ($x = 3$), а також стехіометричні об'ємцетровані тетрагональні фази зі значеннями $x = 4$ і $x = 6$. Перша з них виявилася **високотемпературним надпровідником**. Під час дослідження

надпровідників M_3C_{60} було відзначено підвищення температури переходу у надпровідний стан T_c зі збільшенням розміру атома лужного металу. Ця закономірність відображається в майже лінійній залежності між T_c і параметром a ГЦК ґратки. Експериментальні дані обґрунтовувалися за припущення наявності слабкого зв'язку відповідно до теорії Бардіна–Купера–Шиффера й того, що T_c залежить тільки від перекриття найближчих молекул C_{60} . Однак залишаються нез'ясованими роль і вплив легувальних елементів.

Установлено, що різні лужні метали в сполуках типу M_3C_{60} підлягають правилу спарювання електронів за участю в цьому процесі фононів лужних іонів, коли перехід напівпровідник–метал у фулериді обумовлюється переходом електронів з основного стану на нижчий рівень.

2.3. Вуглецеві нанотрубки

Відкриття фулеренів стало спонукальним мотивом дослідження інших потенційно можливих вуглецевих наноструктур і принципів моделювання їх побудови з вуглецевих елементів з типом зв'язку sp^2 на основі простих геометричних зображень. У результаті були отримані нові дані, що належать до симетрії і структур, властивості яких привабливі й корисні для застосування.

Одним зі значущих результатів таких досліджень виявився синтез вуг-

лецевих нанотрубок – тонких ниток, що мають незвичайні електричні й механічні властивості, про які науковий світ довідався в 1991 р. З'ясувалося, що механічна міцність одношарових вуглецевих трубок більш ніж на порядок перевищує міцність високолегованих сталей. За електричною електропровідністю нанотрубки можуть бути напівпровідниковими або металевими залежно від їх структурної організації, керованої технологічно. Більше того, вуглецеві трубки можуть бути наповнені «моноатомними нитками» різних металів або сполук. Питома поверхня нанотрубок може бути настільки великою, що уможливить створення структур з величезною питомою поверхнею, перспективних для акумуляції водню.

Таким чином, *нанотрубки* можна визначити як протяжні структури, які складаються зі згорнутих гексагональних шарів з атомами вуглецю у вузлах ґратки. Можна розглядати нанотрубки як протяжні молекули фулеренів, у яких довжина значно переважає діаметр.

2.3.1. Методи виготовлення нанотрубок

Основними методами синтезу нанотрубок (як вуглецевих, так і з інших матеріалів) є методи електричного дугового розряду, лазерного випаровування або абляції у вакуумі та хімічного осадження з парової фази.

Метод *дугового розряду* тривалий час був найбільш простим і поширеним методом створення нанотрубок. Він дозволяє синтезувати найбільший відсоток виходу нанотрубок порівняно з іншими методами синтезу. Основу методу становить синтез за допомогою дугового розряду між графітовими анодом і катодом. У ході цього процесу анод випаровується, а на поверхні катода наростають багат шарові нанотрубки. Побічними продуктами в цій реакції є аморфний вуглець і кулясті молекули фулерену.

Додавання у графітові електроди металу (кобальту, нікелю, заліза, ітрію або молібдену) як каталізатора дозволяє синтезувати одношарові нанотрубки, істотно зменшуючи утворення побічних продуктів. Кількість і якість синтезованих нанотрубок залежить від концентрації каталізатора, тиску інертного газу, його складу та конфігурації електродів. Зазвичай, діа-

метр одношарових вуглецевих нанотрубок змінюється в межах 1,2–1,4 нм. Збільшення частки аргону з відносно низькими коефіцієнтами теплопровідності й дифузії сприяє створенню тонких нанотрубок діаметром 1,2 нм.

Для створення нанотрубок методом *хімічного осадження* зазвичай використовують газ, молекули якого містять вуглець, наприклад, метан CH_4 (рис. 2.17). Газ, нагрітий до високих температур (400–700 °С для метану), пропускають через шар наночастинок різних металів, наприклад, заліза, нікелю або кобальту. Металеві наночастинки є каталізатором реакції розпаду метану на вуглець і водень. Атоми вуглецю осідають на металеві наночастинки, поступово формуючи нанотрубки.

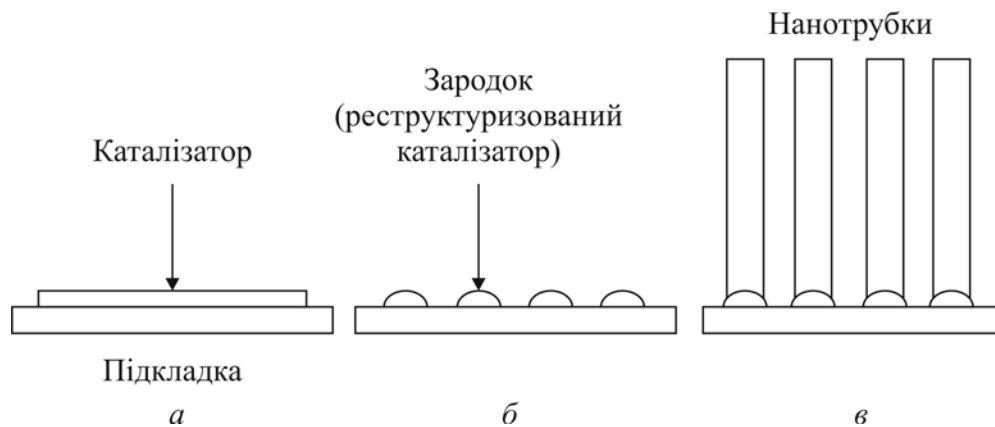


Рис. 2.17. Тристадійне вирощування вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження з парової фази: *а* – каталізатор на підкладці; *б* – реструктуризовані наночастинки каталізатора після відпалу; *в* – вирощені нанотрубки

Запропоновано способи синтезу одношарових вуглецевих нанотрубок заданої кіральності і, як наслідок, заданої електропровідності. Розроблено способи легування нанотрубок домішками *p*- і *n*-типів та способи керування концентрацією носіїв заряду. Метою є досягнення аналогії зі стандартною напівпровідниковою технологією, проте розміри елементів пристроїв на основі одностінних нанотрубок становлять одиниці нанометрів.

Структура багатшарових нанотрубок, нарощених методом хімічного осадження, істотно відрізняється від структури нанотрубок, сформованих методом дугового розряду. Синтезується менше нанотрубок з кристалічною структурою, вони більш вигнуті й мають набагато більше дефектів.

Залежно від каталізатора, може спостерігатися спіральне наростання нанотрубок. Кількість шарів у нанотрубці зазвичай змінюється від трьох до ста, вони ростуть перпендикулярно до підкладки і дуже витягнені: нанотрубки можуть мати довжину порядку сантиметрів за діаметра не більше 100 нм.

Стандартна методика хімічного осадження не дозволяє одночасно синтезувати надто велику кількість нанотрубок. Але під впливом високої температури наночастинки металевих каталізаторів сплавляються і суттєво втрачають свою ефективність. Якщо частинки металу первісно надто віддалені одна від одної, то вони не злипаються, проте кількість синтезованих нанотрубок зменшується. Тому стандартна технологія хімічного осадження потребує удосконалення. Натепер запропоновано багато модифікацій цього методу; зокрема такі, як хімічне осадження з парової фази за низького тиску, хімічне осадження, удосконалене плазмовим синтезом та індукованою металізацією та інші.

Нещодавно вчені вдосконалили технологію хімічного осадження для вирощування вуглецевих нанотрубок з використанням алмазних наночастинок. Частинок металів замінили на алмазні наночастинки, діаметр яких близько 5 нм, які не злипаються. Метан замінили на етанол (за високої температури він перебуває в газоподібному стані). Під час пропускання етанолу крізь шар алмазних наночастинок синтезується велика кількість нанотрубок, незважаючи на те, що вони не можуть каталізувати реакцію розкладання етанолу. Температура, за якої синтезувалися нанотрубки, становить близько 900 °С, що відповідає розпаду молекул етанолу.

Лазерна абляція дозволяє формувати переважно одношарові нанотрубки, тоді як інші методи – створювати суміш багатошарових і одношарових нанотрубок. Довжина, діаметр і кіральність нанотрубок, синтезованих методом лазерної абляції, порівнянні з нанотрубками, одержаними методом дугового розряду. Одношарові нанотрубки, синтезовані методом лазерної абляції, мають високу якість.

Електроліз – менш поширений метод виготовлення вуглецевих нанотру-

бок. Натепер це єдиний метод формування нанотрубок з конденсованої фази. Синтезований матеріал містить багат шарові вуглецеві нанотрубки, інкапсульовані у вуглець металеві частинки іонів, аморфний вуглець і його волокна.

Крім вуглецевих і кремнієвих нанотрубок, понад десять років тому було передбачено можливість синтезу одношарових нанотрубок з напівпровідниковими властивостями з іншого дуже міцного й хімічно стійкого матеріалу – нітриду бору. Нині у ряді праць показано, що нанотрубки з нітриду бору (BN), як чисті, так і леговані вуглецем (BN-C), можуть знайти важливі застосування в новітніх приладах наноелектроніки, де вуглецеві нанотрубки не є достатньо ефективними.

Таким чином, способи формування нанотрубок можуть бути різними. Оптимізація технології виготовлення нанотрубок дала змогу домогтися виходу «придатного продукту» – кілька десятків відсотків від маси осаду, утвореного на катоді. Технологія виготовлення нанотрубок з використанням каталізаторів (головним чином металів) дозволяє одержувати як одношарові, так і багат шарові нанотрубки у різних структурних станах. Дослідження в напрямі поліпшення способів синтезу нанотрубок продовжуються, але уже тепер стабільно одержують досить чисті вуглецеві трубки.

2.3.2. Основні фізичні властивості нанотрубок

Отже, нанотрубки – це квазіодновимірні вуглецеві ниткоподібні кристали, що мають досконалу трубчасту структуру, властивості якої порівнянні з властивостями ідеального графітового волокна. Діаметр таких трубок, як правило, не перевищує декількох нанометрів, а довжина – від десятих часток мікрона до десятків мікронів. На поздовжньому зрізі виявляється, що кожна нитка складається з одного або декількох шарів, кожний з яких являє собою гексагональну ґратку графіту. Основу такої ґратки складають шестикутники, на вершинах кутів яких розміщені атоми вуглецю (рис. 2.18, *a*). В усіх випадках відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами у кристалічному графіті. Циліндричну структуру побудовано на основі гексагональної ґратки вуглецю із sp^2 зв'язками

без ненасичених зв'язків. На рисунку показано один шар графіту, згорнутий в напрямку кінців, що містять ненасичені зв'язки. Сформований у такий спосіб циліндр є структурним базовим елементом нанотрубки.

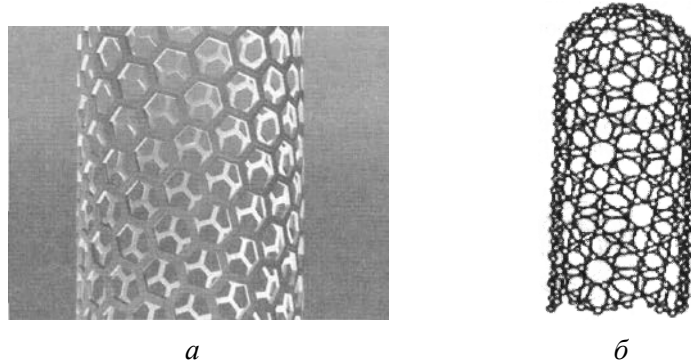


Рис. 2.18. Одношарова вуглецева нанотрубка: *a* – схематичне зображення; *б* – фулереноподібний закритий кінець нанотрубки

Як правило, кінці нанотрубок закриті одно- або багат шаровими напівсферичними кришечками (рис. 2.18, *б*), кожен шар яких складений із шестикутників і п'ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фулерену.

Унікальність структури нанотрубки полягає у **спіральному розміщенні** вуглецевих шестикутників на поверхні шару, який являє собою коміркову ґратку. Спіральна структура, яка характеризується симетрією конфігурації і певним діаметром трубки (кожний з цих параметрів визначає розмір повторюваного структурного елемента), вносить значні зміни в **густину електронних станів**, і, отже, зумовлює унікальні електричні властивості нанотрубок. Важливим фактором є топологія, тобто певним чином орієнтована геометрична конфігурація окремих шарів у кожній нанотрубці, що дуже впливає на фізичні властивості вуглецевих сполук. Комбінація розміру, структури і топології наділяє нанотрубки незвичайними механічними властивостями (стійкістю, міцністю, твердістю або гнучкістю під час деформації), а також особливостями перенесення електричного заряду (когерентного переміщення електронів).

Багат шарові нанотрубки вуглецю відрізняються від одношарових більшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди поперечної

структури багат шарових нанотрубок показано на рис. 2.19. Структура, зображена на рис. 2.19, *а*, отримала назву «російська матрьошка». Вона являє собою коаксіально вкладені одношарові циліндричні нанотрубки. Іншого типу структура, показана на рис. 2.19, *б*, нагадує рулон. Для розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарам, як і в графіті, дорівнює 0,34 нм.

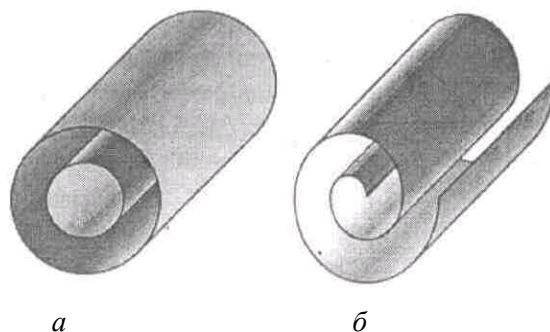


Рис. 2.19. Моделі багат шарових нанотрубок: *а* – «російська матрьошка»; *б* – рулон

Очікується низка успішних застосувань нанотрубок. Зокрема, **одношарові нанотрубки** можна використовувати як індивідуальні квантові провідники, електронні прилади та як середовище, що акумулює водень.

Особливості **багат шарових нанотрубок** можна застосовувати:

- а) у польових емісійних пристроях як нанозонди, що з'єднані з робочими кінцями атомного силового мікроскопа;
- б) як ефективні опорні елементи для гетерогенного каталізу;
- в) для мікроелектродів для електрокаталітичних реакцій.

Перші дослідження вуглецевих нанотрубок показали, що в них виявляються незвичайні ефекти. Наприклад, нанотрубки з відкритими кінцями виявляють **капілярний ефект**, тобто здатні втягувати в себе розплавлені метали й інші рідкі речовини. Це відкриває перспективу створення **провідних і надпровідних ниток діаметром декілька нанометрів**, що можуть стати основою електронних пристроїв нанометрового масштабу.

Електричні властивості нанотрубки визначаються її **спіральною структурою**, зокрема, кутом орієнтації графітової площини відносно осі трубки. Залежно від цього одношарова трубка може мати такі ж електричні властивості, як і графіт («напівметал», що не має забороненої зони), або

бути напівпровідником із шириною забороненої зони 0,01–0,7 еВ. Структура із двох стикованих нанотрубок, які мають різну *кіральність* (тобто різний кут нахилу спіральної структури) і завдяки цьому різні електронні характеристики, являє собою *p-n*-перехід, розміри якого становлять усього кілька нанометрів. Така структура може стати основою електронних пристроїв наступного покоління.

Особливості структури нанотрубок. Ідеальна нанотрубка – це циліндр, побудований згортанням плоскої гексагональної ґратки графіту без швів (рис. 2.20, *a*). Показано трубки з різною *кіральністю* – важливою структурною характеристикою, що визначає взаємну орієнтацію гексагональної ґратки графіту і поздовжньої осі нанотрубки.

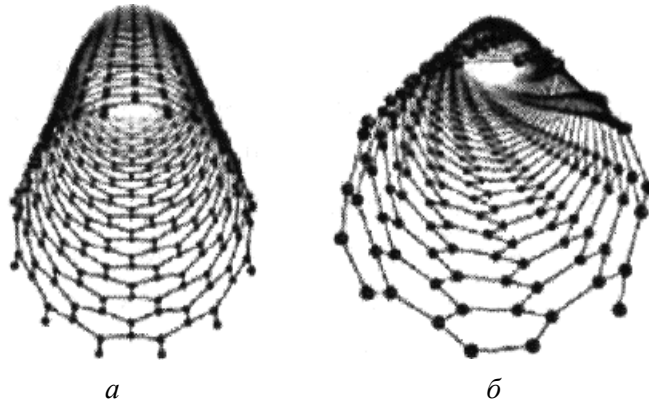


Рис. 2.20. Модель нанотрубок: *a* – з нульовою кіральністю; *б* – кіральність трубки

Приклади одношарових нанотрубок, створених згортанням гексагональної ґратки графіту, показано на рис. 2.21. Напрямок вектора згортання *C* (*chiral*) визначають відносним розміщенням двох гексагональних ділянок: одну з них беруть за початок координат (0,0), а місце розміщення другої ділянки визначають двома цілими числами (*m, n*) з одиничними векторами a_1 і a_2 ($C = ma_1 + na_2$). У наведеному на рис. 2.22 прикладі гексагональну ґратку згорнуто вздовж напрямку, який з'єднує початок координат (0,0) і точку *C* з координатами (11,7).

Відомо багато варіантів згортання нанотрубок, але серед них виділяються ті, реалізація яких не приводить до скручування структури гексагональної ґратки під час згортання. До трубок такого типу належать

трубки *armchair* («гофр» або «крісло»), якщо $m = n$, і трубки типу *zigzag* («зигзаг»), якщо $m = 0$ (або $n = 0$). Всі інші типи трубок є спіральними (скрученими) і мають кути згортання θ у межах $0 < \theta < 30^\circ$, тобто між напрямком «зигзаг» і напрямком «гофр». Ці напрямки позначені лініями, що складаються з точок. Пунктирна лінія, перпендикулярна до вектора C , є напрямком осі трубки (вектор T).

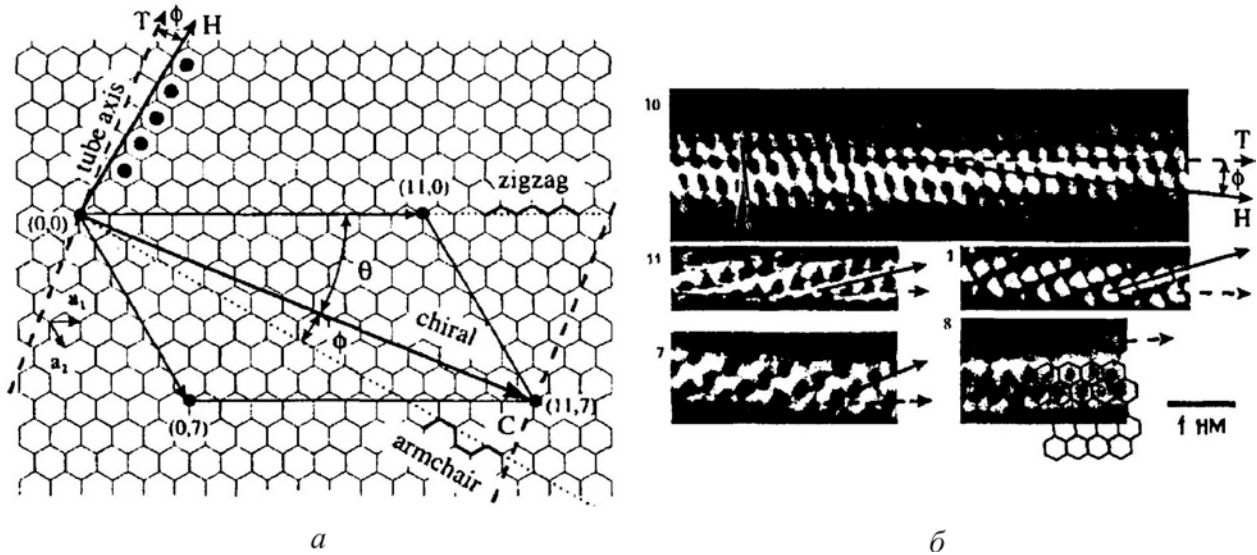


Рис. 2.21. Приклади нанотрубок: *a* – модель створення нанотрубок з різною кіральністю згортанням у циліндр гексагональної ґратки графіту; *б* – мікрофотографії високої роздільної здатності окремих одношарових нанотрубок

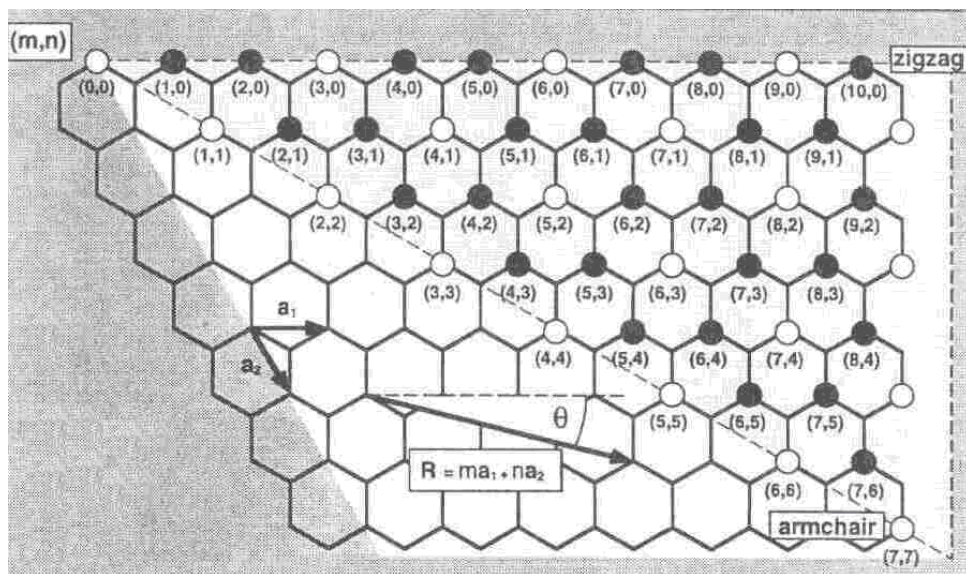


Рис. 2.22. Схема згортання для створення нанотрубових циліндрів із планарних розграфлених смуг: \circ – метал; \bullet – напівпровідник; θ – гелікоїдний кут

Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають нанотрубки з вектором C (10,10). У нанотрубках такого типу два з C - C -зв'язків, що входять до складу кожного шестичленного кільця, орієнтовані паралельно поздовжній осі трубки. Нанотрубки подібної структури повинні мати чисто **металічну провідність** та підвищену стабільність порівняно з трубками іншої кіральності (усе це справедливо для одношарових нанотрубок). Індексовану схему, що демонструє процедуру згортання трубки, показано на рис. 2.21, *a*. Індекс, показаний на гратці, може бути співвіднесений з початком координат і привласнений нанотрубці. Наприклад, усі типи нанотрубок (p, p) , що належать до гофрованих трубок, позначено як *armchair*. Усі $(p, 0)$ трубки, позначені як *zigzag*, є зигзагоподібними. Розміщення і довжина вектора ґратки, які з'єднують початок координат із ґраткою (і відповідають індексу нанотрубки), визначають спіральність та діаметр трубки. Параметри a_1 і a_2 є базисними векторами гексагональної ґратки.

Синтезувати нанотрубки діаметром 1,36 нм і довжиною десятки й сотні нанометрів, що характеризуються металічною провідністю, можна опроміненням поверхні графіту з нікелевим каталізатором двома лазерними пучками. Такі нанотрубки з кіральністю (10,10) можуть утворювати джгути діаметром 5–20 мкм, згорнуті в клубки і заплутані довільним чином.

У міру збільшення кількості шарів у нанотрубці дедалі більше виявляються відхилення від ідеальної циліндричної форми. У деяких випадках зовнішня оболонка навіть набуває форми багатогранника. Іноді поверхневий шар являє собою структуру з неупорядкованим розміщенням атомів вуглецю. В інших випадках на ідеальній гексагональній ґратці зовнішнього шару нанотрубки утворюються дефекти у вигляді п'ятикутників і семикутників, що призводить до порушення їх циліндричної форми. Наявність п'ятикутника зумовлює опуклість, а наявність семикутника – увігнутий вигин циліндричної поверхні нанотрубки. Подібні дефекти ведуть до формування вигнутих і закручених нанотрубок, що у процесі росту вигинаються, скручуються між собою, утворюючи петлі й інші складні за формою протяжні

структури. Конфігурації нанотрубок у разі їх вигину показано на рис. 2.23, *a*, вигнуту тонку трубку поруч з прямою товстою трубкою – на рис. 2.23, *б*.

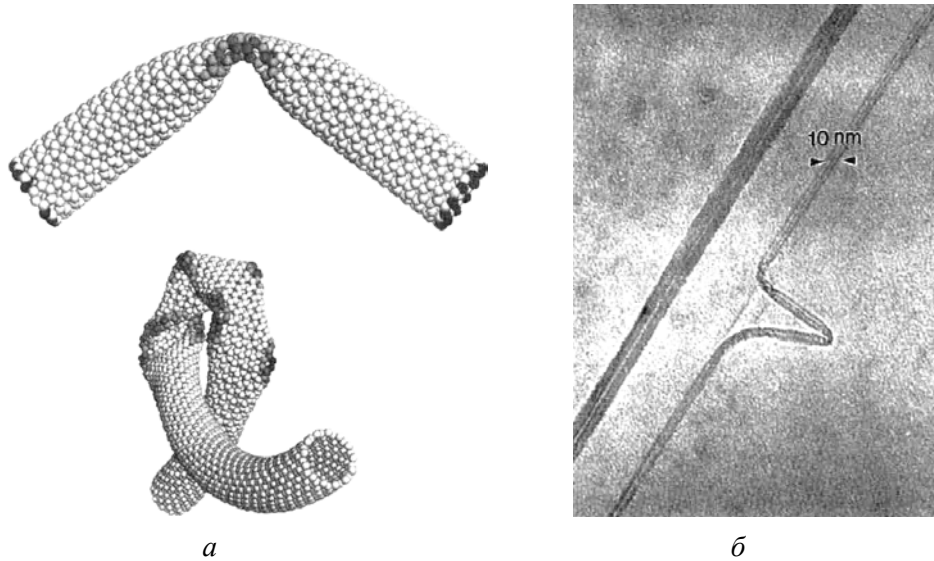


Рис. 2.23. Модель поведження нанотрубок у разі поздовжнього вигину: *a* – дві конфігурації, яких нанотрубки набувають у стані вигину; *б* – зображення багатошарових нанотрубок, отримане просвітлювальним електронним мікроскопом

Вплив дефектів структури на електричні властивості нанотрубок. Одним з найважливіших видів топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок є дефекти типу 7-5-5-7, які містять пару п'ятичленних і пару семичленних кілець (рис. 2.24). Дефект 7-5-5-7 спричиняє локальну деформацію бокової графітової стінки трубки.

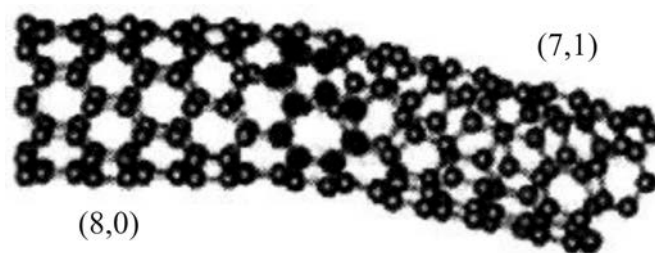


Рис. 2.24. Штучно створений дефект на нанотрубці; цифрами показано кіральність двох частин нанотрубки

Коли п'ятикутник з'єднується із семикутником, то це викликає топологічні зміни. Пара 5-7 генерує зміни кіральності структури залежно від орієнтації шестикутників графітової ґратки стінки нанотрубки.

Оскільки кіральність нанотрубки визначає її електронні властивос-

ті, то такого типу дефекти забезпечують можливість створення на основі нанотрубок наноелектронних приладів, зокрема різноманітні нанопереходи молекулярних розмірів: метал–напівпровідник, метал–метал чи напівпровідник–напівпровідник.

Капілярні ефекти в нанотрубках вуглецю. Можливість заповнення внутрішнього каналу нанотрубок різними речовинами має велике значення для прикладних завдань. Приклади заповнення трубки показано на рис. 2.25. Нанотрубку, заповнену провідником, напівпровідником або надпровідним матеріалом, можна розглядати як *найбільш мініатюрний елемент у мікроелектроніці*.

Для того щоб ввести в нанотрубку рідину, необхідно «відкрити» її, тобто видалити верхню частину нанотрубки («зняти кришечку»). Цю операцію добре відпрацьовано. Один зі способів її виконання полягає у відпалі матеріалу катодного осаду за температури 850 °С протягом декількох годин у потоці вуглекислого газу. У результаті окиснення близько 10 % усіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший спосіб руйнування закритих кінців нанотрубок – це витримування нанотрубок у концентрованої азотній кислоті протягом 4,5 год за температури 240 °С. У результаті такого оброблення 80 % нанотрубок стають відкритими.

Перші дослідження капілярних явищ показали, що спостерігається зв'язок між значенням поверхневого натягу й можливістю проникнення рідини всередину каналу нанотрубки. Капілярні властивості вуглецевих нанотрубок виявляються тільки з тими рідинами, що мають поверхневий натяг $\sigma < 200$ мН/м. Експериментально встановлено, що велику роль у капілярних явищах відіграє кисень. На поверхні рідких металів за наявності кисню утворюються оксиди, поверхневий натяг яких менший, ніж рідких металів.

Іншим способом уведення всередину нанотрубок рідин є використання розчинників, що мають низький поверхневий натяг. Як розчинник можна використовувати концентровану азотну кислоту, поверхневий натяг якої невеликий – близько 43 мН/м (вода має поверхневий натяг 73 мН/м).

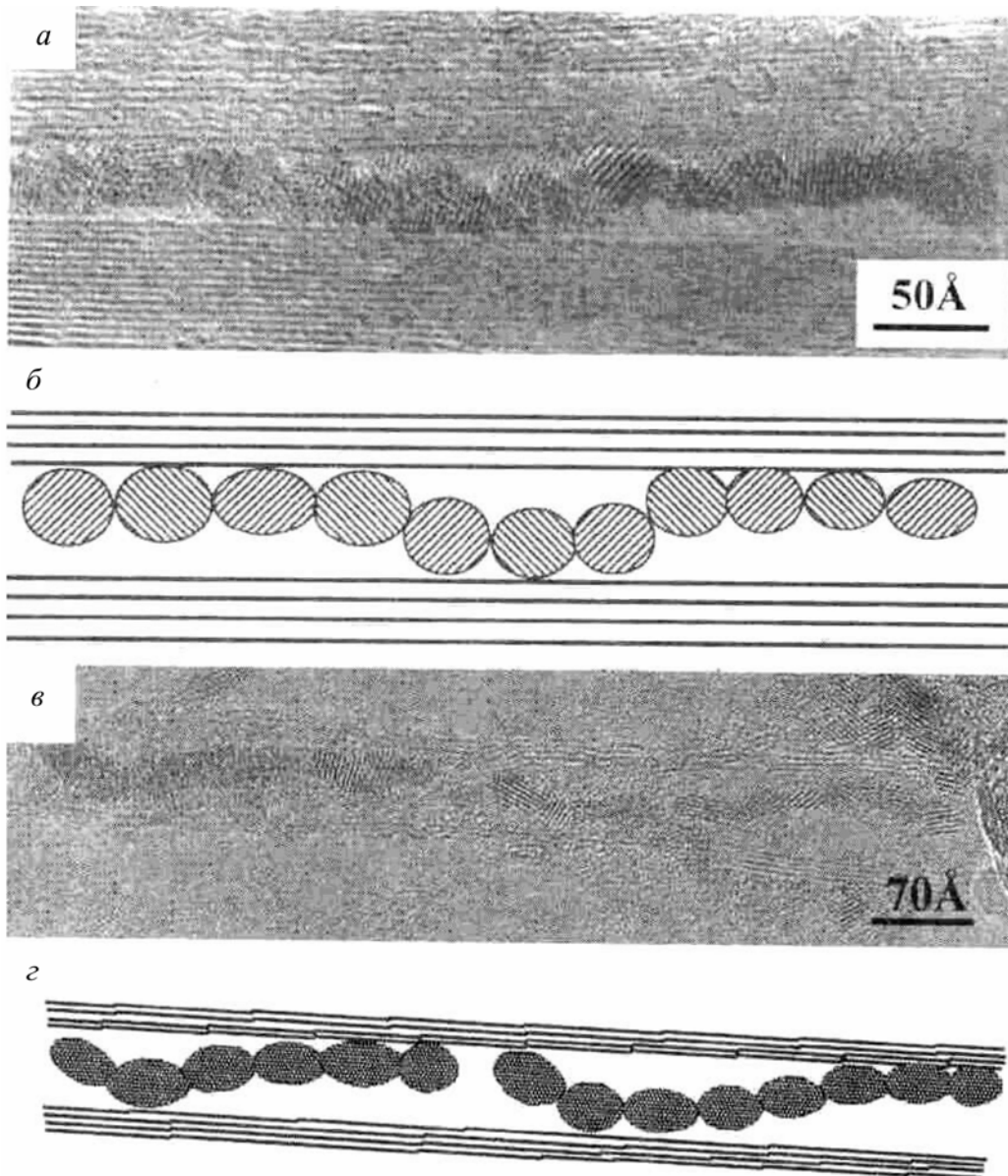


Рис. 2.25. Мікрофотографія (а) та схематичне зображення (б) спіралеподібного зростання кристала Sn усередині капіляра багат шарової нанотрубки. Мікрофотографія (в) і схематичне зображення (г) спіралеподібного зростання кристала, що спостерігається для UCl_4 усередині капіляра багат шарової нанотрубки

Розроблені також методи заповнення нанотрубок металами. Наприклад, для заповнення трубки нікелем технологічні засоби дозволяють виготовляти 80 % відкритих трубок, за таких умов 60–70 % трубок містять нікелевий матеріал. Цей матеріал являє собою NiO у вигляді кристаликів, що мають діаметр 3–6 нм, довжину до 30 нм і містяться всередині нанотрубок, причому часто далеко від вершини. Аналогічні результати були отримані

для трубок із вмістом Fe і Co. Для заповнення нанотрубок використовували розчин металів або їхніх оксидів в азотній кислоті. Вона сприяла відкриттю нанотрубок і проникненню металу у їхні внутрішні канали.

Розпиленням порошку танталу й графіту в електричній дузі було синтезовано нанотрубки, що містять частинки TaC з поперечним розміром 2–20 нм. За результатами вимірювань магнітної сприйнятливості визначено температуру переходу у надпровідний стан частинок TaC. Вона виявилася рівною 10 К. Таким чином, експериментально показано можливість виготовлення *надпровідних дротиків діаметром кілька нанометрів*.

Речовина проникає всередину нанотрубки під впливом зовнішнього тиску або внаслідок капілярного ефекту й утримується там завдяки силам адсорбції. Це може мати важливі й різноманітні практичні застосування. Так, нанотрубки можна використовувати як унікальні «посудини» для зберігання речовин, які перебувають у газоподібному, рідкому або твердому станах. Графітова оболонка забезпечує достатньо добрий захист поміщеного в ній матеріалу від зовнішнього хімічного чи механічного впливу. Це дає змогу розглядати вуглецеві нанотрубки як потенційний засіб для зберігання матеріалу впродовж тривалого часу. Зокрема, ведуться інтенсивні дослідження, спрямовані на розроблення пристроїв на основі вуглецевих нанотрубок для зберігання водню. Це необхідно для екологічно чистих двигунів.

Питомий електричний опір вуглецевих нанотрубок. Унаслідок малих розмірів вуглецевих нанотрубок тільки порівняно недавно вдалося виміряти їх питомий електричний опір ρ безпосередньо чотиризондовим методом. На поліровану поверхню оксиду кремнію у вакуумі наносили золоті смужки. У проміжки між ними поміщували нанотрубки довжиною два – три мікрони. Потім на одну з обраних для вимірювання нанотрубок наносили чотири вольфрамові провідники товщиною 80 нм, розміщення яких показано на рис. 2.26. Показано також чотири 80-нанометрові вольфрамові провідні доріжки, сформовані на діелектричній підкладці з оксиду кремнію; вони підводяться до нанотрубки за

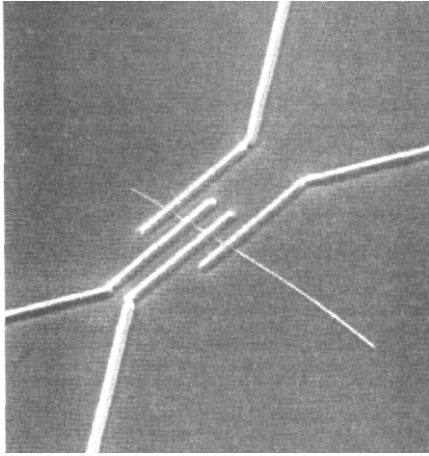


Рис. 2.26. Топологія чотиризон-
дової схеми вимірювання
електричного опору окремої
нанотрубки

допомогою золотих контактних доріжок. Кожний з вольфрамових провідників має контакт з однією із золотих смужок. Відстань між контактами на нанотрубці становить 0,3–1 мкм.

Результати прямих вимірювань показали, що опір нанотрубок може дуже змінюватися від $5,1 \cdot 10^{-6}$ до 0,8 Ом·см. Мінімальне значення ρ нанотрубок на порядок нижче, ніж графіту. Велика частина нанотрубок має металічну провідність, а менша – виявляє властивості напівпровідника із шириною забороненої зони $E_g = 0,1 - 0,3$ еВ.

Дослідження, проведені за допомогою сканувального тунельного мікроскопа, дозволили вивчити електронний спектр одношарових нанотрубок. Установлено, що електронний спектр залежить від ступеня кіральності (m і n) нанотрубок. У напрямку скручування (уздовж напрямку C) періодично реалізуються граничні умови $\mathbf{Ck} = 2\pi q$, де \mathbf{k} – хвильовий вектор; q – ціле число.

Отримані значення \mathbf{k} зіставляли з дисперсійним співвідношенням гексагональної ґратки графіту й розраховували для різних одновимірних мод. Розрахунки показали: якщо $n = m$, то в електронному спектрі трубки утворюється зона, яка перетинає рівень Фермі. Тоді нанотрубки дійсно повинні мати металічні властивості. Для всіх інших типів трубок (у тому числі й типу «зигзаг») реалізуються дві можливості: 1) якщо $n - m = 3l$ (де l – ціле число), трубки мають металічну провідність; 2) якщо $n - m \neq 3l$, нанотрубки набувають напівпровідникових властивостей із шириною забороненої зони $E_g = 2\gamma_0 ac/d$, де γ_0 – енергія перекриття вуглецевих зв'язків С–С, за яких атоми вуглецю перебувають на найближчій відстані (0,142 нм).

Електропровідність нанотрубок вивчали також за допомогою сканувального тунельного мікроскопа. Вимірювали тунельний струм залежно від напруги. Більшість вольт-амперних характеристик показали низьку провідність за малої напруги, але потім зі збільшенням напруги вона нелінійно зростала.

Досліджені нанотрубки поділяють на дві групи. До першої групи належать нанотрубки із забороненою зоною $E_g \sim 0,5\text{--}0,6$ еВ. Значення забороненої зони в них узгоджується з очікуваною E_g напівпровідникових трубок. Друга група – нанотрубки зі значенням $E_g \sim 1,7\text{--}2,0$ еВ, що узгоджується з розрахунковим E_g для трубок ($n - m = 3l$) діаметром 1,4 нм. Таким чином, експериментально підтверджено теоретичні очікування того, що кіральність трубок визначає їхні напівпровідникові або металічні властивості й залежить здебільшого від варіацій кута згортання або діаметра трубки.

Магнітна сприйнятливість нанотрубок. Однією з важливих особливостей вуглецевих нанотрубок є висока *діамагнітна* сприйнятливість χ . Магнітну сприйнятливість нанотрубок порівняно з іншими структурами вуглецю показано на рис. 2.27. З цього рисунка видно, що досліджені нанотрубки мають порівняно велику від'ємну магнітну сприйнятливість. Передбачається, що такий високий діамагнетизм зумовлюється протіканням *електронних струмів по колу нанотрубок*. Цей діамагнетизм підсилюється в умовах низьких температур, що свідчить про те, що, крім звичайного діамагнетизму, діє механізм, характерний для металів, а можливо – і для надпровідників.

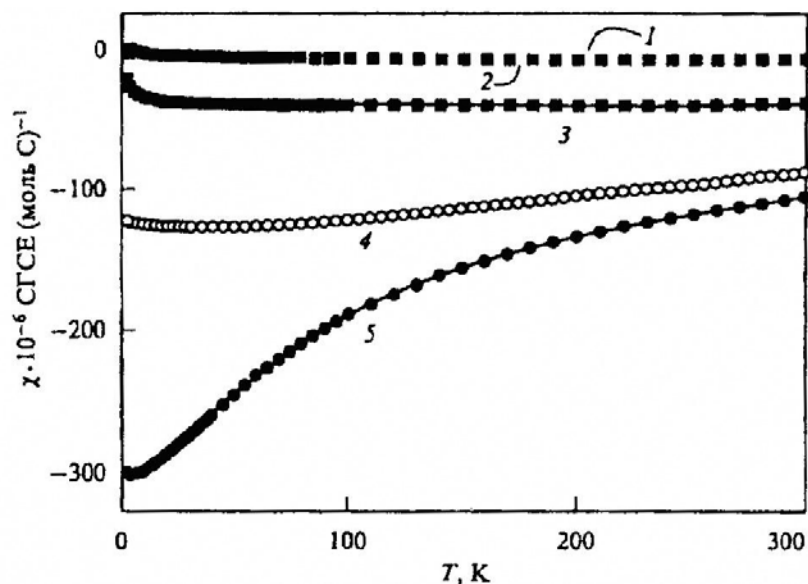


Рис. 2.27. Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ різних форм вуглецю: 1 – фулерит C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – аморфний вуглець; 4 – орієнтований кристалічний графіт; 5 – нанотрубки

Діамагнетизм зазвичай зумовлюється прецесією електронних орбіталей атомів, іонів, молекул (механізм Ланжевена). Така прецесія завжди відбувається в зовнішнім магнітному полі як прояв фундаментальних властивостей електронів, що рухаються в атомі по орбіті (теорема Лармора). Оскільки електронні оболонки атомів і іонів майже не залежать від температурних коливань кристала, то діамагнітна сприйнятливість, що зумовлена механізмом Ланжевена, залишаючись від'ємною, слабо змінюється з підвищенням температури.

Оскільки вуглецеві нанотрубки часто виявляють металічні властивості, то в них виявляється й інший вид діамагнетизму – механізм Ландау. Магнітні властивості електронного газу, поміщеного в магнітне поле, зумовлюються наявністю в електронах власного спінового моменту, внаслідок чого виникає як парамагнетизм (Паулі), так і діамагнетизм (Ландау). Останній механізм пов'язаний із квантуванням руху електронів провідності в магнітному полі. Такий діамагнетизм може бути значним і в низькорозмірній структурі, крім того, він зростає зі зниженням температури такої структури. Так, наприклад, діамагнетизм, що підвищується під час охолодження, має квазідвовимірну ($2D$) структура графіту. Вочевидь, діамагнетизм у квазіодновимірній ($1D$) структурі вуглецевих трубок має подібний характер. Слід зазначити, що низькорозмірні електропровідні структури часто схильні до появи надпровідності (коли діамагнетизм в них стає «гігантським»). Вивчення магнітних властивостей нанотрубок продовжується.

Емісійні властивості нанотрубок вуглецю. Для практичного використання нанотрубок найбільш придатною виявилася автоемісія нанотрубок, орієнтованих *перпендикулярно до підкладки*. Струм емісії з площі 1 мм^2 за напруги $6,5 \text{ кВ}$ становить $0,5 \text{ мкА}$. Установлено, що це значення струму відповідає значенню, отриманому за допомогою формули Фаулера–Нордгейма. Таким чином, автоемісія в цьому разі забезпечувалася за рахунок конфігурації поверхні, з якої витягуються елек-

трони. Ця поверхня являє собою щітку загострених тонких голок, на вершинах яких реалізується висока напруженість електричного поля.

Високі значення емісії можна отримати, якщо робота виходу електронів буде досить низькою. Для визначення роботи виходу електронів досліджувалися нанотрубки діаметром 0,8–1,1 нм, скручені у джгути діаметром 10 – 30 нм і нанесені на кремнієву підкладку. Як анод використовувався молібденовий стрижень діаметром 0,6 мм, віддалений від поверхні плівки на 15 мкм. Автоелектронна емісія одношарових нанотрубок спостерігалася у разі напруженості електричного поля $E = 16 \cdot 10^4$ В/см. Густина струму емісії $j = 0,03$ А/см². Оцінки, зроблені за допомогою формули Фаулера – Нордгейма, показали, що робота виходу електронів з нанотрубок становить близько 1 еВ. Отримані дані дозволяють розглядати нанотрубки як унікальний матеріал для виготовлення *холодних катодів*.

2.4. Напівпровідникові матеріали

Фізичні властивості наноструктурних напівпровідників вивчено більш повно порівняно з металами й діелектриками. Тому в цьому підрозділі спочатку подано основні дані про напівпровідникові матеріали, оскільки переважно саме їх використовують у наноелектроніці. Основним стимулом для вивчення напівпровідників є виробництво напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Крім того, важливою є також величезна кількість ефектів, які спостерігаються у напівпровідниках на відміну від інших речовин. Ці ефекти зумовлюються особливостями електронної зонної структури різних напівпровідників, зокрема малою шириною забороненої зони.

2.4.1. Класифікація та особливості напівпровідників

Напівпровідники – широкий клас речовин, що за значенням питомої провідності займають проміжне місце між провідниками і діелектриками: провідність металів $\sigma > 10^5$ См/м, а провідність діелектриків $\sigma < 10^{-10}$ См/м за кімнатної температури. Характерною ознакою напівп-

ровідників, що відрізняє їх від металів, є підвищення провідності σ зі зростанням температури. Як правило, підвищення $\sigma(T)$ у напівпровідниках має експоненціальний характер і спостерігається у широкому інтервалі температур: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/k_B T)$, де E_g – енергія активації електронів. Із формули видно, що поблизу абсолютного нуля температури ($T \approx 0$) напівпровідники мають властивості ізоляторів: $\sigma \approx 0$.

Однією з причин температурної залежності провідності є те, що з підвищенням температури тепловий рух розриває зв'язок електронів у кристалічній ґратці напівпровідника, і деяка кількість електронів, пропорційна $\exp(-E_g/k_B T)$, стає *вільними носіями заряду*. Зв'язок електронів у кристалі напівпровідника може бути розірваним не тільки тепловим рухом, але й різними зовнішніми впливами: *світлом, потоком швидких частинок, сильним електричним полем* і т.ін. Крім сильної температурної залежності σ напівпровідники відрізняються від провідників також сильною залежністю провідності від *концентрації домішок* та від *різних видів випромінювання*. Саме тому напівпровідникам властива висока чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, а також до концентрації домішок і дефектів у кристалах, оскільки в багатьох випадках енергія активації електронів, локалізованих поблизу домішок або дефектів, істотно менша, ніж в ідеальному кристалі напівпровідника. Можливість у широких межах керувати електропровідністю напівпровідників електричним і магнітним полями, зміною температури, введенням домішок є основою їх численних і різноманітних застосувань.

Класифікація напівпровідникових матеріалів. Напівпровідникові матеріали (рис. 2.28) поділяють за хімічним складом на неорганічні й органічні, а за структурою – на кристалічні, аморфні й рідинні напівпровідники. Найбільшого практичного застосування набули неорганічні кристалічні напівпровідники, які поділяють на кілька основних груп.

Моноелементні напівпровідники. У таблиці Менделєєва до напівпровідників належать кілька простих речовин. Найважливі моноелементні напівпровідники належать до IV групи елементів: вуглець С (графіт і

алмаз), кремній Si, германій Ge, сіре олово α -Sn. Графіт за електричними властивостями близький до провідників ($E_g < 0,1$ eV), а чисті природні алмази є діелектриками. Однак *штучні алмази* за рахунок домішок, що у них вводяться, набувають властивостей напівпровідників.

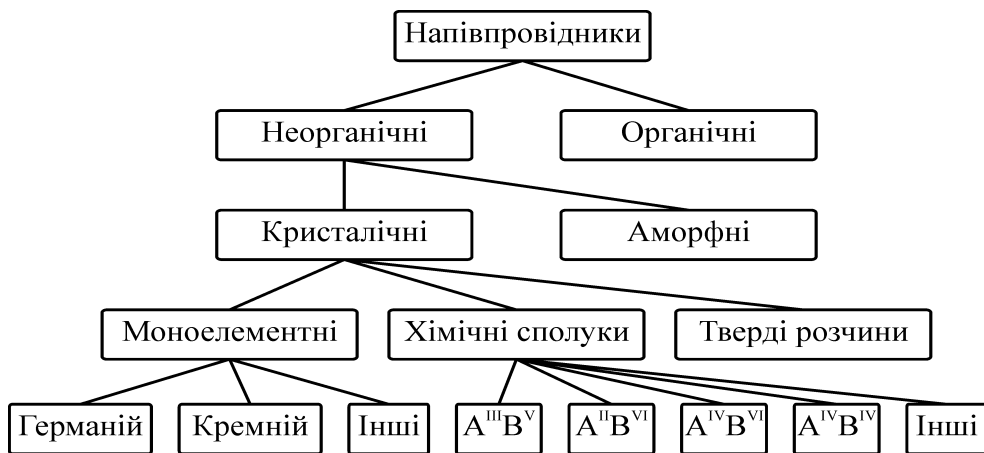


Рис. 2.28. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

Найважливіші представники цієї групи – Ge і Si – мають кристалічну ґратку типу алмазу. Вони утворюють між собою *безперервний ряд твердих розчинів* Ge–Si, які також мають напівпровідникові властивості.

До моноелементних напівпровідників III групи таблиці Менделєєва можна віднести бор B; з V групи – фосфор P, арсен As і сурма Sb; з VI групи – сірка S, селен Se і телур Te; з VII групи – йод J.

Напівпровідникові хімічні сполуки. Кристалічна структура багатьох таких сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це характерно для ґратки типу алмазу. Тому такі напівпровідникові сполуки називають *алмазоподібними* напівпровідниками. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес становлять *бінарні* сполуки ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$), що натеper є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки. Сучасні технології напівпровідників використовують також *потрійні* й більш складні хімічні сполуки

Більшість алмазоподібних напівпровідників, що мають близькі властивості, утворюють між собою ізовалентні *тверді розчини* (рис. 2.28). У твердих розчинах, змінюючи склад сполуки, можна плавно й у досить

широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Бінарні сполуки. Це близько 30 кристалів сполук три- та п'ятивалентних елементів: $A^{III}B^V = A^{+3}B^{+5}$, з яких найважливішими є GaAs, InSb, AlAs та ін. Саме ці напівпровідники становлять найбільший інтерес для наноелектроніки. Відомі також (і застосовуються у наноелектроніці) кристали групи $A^{II}B^{VI}$ – ZnS, ZnSe, CdSe, CdS, HgS, HgTe та ін. (їх також близько 30).

До напівпровідників належать й інші бінарні сполуки: A^IB^{VII} (CuCl, AgBr, ...), A^IB^{VI} (Cu₂O, CuS, ...), A^IB^V (KSb, K₃Sb, ...), $A^{II}B^{IV}$ (Mg₂Sn, Ca₂Si, ...), $A^{III}B^{VI}$ (GaS, In₂Fe₃, ...), $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, ...), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC), A^VB^{VI} (Sb₂Te₃, Bi₂S₃, ...).

Потрійні сполуки також можуть мати напівпровідникові властивості. З них найбільш значущими для електроніки є: куприти (CuAlS₂, CuInS₂, CuSbS₂, CuFeSe₂), сполуки цинку (ZnSiAs₂, ZnGeAs₂), свинцю (PbBiSe₂), кадмію (CdHgTe) і т.ін. Потрійні сполуки типу $A^{II}B^{IV}C^V$ зазвичай кристалізуються у ґратку халькопіриту. Вони виявляють як магнітне, так і електричне упорядкування, утворюють між собою тверді розчини. Сполуки $A^{II}B^{IV}C^V$ багато в чому є електронними аналогами сполук типу $A^{III}B^V$. Типові представники: CdSnAs₂, CdGeAs₂, ZnSnAs₂.

Сполуки типу $A^{III}B^V$ – найбільш значущі сполуки серед бінарних напівпровідників. Вони є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Кристали $A^{III}B^V$ утворюються в результаті взаємодії елементів III підгрупи таблиці Менделєєва (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V підгрупи (азотом, фосфором, арсеном і сурмою). Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду.

Напівпровідники групи $A^{III}B^V$ класифікують за *металоїдним елементом*. Відповідно розрізняють *нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди*.

За винятком нітридів усі сполуки $A^{III}B^V$ кристалізуються у гратці цинкової обманки кубічного типу (сфалерит). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (вюрцит). У гратках того й того типів кожен атом елемента III групи перебуває в *тетраедричному оточенні* чотирьох атомів елемента V групи і навпаки.

Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість зумовлює різні фізичні властивості поверхонь (111) і $(-1, -1, -1)$, що теоретично «цілком складені» з різнойменних атомів. Різне поведіння граней виявляється у процесах травлення, окиснення й вирощування кристалів. Напівпровідники зі структурою сфалериту мають *п'єзоелектричні властивості*.

Сполуки $A^{III}B^V$ характеризуються ковалентно-іонним характером хімічного зв'язку (частка іонної складової досягає 15–20 %). Іноді хімічний зв'язок у цих сполуках трактується як особливий тип хімічного зв'язку, названого *донорно-акцепторним* зв'язком. Така назва зумовлена тим, що з чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом убудовується в гратки, три утворюються об'єднанням валентних електронів атомів A^{III} і B^V , але четвертий зв'язок утворюється неподіленою парою валентних електронів атомів B^V . Утворення зв'язку такого типу відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома B^V в енергетичний стан, спільний для донора (атома B^V) і акцептора (атома A^{III}).

Багато напівпровідників типу $A^{III}B^V$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів – потрійних і більш складних ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, Ga_xIn_{1-x} , $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ і т.ін.), що також є важливими для сучасної електроніки.

Сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$ також характеризуються кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту (рідше – структурою типу NaCl). Зв'язок між атомами у гратках – ковалентно-іонний (частка іонної складової досягає 45–60 %). Для сполук типу $A^{II}B^{VI}$ характерні *поліморфізм* і наявність політипів кубічної та гексагональної модифікацій. Напівпровідники

зі структурою вюрциту мають не тільки п'єзоелектричні, але й *піроелектричні властивості*.

Найважливіші представники цієї групи напівпровідників – кристали CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO та ZnS. Багато сполук типу $A^{II}B^{VI}$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними представниками яких є $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $CdTe_xSe_{1-x}$. Фізичні властивості сполук типу $A^{II}B^{VI}$ значною мірою визначаються характером власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і виявляють високу електричну активність.

Сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ також мають важливе практичне значення. Вони кристалізуються в структуру типу NaCl або в орторомбічну структуру й теж характеризуються ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники – напівпровідники PbS, PbSe, PbTe і SnTe; серед твердих розчинів найбільш відомі $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Se$. Технічний інтерес становлять сполуки типу $A^{III}B^{VI}$, багато з яких мають кристалічну структуру типу сфалериту з 1/3 незаповненими катіонними вузлами (типові представники: Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Te_3). Серед сполук елементів VI групи з перехідними металами й рідкісноземельними елементами є багато тугоплавких напівпровідників, що характеризуються іонним характером зв'язку й мають *ферромагнітні* або *антиферромагнітні властивості*.

Карбід кремнію SiC – єдина хімічна сполука, утворена тільки елементами IV групи. Карбід кремнію має напівпровідникові властивості у всіх структурних модифікаціях – як для β -SiC (структура сфалериту), так і для α -SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Це один з найбільш тугоплавких і широкозонних кристалів серед широкоживаних напівпровідникових матеріалів.

Аморфні напівпровідникові матеріали. Типовими представниками цієї групи є склоподібні напівпровідники – халькогенідні й оксидні. До *халькогенідних* напівпровідників належать сплави Tl, P, As, Sb, Bi зі S, Se і Te. Вони характеризуються широким діапазоном значень електричної про-

відності, низькими температурами розм'якшення, стійкістю до кислот і лугів. Типові представники – тверді розчини $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--As}_2\text{Te}_3$ і $\text{Tl}_2\text{Se--As}_2\text{Se}_3$.

Оксидні склоподібні напівпровідники, наприклад, сполука типу $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--RO}_x$ (R – метал I–IV групи), характеризуються електричною провідністю $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Усі склоподібні напівпровідники мають електронну провідність, виявляють фотопровідність і термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Під час повільного охолодження вони зазвичай перетворюються у кристалічні напівпровідники.

Іншим важливим класом некристалічних напівпровідникових матеріалів є тверді розчини ряду аморфних напівпровідників із воднем – **зід-ровані некристалічні напівпровідники**: $\alpha\text{-Si:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$, $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних напівпровідників виявлено ряд особливостей. У цих напівпровідниках водень має високу розчинність і замикає на собі значну кількість вільних зв'язків, характерних для аморфних напівпровідників. У результаті різко знижується густина енергетичних станів у забороненій зоні та з'являється можливість створення $p\text{--}n$ -переходів.

Органічні напівпровідники являють собою тверді речовини, що мають (або набувають під впливом зовнішніх впливів) електронну або діркову провідність. Органічні напівпровідники характеризуються наявністю у молекулах системи сполучених зв'язків. Носії заряду в органічних напівпровідниках утворюються в результаті збудження електронів, делокалізованих по системі сполучених зв'язків. Енергія активації, необхідна для утворення носіїв заряду в органічних напівпровідниках, знижується в міру збільшення кількості зв'язків у молекулі і в полімері може набути значення теплової енергії.

Більшість органічних матеріалів є електроізоляторами зі значенням електричної провідності за кімнатної температури $10^{-9}\text{--}10^{-14} \text{ См/см}$. Це зумовлено двома основними причинами. Перша причина полягає в тому, що найвища зайнята молекулярна орбіталь у більшості молекул

цілком заповнена електронами, а нижча незайнята молекулярна орбіталь відділена від вищої орбіталі великою енергетичною щілиною. Друга причина – тверді стани зазвичай являють собою молекулярні структури, що не характеризуються системою ковалентних зв'язків, які охоплюють макроскопічні стани. Тому квантовомеханічні взаємодії між найвищими зайнятими молекулярними орбіталями суміжних молекул є слабкими, і зони валентності, утворені цими взаємодіями, дуже вузькі. Подібно до цього зона провідності, що виникає у разі взаємодії між орбіталями, теж дуже мала, тому енергетична щілина виявляється такою самою, як і у вільних молекул.

Щоб підвищити провідність і, отже, набути властивостей напівпровідника, необхідно зменшити заборонену зону між орбіталями. Цього можна досягти в органічних сполуках, наприклад, включенням гетероатомів з парою валентних електронів із протилежними спінами (наприклад, поліацетилену, поліаніліну або поліароматиків). Така зменшена зона полегшує електронам переходи між зонами провідності й валентною зоною, що наближає речовину до властивостей напівпровідника.

На основі органічних напівпровідників створено транзистори й фотолюменесцентні прилади, що вже застосовуються. Вони досить перспективні для відображення інформації на гнучких плоских екранах. Потенційно такі напівпровідники мають широке комерційне застосування. Є багато технічних застосувань органічних напівпровідників, таких, як гнучкі дисплеї, де їх переваги переважають недоліки. Порівняно з традиційними кремнієвими пристроями вони дешевші, багато процесів їх виготовлення виконуються за кімнатних температур, а використовувана технологія стає дедалі простішою.

Органічні напівпровідники застосовують також у нанoeлектроніці як світлочутливі матеріали (наприклад, для процесів записування інформації) та для виготовлення різних мікроелектронних датчиків. Дослідження органічних напівпровідників важливе для розуміння процесів

перетворення і перенесення енергії в складних фізико-хімічних і особливо в біологічних тканинах. З органічними напівпровідниками, зокрема з іон-радикальними солями, пов'язана перспектива створення надпровідників з високою температурою переходу (сполука TTF–TCNQ).

До органічних напівпровідників належать органічні барвники (наприклад, метиленовий голубий, фталоціанини), ароматичні сполуки (нафталін, антрацен, віолантрен та ін.), полімери зі сполученими зв'язками, деякі природні пігменти (хлорофіл, β -каротін та ін.), молекулярні комплекси з перенесенням заряду, а також іон-радикальні солі.

Органічні напівпровідники існують у вигляді монокристалів, полікристалічних або аморфних порошоків і плівок. Діапазон значень питомого опору ρ за кімнатної температури в органічних напівпровідників становить від 10^{18} Ом·см (нафталін, антрацен) до 10^{-2} Ом·см (іон-радикальні солі). Найбільш елетропровідними органічними напівпровідниками є іон-радикальні солі, переважно на основі аніон-радикала тетраціанхінодіметану. Вони виявляють електропровідність металічного характеру. В органічних напівпровідниках з низькою електропровідністю спостерігається явище фотопровідності.

Органічні напівпровідники мають особливості, що визначаються молекулярним характером їхньої структури й слабкою міжмолекулярною взаємодією:

- поглинання світла викликає електронне збудження молекул (збуджені спаровані електрони й дірки можуть мігрувати по кристалу у вигляді екситонів);

- утворення носіїв заряду під дією світла зумовлено розпадом екситонів (на поверхні кристала, біля поверхневих дефектів структури, на домішках, внаслідок міжекситонної взаємодії), а також автоіонізацією сильно збуджених молекул;

- зони провідності органічних напівпровідників вузькі (близько 0,1 eV) і тому рухливість носіїв заряду в них зазвичай мала (близько $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$);

– поряд із дрейфовим механізмом електропровідності спостерігається стрибковий механізм;

– у кристалах іон-радикальних солей міжмолекулярна взаємодія анізотропна, що приводить до високої анізотропії оптичних і електричних властивостей і дозволяє розглядати цей клас органічних напівпровідників як квазіодновимірні системи.

Механізми провідності в органічних напівпровідниках зумовлюють фундаментальні межі рухливості носіїв заряду. Верхня межа мікроскопічної рухливості носіїв в органічних молекулярних кристалах (визначена за температури 300 K) лежить в інтервалі $1\text{--}10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. За цю межу можуть відповідати слабкі сили міжмолекулярної взаємодії (це здебільшого сили Ван-дер-Ваальса, енергія розриву яких менша за 10 ккал/моль), оскільки коливальна енергія молекул досягає значення, близького до енергій міжмолекулярних зв'язків за кімнатної температури або вище.

На противагу цьому в неорганічних напівпровідниках, таких як кремній і германій, атоми утримуються разом дуже сильними ковалентними зв'язками, що у випадку кремнію мають енергію розриву до 76 ккал/моль. У цих напівпровідниках носії заряду рухаються як делокалізовані плоскі хвилі в широкій зоні й мають дуже високу рухливість: $\mu \gg 1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Рухливість обмежується розсіюванням носіїв на коливаннях кристалічної ґратки і, таким чином, *знижується з підвищенням температури*.

У неупорядкованих органічних напівпровідниках зонний транспорт не реалізується, а транспорт носіїв (поляронів) здійснюється за допомогою *стрибків між локалізованими станами*, і носії розсіюються на кожному стрибку (стрибкова провідність). Стрибки полегшуються взаємодією поляронів з фононами, тому *рухливість зростає з підвищенням температури*, залишаючись однак дуже низькою: $\mu \ll 1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Межа між зонним транспортом і стрибками визначається матеріалами, рухливість носіїв заряду в яких становить $0,1\text{--}1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Високовпорядковані органічні напівпровідники, такі як антрацен і пентацен, мають рух-

ливість носіїв заряду в цьому проміжному діапазоні, а в деяких випадках виявляється *незалежність рухливості від температури*, у тому числі й у полікристалічних тонких плівках пентацену. Це стало аргументом на користь того, що активований температурою механізм стрибкового транспорту зарядів може бути виключений для високоякісних тонких плівок пентацену.

За низьких температур (менших за 250 К) у монокристалах пентацену зонний транспорт стає основним механізмом перенесення носіїв. У цьому разі зафіксована досить висока рухливість – від $400 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ до більш ніж $1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. У разі низьких температур енергія коливань набагато менша від енергії міжмолекулярних зв'язків, і фононне розсіювання дуже слабе. З наближенням до кімнатних температур фононне розсіювання зростає, внесок зонного механізму транспорту зменшується, а внесок механізму стрибків – збільшується. Комбінація цих двох механізмів пояснює той факт, що рухливість знижується з підвищенням температури від декількох градусів Кельвіна до приблизно 250 К, а після цього починає повільно зростати.

2.4.2. Методи створення неорганічних напівпровідників

Для наноелектроніки найбільш цікаві неорганічні матеріали. Хоча існують спеціальні технології створення наноструктур, усі вони ґрунтуються на мікроелектронних технологіях базових напівпровідників.

Необхідною умовою досягнення високих електрофізичних характеристик напівпровідників є їх глибоке очищення від сторонніх домішок. У випадку Ge і Si ця проблема вирішується шляхом синтезу їх летких сполук (хлоридів, гідридів) і наступного глибокого очищення цих сполук із застосуванням методів ректифікації, сорбції, часткового гідролізу й спеціальних термічних оброблень. Хлориди особливої чистоти піддаються потім високотемпературному відновленню воднем з попереднім глибоким очищенням та осадженням відновлених продуктів на кремнієвих або германієвих прутках. З очищених гідридів виділяють Ge і Si методом

термічного розкладання. У результаті одержують Ge і Si із сумарним вмістом залишкових електричноактивних домішок на рівні 10^{-7} – 10^{-9} %. Особливо чисті напівпровідникові сполуки виготовляють їх синтезом з елементів, що пройшли глибоке очищення. Сумарний вміст залишкових домішок у вихідних матеріалах зазвичай не перевищує 10^{-4} – 10^{-5} %.

Напівпровідникові сполуки, які легко розкладаються, синтезують або в запаяних кварцових ампулах за умов контрольованого тиску парів леткого компонента в робочому об'ємі, або під шаром рідкого флюсу (наприклад, особливо чистого зневодненого B_2O_3). Сполуки, що мають великий тиск парів леткого компонента над розплавом, синтезують у камерах високого тиску. Часто процес синтезу сполучають з наступним додатковим очищенням сполук спрямованою або зонною кристалізацією розплаву.

Найпоширеніший спосіб створення монокристалів напівпровідників (Ge, Si, сполук типу $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ та ін) – це вирощування з розплаву за методом Чохральського. Монокристали напівпровідників, що *не розкладаються*, витягують в атмосфері H_2 , інертних газів або в умовах глибокого вакууму. Під час вирощування монокристалів сполук, що *розкладаються* (InAs, GaAs, InGa, CdTe, PbTe і ін.), розплав герметизують шаром рідкого флюсу (B_2O_3) і витягують монокристали, занурюючи зародковий кристал у розплав через флюс і підтримуючи в робочому об'ємі над розплавом визначений тиск інертного газу. Часто процес витягування провадять у камерах високого тиску, сполучаючи процес вирощування монокристалів з попереднім синтезом сполук під шаром флюсу (GaAs, InP, GaP та ін.).

Для вирощування монокристалів напівпровідників широко використовують також методи *спрямованої і зонної кристалізації* розплаву в контейнері. У випадку сполук, що розкладаються, для монокристалів необхідного стехіометричного складу процес провадять у запаяних кварцових ампулах, підтримуючи рівноважний тиск пари леткого компонента над розплавом; часто для цього потрібні камери високого тиску, у яких підтримується протитиск інертного газу. Для вирощування моно-

кристалів необхідної кристалографічної орієнтації використовують орієнтовані відповідним чином монокристалічні зародкові кристали.

Для вирощування монокристалів напівпровідників з певними густиною й поверхневим натягом розплаву використовують метод *безтигельного зонного плавлення*. Найбільшого поширення цей метод набув у технології виготовлення монокристалів Si, який має порівняно невисоку густина і досить великий поверхневий натяг розплаву. Оскільки розплав не контактує зі стінками контейнера, це дозволяє створювати цим методом найбільш чисті монокристали. Зазвичай процесу вирощування монокристала передують додаткове очищення напівпровідників методом зонного плавлення.

Для створення монокристалів ряду тугоплавких напівпровідникових сполук, що розкладаються (наприклад, Cd, Zn, Si, AlN та ін.), використовують кристалізацію з газової фази (методи сублімації і хімічних транспортних реакцій). Якщо під час вирощування монокристала не вдається одержати напівпровідник необхідного стехіометричного сполучення, то кристали розрізають на пластини, які піддають додатковому відпалу у парах потрібного компонента. Найбільш часто цей прийом використовують у технології вирощування монокристалів вузькозонних сполук типу $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$, де власні точкові дефекти сильно впливають на концентрацію і рухливість носіїв заряду, тобто виявляють високу електричну активність ($PbTe$, $Pb_xSn_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ і ін.). За цих умов удається знизити концентрацію носіїв заряду в кристалах на кілька порядків. Для вирощування профільованих монокристалів напівпровідників (стрічки, прутки, трубки і т. ін.) використовують спеціальні методи.

Широко використовують технологію виготовлення напівпровідників у вигляді монокристалічних плівок на різnorodних монокристалічних підкладках. Такі плівки називають *епітаксіальними*, а процеси їх виготовлення – епітаксіальним нарощуванням. Якщо епітаксіальна плівка нарощується на підкладку тієї ж речовини, то одержувані структури називають *гомоепітаксіальними*; у разі нарощування на підкладку з іншого матеріалу – *гетеро-*

роепітаксіальними. Можливості виготовлення тонких і надтонких одношарових і багатшарових структур різноманітної геометрії з великою варіацією сполук і електрофізичних властивостей по товщині й поверхні нарощуваного шару з різкими межами *p-n* переходів і гетеропереходів зумовлюють поширене використання методів епітаксіального нарощування в мікроелектроніці й інтегральній оптиці, у практиці створення великих і швидкодійних інтегральних схем, а також оптоелектронних приладів.

Для виготовлення епітаксіальних структур напівпровідників використовують методи рідинної, газозфазної і молекулярно-пучкової епітаксії. Методом рідинної епітаксії створюють гомо- і гетероепітаксіальні структури на основі сполук типу $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ і їх твердих розчинів. Як розчинник зазвичай використовують розплав нелеткого компонента відповідної сполуки. Епітаксіальний шар нарощують або в режимі програмувального зниження температури, або з наперед переохолодженого розплаву. Цим методом можна формувати багатшарові структури з товщиною окремих шарів до 0,1 мкм за товщини перехідних шарів на гетеромежах десятки нанометрів.

Найпоширенішими методами газозфазної епітаксії є: хлоридна, хлоридно-гідридна та із застосуванням металоорганічних сполук. У процесі хлоридної епітаксії як вихідні матеріали використовують леткі хлориди елементів, що входять до складу напівпровідників. Вихідними матеріалами для хлоридно-гідридної епітаксії є леткі хлориди й гідриди відповідних елементів, а для епітаксії із застосуванням летких металоорганічних сполук використовують також леткі гідриди. Процеси провадять у реакторах проточного типу, де транспортним газом є H_2 . Усі вихідні матеріали і H_2 піддають попередньому глибокому очищенню.

Переваги епітаксіального нарощування плівок із застосуванням металоорганічних сполук такі:

- відсутність у газовій фазі хлороутримувальних компонентів, хімічно взаємодійних з підкладкою;

- низькі робочі температури;
- відносна простота технологічного обладнання;
- легкість регулювання товщини і складу епітаксіальних шарів.

Перспективним є метод *молекулярно-пучкової епітаксії*. Процес провадять в умовах глибокого вакууму (10^{-10} – 10^{-12} мм рт. ст.) з використанням молекулярних пучків відповідних елементів. Застосування особливо чистих вихідних речовин, створення багатокамерних установок з охолоджуваними до низьких температур і спеціальних підкладок дозволяють різко підвищити чистоту вирощуваних шарів і їх однорідність. Розроблено метод вирощування епітаксіальних композицій, що містять кілька летких компонентів. Якщо у процесі нарощування шарів і їх легування застосовують іонні пучки, а також леткі сполуки як джерела відповідних елементів, то «гнучкість» процесу істотно підвищується. Метод дозволяє створювати багатошарові епітаксіальні структури з надтонкими шарами й найменшою товщиною перехідних шарів за умови, якщо підкладка має атомнодзеркальну й атомночисту поверхню. Молекулярно-пучковою епітаксією вирощують епітаксіальні композиції Si, сполуки типу $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ і тверді розчини на їх основі.

Застосування низькотемпературних методів епітаксії дає змогу не тільки створювати гетеропереходи з різкими межами поділу і *p-n*-переходів, але й сприяє удосконаленню створюваних епітаксіальних композицій. Розвиток низькотемпературної молекулярно-пучкової епітаксії і епітаксії із застосуванням металоорганічних сполук уможливив створення високоякісних гетероструктур ряду сполук типу $A^{III}B^V$ на кремнієвих підкладках (GaAs/Si, GaAs-GaAlAs/Si, InP/Si, GaP/Si). Це відкриває нові можливості на шляху інтеграції електронних пристроїв і підвищення їх швидкодії.

Метод молекулярно-пучкової епітаксії дозволяє створювати багатошарові композиції з надтонкими шарами, між якими формуються різкі гомо- або гетеропереходи. Такі композиції є, по суті, новим типом напівпровідників, оскільки їх властивості визначаються характером ро-

зподілу, товщиною і набором сполук у шарах. Товщини окремих шарів можуть бути доведені до значень, менших за довжину вільного пробігу електронів, що дозволяє «конструювати» зонну структуру напівпровідника. Ідеться про новий напрям у техніці вирощування монокристалів – кристалоінженерію, створення періодичних структур з ультратонкими прошарками – надграток, фізичні властивості яких визначаються квантово-розмірними ефектами.

2.4.3. Легування неорганічних напівпровідників

Для створення напівпровідникових наноструктур майже завжди використовують розроблені для об'ємних напівпровідників методи легування різноманітними домішками.

Для виготовлення напівпровідників електронного типу провідності (*n*-типу) з певною концентрацією носіїв заряду (електронів) зазвичай використовують **донорні** домішки, що утворюють *неглибокі* енергетичні рівні в забороненій зоні поблизу дна зони провідності (енергія іонізації становить близько 0,05 eV). Напівпровідники діркового типу провідності (*p*-типу) виготовляють аналогічним чином – веденням **акцепторних** домішок, що утворюють мілкі енергетичні рівні в забороненій зоні поблизу верху валентної зони. Такі домішки за кімнатних температур майже цілком іонізовані, тому концентрація носіїв заряду приблизно дорівнює концентрації домішок. Для Ge і Si основними донорними легувальними домішками є елементи V групи таблиці Менделєєва: P, As, Sb, а акцепторними – елементи III групи: B, Al, Ga, In.

Для сполук типу $A^{III}B^V$ використовують легувальні домішки елементів VI групи (S, Se, Te, Sn), а також елементи II групи (Be, Mg, Zn, Cd). Елементи IV групи (Si, Ge) залежно від умов виготовлення кристалів і епітаксціальних шарів сполук типу $A^{III}B^V$ можуть виявляти як донорні, так і акцепторні властивості.

У сполуках типу $A^{II}B^{VI}$ і $A^{IV}B^{VI}$ вплив домішок сильно ускладнюється

наявністю власних точкових структурних дефектів. Необхідний тип і значення провідності в них досягаються прецизійним регулюванням відхилення сполуки від стехіометричного складу, що забезпечує задану концентрацію певного типу власних точкових дефектів структури в кристалах.

Легувальні домішки утворюють *тверді розчини заміщення* і мають досить високу розчинність (10^{18} – 10^{20} атомів/см³) у широкому інтервалі температур. Максимум розчинності припадає на температурний інтервал 700–900 °С у Ge, 1200–1350 °С у Si і 1100–1200 °С у GaAs. Ці домішки є малоефективними центрами рекомбінації носіїв заряду й порівняно слабо впливають на час їх життя.

Домішки важких металів (Fe, Ni, Cr, W, Cu, Ag, Au й ін.) у більшості напівпровідників утворюють енергетично глибокі, часто багатозарядні донорні або акцепторні рівні в забороненій зоні, мають велику ймовірність захоплення носіїв заряду, є ефективними центрами рекомбінації носіїв заряду і приводять до суттєвого зниження їх часу життя. Ці домішки мають малу розчинність у напівпровідниках і дуже малі значення коефіцієнтів розподілу між кристалом і розплавом. Легують ними у тих випадках, коли треба виготовити напівпровідники з малим часом життя носіїв заряду або високим питомим опором, що досягається компенсацією неглибоких енергетичних рівнів протилежної природи. Цей метод часто використовують для вирощування напівізолювальних кристалів широкозонних напівпровідників типу $A^{III}B^V$ (GaAs, GaIn). Легувальними домішками є Cr, Fe, Ni.

Напівпровідники зазвичай легують безпосередньо в процесах виготовлення монокристалів і епітаксіальних структур. Домішку вводять до розплаву у вигляді елемента або сплаву з напівпровідником (лігатури). Часто легування здійснюють із газової фази цього елемента або його легколетких сполук. Це – основний спосіб легування у процесах епітаксії для кристалізації із газової фази. Під час молекулярно-пучкової епітаксії джерелом легувальної домішки зазвичай є сама елементарна домішка. Для розрахунку необхідного вмісту легувальної домішки пот-

рібно знати необхідну концентрацію та залежність між концентрацією домішки і заданими властивостями напівпровідників, а також основні фізико-хімічні характеристики домішки: коефіцієнт розподілу між газовою фазою і кристалом, пружність парів і швидкість випарування у широкому інтервалі температур, розчинність у твердій фазі і т. ін.

Одна з головних проблем легування – забезпечення *рівномірного розподілу* домішки по епітаксiальному шару. Під час напрямленої кристалізації з розплаву розподіл домішки по довжині злитка досягається або підтриманням її постійної концентрації у розплаві за рахунок його підживлення з твердої, рідкої або газової фаз, або програмованою змінною ефективного коефіцієнта розподілу домішки з відповідною зміною параметрів процесу вирощування.

Під час зонної перекристалізації зазвичай використовують цільове завантаження домішки в початкову розплавлену зону з наступним її проходженням через увесь кристал. Ефективний спосіб підвищення об'ємної однорідності монокристалів – вплив на масоперенесення у розплаві накладенням магнітного поля. Однорідного розподілу домішки по товщині шару в процесі рідиннофазної епітаксії досягають кристалізацією в умовах постійної температури з підживленням розплаву, а під час газофазної епітаксії – підтриманням постійної концентрації легувальної домішки в газовій фазі над підкладкою протягом усього процесу нарощування.

Напівпровідники можна легувати також методом *радіаційного впливу на кристал*: у результаті ядерних реакцій за участю *власних атомів* речовини утворюються електрично-активні домішки. Найбільший інтерес для радіаційного легування становить опромінення тепловими нейтронами, які мають велику проникність, що забезпечує підвищену однорідність легування. Легування методом опромінення тепловими нейтронами забезпечує строго контрольоване введення заданих концентрацій домішки і рівномірний її розподіл в об'ємі кристала. Однак у процесі опромінювання в кристалі утворюються радіаційні дефекти, які видаляються

наступним високотемпературним відпалом. Крім того, може наводитися радіоактивність, що потребує витримування зразків після опромінення. Легування методом опромінення тепловими нейтронами зазвичай використовують для виготовлення однорідно легованих фосфором монокристалів Si з високим питомим електричним опором. Цей метод застосовний також для GaAs і ряду інших напівпровідників.

Для створення структур з p - n переходами для напівпровідникових приладів широко використовують легування методом *дифузії домішок*. Профіль концентрації домішки під час дифузії описується зазвичай функцією похибок і має вигляд плавної кривої, характер якої визначається такими факторами: температурою і часом проведення процесу; товщиною шару, з якого здійснюється дифузія; концентрацією і формою перебування домішки в джерелі, а також її електричним зарядом і можливістю взаємодії із супутніми домішками та дефектами у напівпровіднику.

Через малі значення коефіцієнта дифузії основних легувальних домішок дифузійне легування проводять за високих температур (для Si, наприклад, за температури 1100–1350 °C) і протягом тривалого часу; легування супроводжується генеруванням у кристалі великої кількості структурних дефектів, зокрема дислокацій. У разі дифузійного легування виникають труднощі щодо формування тонких легованих шарів і досить різких p - n -переходів.

Для виготовлення тонких легованих шарів ефективнішими є процеси іонного легування (*іонної імплантації*) – уведення домішкових атомів у приповерхневий шар матеріалу через бомбардування відповідними іонами, енергія яких становить від декількох кілоелектрон-вольтів до декількох мегаелектрон-вольтів. Перевагами методу іонної імплантації є можливість уведення майже будь-якої домішки в напівпровідник, низькі робочі температури процесу, гнучке керування концентрацією і профілем розподілу домішки. Легування через діелектричні покриття з формуванням тонких сильнолегованих шарів забезпечили поширення цього методу в технології напівпровідникових приладів. Однак у процесі іон-

ного легування генеруються власні точкові дефекти структури, виникають ділянки розупорядкування ґратки, а в разі великих доз – навіть аморфізовані прошарки. Тому для виготовлення якісних легованих шарів провадять відпал уведених дефектів за температур, істотно нижчих, ніж у випадку дифузії (не вище 700–800 °С). Після відпалу властивості імплантованих шарів наближаються до властивостей матеріалу, легованого до таких самих концентрацій традиційними методами.

2.5. Основи нанотехнології напівпровідників

Щоб опанувати технологію виготовлення наноструктур, необхідно оперувати розмірами, порівнянними з відстанню між атомами, тобто у нанометровому діапазоні, що в 1000 разів менші від розмірів, звичайних для сучасної мікроелектроніки. Можливість формувати нанорозмірні структури з'явилася з розвитком традиційних методів виготовлення напівпровідникових приладів, передусім таких, як хімічне осадження з газової фази, молекулярно-променева епітаксія й електронно-променева літографія. Крім того, реальні можливості створення твердотільних наноструктур значно розширилися із застосуванням сканувальних точкових зондів і саморегулювальних процесів. Нанотехнологічні методи постійно удосконалюють; з'являються також нові методи. Однак основними методами нанотехнології залишаються нанолітографія, епітаксія і зондові технології (рис. 2.29).

У нанотехнології функціональні елементи і їх комбінації створюються не так, як у мікроелектронній технології, оскільки у нанотехнологіях часто використовують властиву атомам природну схильність до утворення певних структур атомарних розмірів. Нанотехнологія синтезує елементи упорядкованим «складанням» конструкцій з окремих атомів, потрібних для формування елементів із заданими функціями.

Як приклад на рис. 2.30 показано напівпровідникову наноструктуру.

Є два основні підходи до виготовлення наноструктур, які умовно називають технологіями «зверху вниз» і «знизу вверх».

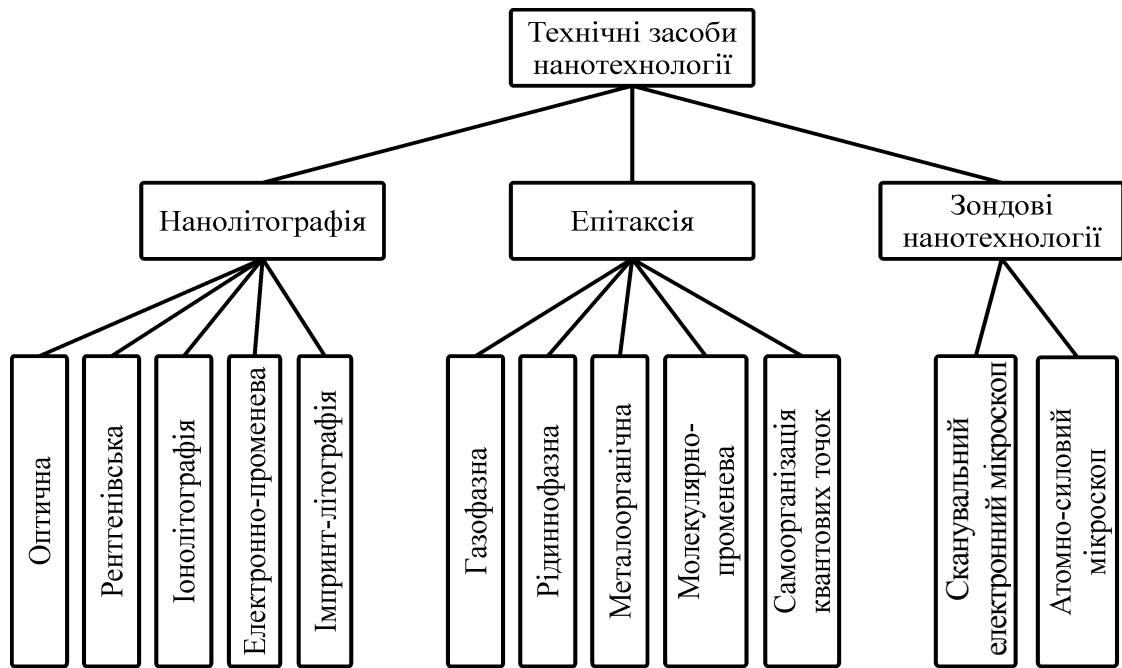


Рис. 2.29. Базові технологічні засоби сучасної нанотехнології

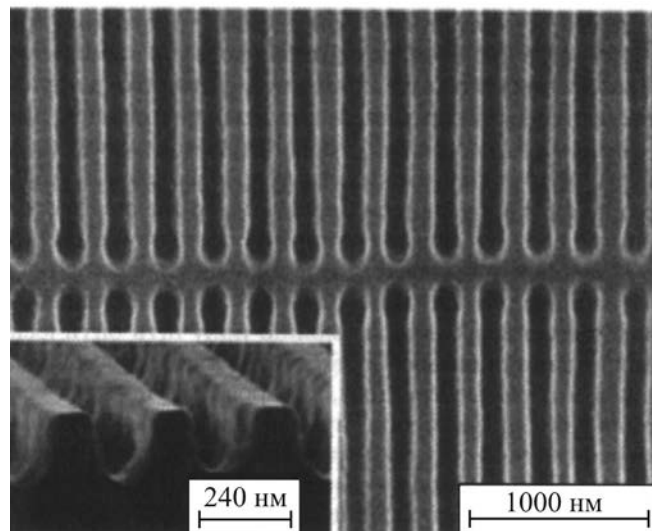


Рис. 2.30. Наноструктура на кремнії з елементами шириною 80 нм і кроком 20 нм

За технологіями «*зверху вниз*» за допомогою хімічного, механічного або іншого видів оброблення з об'єктів великих розмірів виготовляють вироби набагато меншого розміру (наприклад, створення на поверхні кремнієвої пластини схемних елементів інтегральної мікроелектроніки літографічними методами). Роздільна здатність літографії безперервно підвищувалася протягом останніх десятиліть і натеper наближається до 10 нм.

За технологіями «*знизу вверху*» складають макроструктури з елемен-

тарних «цеглинок» – атомів, молекул, кластерів, нанотрубок, нанокристалів. Ці елементи в процесі складання або самоскладання мають укладатися в необхідному порядку (наприклад, поштучне переміщення й укладання атомів зондом сканувального тунельного мікроскопа). Однак складати макроскопічний об'єкт поштучним укладанням атомів за допомогою сканувального тунельного мікроскопа або навіть нанороботів в умовах масового виробництва неможливо, це потребувало б надто великого часу.

Тому методами створення макрооб'єктів за принципом «знизу вгору» мають стати *керовані самоскладання і самоорганізація* необхідних структур, коли атоми або молекули самі вибудовуються в заданому порядку, як це відбувається, наприклад, у біологічних системах.

Рушійна сила самоскладання – це прагнення системи до мінімуму енергії. Якщо енергія системи зменшується під час сполучення молекул, то молекули будуть з'єднуватися у необхідну структуру. Якщо енергія системи зменшується у разі переорієнтації молекул, то вони переорієнтуються без технологічного впливу ззовні.

Процеси самоскладання перебігають під дією сил Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків, хімічних зв'язків та інших взаємодій. Наприклад, отримання необхідної кількості монокристалічних шарів і упорядкованих масивів нанокристаліків (квантових точок) у разі молекулярно-променевої епітаксії.

2.5.1. Нанолітографія

Літографією в мікроелектроніці називають різні методи мікрогравірування металевих, діелектричних і напівпровідникових шарів, використовуваних для виготовлення інтегральних мікросхем. Різні літографічні процеси, використовувані для створення резистивних масок, можуть забезпечити розміри елементів у діапазоні 10 – 1000 нм, тобто ці методи можуть бути придатними не тільки для мікроелектроніки, але й для наноелектроніки.

Основним методом літографії у технології мікросхем досі залишається *фотолітографія* – фотохімічний метод мікрогравірування. Крім оп-

тичної літографії, досить широко використовують також ультрафіолетову й рентгенолітографію. Це традиційні **променеві методи** літографії.

Променеві методи дозволяють перейти до наномасштабів у серійному виробництві інтегральних мікросхем. Водночас виявилися і граничні можливості використання налагоджених методів фотолітографії у наноелектроніці. Виявлені обмеження привели до пошуку нових рішень, що могли б забезпечити подальший прогрес у мікро- і нанолітографії.

Із 1990-х років стали розвиватися **непроменеві методи** літографії, засновані на підходах, відмінних від променевих методів. Це електронно- та іонолітографія, а також нанодрук (імпрінтинг). Згідно з прогнозами ці нові методи дають змогу освоїти всю наногалузь у масовому виробництві інтегральних електронних пристроїв з нанорозмірними елементами. Однак натепер ще не з'ясовано, які з багатьох розроблюваних методів нанолітографії витримають конкуренцію і стануть основними у наномасштабному виробництві.

У цьому підрозділі розглядаються можливості традиційних променевих методів літографії в нанометровому діапазоні й деякі непроменеві методи, а у наступному – також **зондові методи** нанолітографії.

Роздільна здатність літографії має принципове значення для відтвореного формування елементів з необхідними нанометровими розмірами. Саме цей параметр є ключовим для наукового дослідження наноструктур. Однак для масового виробництва приладів наноелектроніки важлива не тільки роздільна здатність літографії, але й швидкість експонування літографічного процесу. Тому порівнювати різні літографічні методи варто за цими двома параметрами.

Оптична літографія (фотолітографія) має високі швидкості експонування і цілком задовольняє вимоги масового виробництва для традиційної мікроелектроніки. Однак за роздільною здатністю вона має істотні обмеження щодо мінімального розміру елемента. Це зумовлено порівняно великою довжиною хвилі випромінювання, використовуваного для експонування резистів.

Оптичну літографію поділяють на *контактну* й *проекційну*. За контактної фотолітографії фотошаблон щільно прилягає до шару фоторезисту, а за проекційної – зображення фотошаблону (маски) проеціюється на поверхню фоторезисту за допомогою спеціальної оптичної системи. Простота контактного способу забезпечила фотолітографії широке застосування в мікроелектронній галузі. Однак для наноелектроніки кращим виявився саме *проекційний* варіант фотолітографії, оскільки він має більшу роздільну здатність. Тому варто з'ясувати можливості саме проекційного варіанта оптичної літографії.

Роздільна здатність α_{\min} залежить від довжини хвилі світла й визначає мінімальні топологічні розміри елементів, наприклад, розміри транзисторів. Чим вища ця здатність, тим дрібніші деталі можна перенести на напівпровідникову пластину. Відповідно до емпіричного правила за довжини хвилі λ можна відобразити деталі розміром до $\lambda/2$ – але тільки тоді, коли застосовуються спеціальні заходи для поліпшення якості зображення (наприклад, фазозсувні маски й висококонтрастні резисти).

Підвищення роздільної здатності та відповідне зменшення критичних розмірів формованих елементів за оптичної літографії забезпечується зменшенням довжини хвилі випромінювання. Для більш простих випадків достатньо використовувати випромінювання парів ртуті: лінії 436 і 365 нм.

Нині переважно використовують випромінювання в ультрафіолетовій частині оптичного спектра. До 2003 р. у фотолітографії найбільшого застосування набула довжина хвилі $\lambda = 248$ нм випромінювання KrF ексимерного лазера, якій відповідає $\alpha_{\min} \sim 120$ нм. Потім багато виробників чипів почали використовувати випромінювання ArF ексимерного лазера з $\lambda = 193$ нм і $\alpha_{\min} \sim 90$ нм, а згодом – випромінювання ексимерного лазера на основі молекул фтору F_2 ($\lambda = 157$ нм, $\alpha_{\min} \sim 70$ нм). Однак для цієї довжини хвилі кварцові лінзи не є прозорими, використовуються лінзи з кристалів CaF_2 – менш міцного і більш дорогого матеріалу.

Подальше зменшення λ неминуче приводить до дзеркальної оптики з повною заміною літографічного устаткування.

Фотолітографія у глибокому ультрафіолеті є природним розвитком оптичної літографії із застосуванням короткохвильового випромінювання – *синхротронного* випромінювання і випромінювання *плазмових* лазерних джерел. Це забезпечує формування елементів розмірами до 100 нм і може бути вдосконалено для створення елементів ще менших розмірів. Незважаючи на фізичні переваги, синхротронне випромінювання не знаходить широкого технологічного застосування в напівпровідниковій електроніці через складність, велику енергоємність і громіздкість синхротронів. Плазмові лазерні джерела позбавлені цих недоліків, що робить їх більш придатними для практичної нанолітографії.

Близько 2007 р. було досягнуто значення роздільної здатності близько 30 нм. Очікується, що у 2014–2016 рр. роздільна здатність промислової ультрафіолетової нанолітографії становитиме 20 нм, а в наступні роки – до 10 нм. Таким чином, фотолітографія ще не вичерпала своїх можливостей. У найближче десятиліття напівпровідникова промисловість продовжуватиме удосконалення фотолітографії.

Рентгенівська літографія (рентгенолітографія), у якій використовується випромінювання з довжиною хвилі близько 1 нм, являє собою останній ступінь зменшення довжини хвилі *електромагнітного випромінювання* для цілей літографії. Через брак задовільної рентгенівської оптики іноді доводиться провадити пряме експонування.

Джерелами рентгенівського випромінювання є або металева мішень, яка бомбардується пучком електронів, або синхротрон (циклічний прискорювач елементарних частинок), у якому по колових траєкторіях рухаються електрони з дуже високими швидкостями (близькими до швидкості світла). Інтенсивність рентгенівського синхротронного випромінювання в тисячі разів перевищує інтенсивність випромінювання мішені.

Принципи й основні етапи рентгенолітографії і фотолітографії одна-

кові, але в рентгенолітографії для експонування резистів використовують рентгенівське випромінювання. Рентгенолітографію застосовують для виготовлення наноструктур, але через складність та дорожнечу устаткування і технології вона поки не набула поширення в серійному виробництві. Переваги рентгенолітографії – висока роздільна здатність і висока продуктивність, зумовлена малим часом експонування і можливістю створення зображення на великих площах. Крім того, рентгенівське випромінювання має унікальну властивість – поглинатися без розсіювання.

Досяжні мінімальні розміри елементів становлять 50–70 нм. Рентгенолітографія дає змогу використовувати одношарові резистивні маски й має високу відтворюваність. Її недоліки аналогічні тим, що притаманні літографії в глибокому ультрафіолеті. Діапазон довжин хвиль рентгенівського випромінювання, використовуваного для експонування, становить 0,5–5 нм. Більш жорстке рентгенівське випромінювання ($\lambda < 0,5$ нм) викликає виникнення фотоелектронів у підкладках і їх проникнення у резист. Під час поглинання випромінювання у резисті виникають фотоелектрони і зумовлюють додаткове експонування. Електронні ефекти і дифракція виникають, якщо розміри деталей маски менші за 20 нм. Цими розмірами і визначається роздільна здатність рентгенолітографії.

Рентгенолітографія потребує розроблення спеціальних дзеркал. Для їх виготовлення застосовують нанотехнології (див. підрозд. 2.7). Створення багат шарових рентгенівських дзеркал розширює можливість застосування рентгенолітографії у нанотехнологіях.

Електронно-променева літографія – найбільш придатна основа для масового виробництва наноструктур. Із застосуванням одиночного променя вона забезпечує достатні швидкості експонування. Типова роздільна здатність становить 30 нм, а у разі використання неорганічних резистів може досягати навіть 5 нм. Основним недоліком є невисока продуктивність, що визначається густиною електронного струму й чутливістю резисту. Підвищення густини струму в електронному промені,

крім технічних обмежень, має і фізичні обмеження. У разі високої густини струму взаємодія між електронами призводить до внутрішнього розширення променя, що зменшує роздільну здатність. Для прийнятної продуктивності необхідні резисти з низьким порогом чутливості.

Таким чином, електронно-променева літографія (ЕПЛ) – це промислова технологія, що має високу роздільну здатність. Основні галузі її застосування: виготовлення інтегральних мікросхем з розмірами елементів меншими за 100 нм та шаблонів для рентгенолітографії і фотолітографії у далекому ультрафіолеті.

Принципи й основні етапи електронолітографії і фотолітографії аналогічні, за винятком того, що в ЕПЛ замість світлових потоків для експонування використовуються пучки електронів, прискорених електричним полем. Електронно-променеву літографію тепер розглядають як один з альтернативних методів у нанолітографії, і тому інтенсивно ведуться розробки з удосконалення і збільшення роздільної здатності ЕПЛ. Найважливіша перевага цього методу – відсутність дифракційних обмежень роздільної здатності. Для експонування використовують спеціальні високовольтні установки з напругою до 200 кВ, що прискорюють електрони. Але специфічна електронна літографія можлива й на низькій електричній напрузі (до 10 В) – з використанням *сканувальних тунельних мікроскопів*.

Методу ЕПЛ властива велика глибина різкості переданого зображення; він не припускає спотворення рисунка (у разі збільшення глибини рельєфу або наявності нерівностей пластини). Однак високовольтні пучки, проникаючи у підкладку, створюють у поверхневому шарі напівпровідника високу густину радіаційних дефектів. Це позначається на якості елементів мікросхем. У міру зниження енергії електронів глибина проникнення в підкладку зменшується і густина радіаційних дефектів знижується.

На практиці застосовують два види ЕПЛ – сканувальну й проєкційну.

Сканувальна електронно-променева літографія використовує керований комп'ютером звужений пучок електронів, який переміщується по

поверхні підкладки, покритої резистом, і креслить заданий рисунок. Це серійний метод і застосовується в тих випадках, коли оптична літографія не задовольняє вимоги до точності з'єднання елементів і глибини фокуса.

У наноелектронному діапазоні високу ефективність може забезпечити **проекційна електронно-променева літографія**. Один з її сучасних варіантів, названий *SCALPEL*, забезпечує високу роздільну здатність, велике поле зображення і необхідну глибину фокуса. Програма *SCALPEL* – комплексна, включає розроблення літографічного устаткування, масок і резистів. Гранична здатність методу – 35 нм. Вона обмежена взаємодією електронів у пучку, що призводить до його «розмазування».

Іонно-променева літографія за технологічними принципами близька до електронно-променевої літографії. Її застосовують для експонування резистів товщиною до 20 нм. Іони можна також використовувати для безмаскового створення рисунка елементів інтегральних схем – прямою модифікацією властивостей матеріалу підкладки. Установки для іонно-променевого оброблення матеріалів мають прийнятні швидкості експонування.

Принцип і основні етапи технології такі самі, як і інших видів традиційної літографії. Експонування реалізується **іонними пучками**: широким пучком, звуженим пучком або через проекційну систему на основі промислових установок іонної імплантації.

Фокусовані іонні пучки застосовують для створення рисунка на резисті, а також для безпосередньої модифікації підкладки. Оскільки іонний пучок створює дефекти в поверхневому шарі, то змінюється швидкість розчинення підкладки в деяких розчинниках. Тому створюється можливість відмовитися від резисту, оскільки поверхневі шари матеріалів самі поведуться як резисти.

Порівнюючи ефективність експонування резисту іонами й електронами одного й того ж енергетичного діапазону (50–100 кеВ), слід зазначити, що іони цілком передають свою енергію резистивному шару, а електрони заглиблюються у підкладку. Це призводить до істотних від-

мінностей граничної чутливості резистів, використовуваних для іонного експонування. Тому процес послідовного експонування іонним променем залишається надто повільним для масового виробництва.

В іонолітографії немає дифракційного обмеження: через велику масу іонів довжина хвилі де Бройля для іонів на два порядки менша, ніж для електронів за такої самої напруги прискорення. Іонні пучки не створюють зворотного розсіювання, вторинні електрони в резисті мають малу енергію, а отже, і малу довжину вільного пробігу. Пучок важких (порівняно з електронами) іонів має слабке кутове розсіювання. Завдяки цим факторам іонолітографія забезпечує роздільну здатність до 10 нм.

Зазвичай в іонній літографії використовують ті ж резисти, що й у електроннографії; для експонування застосовуються легкі іони H^+ або He^{++} . Довжина пробігу легких іонів з енергіями 50–100 кеВ приблизно дорівнює товщині резисту, використовуваного в технологічних процесах. Іони всю енергію передають резисту й не проникають у підкладку, як електрони. Тому чутливість резистів до іонного пучка на два порядки вища, ніж до електронного, а час експонування іонним пучком значно менший. У результаті вищою є продуктивність процесу літографії.

Проекційні установки мають високі роздільну здатність і продуктивність. Однак через складність створення джерел іонів, систем розгорнення і фокусування іонних пучків цей метод поки не набув поширення у серійному виробництві.

Нанодрук (імпринт-літографія) є багатообіцяльною технологією літографії, яка, проте, потребує додаткових досліджень, перш ніж бути впровадженою в промислове виробництво.

Розвиток методів традиційної променевої літографії для переходу в нанометровий діапазон потребує величезних фінансових вкладень, що може бути економічно виправдано тільки в разі масового виробництва продукції, наприклад, мікросхем процесорів або пам'яті. Імпринт-літографія – більш проста й дешева технологія, заснована на іншому пі-

дході до виробництва нанолітографічної продукції. (Інші назви цієї технології – нанодрукowana літографія, імпринтинг).

Технологія ґрунтується на пресуванні резисту у формах з наступним перенесенням нанорисунка на пластину напівпровідника. Під час імпринт-літографії зображення в тонкому шарі резисту створюється за рахунок *фізичної деформації резиста*, а не модифікації хімічної структури резисту за допомогою опромінення. Роль шаблону відіграє прес-форма (штамп).

Електронні фотографії деяких деталей технології імпринтинга показано на рис. 2.31.

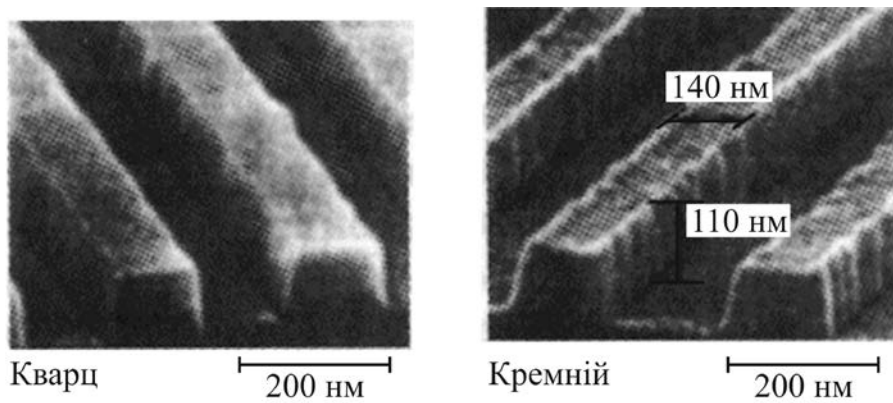


Рис. 2.31. Електронні мікрофотографії:

a – кварцовий штамп; *б* – формована поверхня кремнію

Послідовність формування рисунка на резисті містить кілька етапів. Спочатку на підкладці за допомогою центрифуги створюється площинно-паралельний шар резисту; потім композиція нагрівається до температури розм'якшення твердого резисту й підготовлений штамп вдавлюється в шар резисту, що заповнює поглиблення на штампі. Після цього система охолоджується до температури нижче від температури затвердіння резисту, і штамп піднімається.

Роздільна здатність імпринтингу визначається головним чином мінімальними розмірами деталей на штампі. Цим методом можна створити структури розміром до 10 нм.

Як приклад на рис. 2.32 показано електронну мікрофотографію смужок металу на підкладці після імпринтингу й напилювання. Для смужок харак-

терні гладкість і гострі кути, яких не можна досягти традиційними методами. Імпринт-літографія має ряд очевидних переваг. Тут не використовують пучки електронів, фотонів та іонів, тому немає проблем, зумовлених дифракцією, розсіюванням первинних і вторинних електронів, хімічними процесами у резисті. Імпринтинг не тільки має розділну здатність до 10 нм, але й дозволяє наносити рисунок відразу на площі декілька квадратних сантиметрів, що забезпечує високу продуктивність. Таким чином, імпринтинг – більш проста й дешева технологія порівняно з традиційною літографією у нанометровому діапазоні.

Недоліки імпринт-літографії – знос штампів і складність точного суміщення структур на підкладці, коли застосовується декілька послідовно виконуваних етапів літографії. Наприклад, у виробництві чипів потрібне суміщення з точністю до малих часток розміру найдрібнішого елемента.

Імпринтинг може бути ефективним методом для технологій з менш твердими вимогами, наприклад, для формування періодичних поверхневих структур, гребінчастих електродних структур, в органічній оптоелектроніці, для виробництва сенсорів, у нанобіотехнології. Такі галузі, як мікро- і нанотехніка, а також «лабораторії на чипі» також мають потребу у високопродуктивній нанотехнології з низькою вартістю, подібній до наноімпринтингу.

2.5.2. Епітаксіальні методи формування наноструктур

У попередніх розділах розглянуто пристрої на квантових ямах і плоских гетеропереходах – лазери, надгратки й інші багатобар'єрні



Рис. 2.32. Електронна мікрофотографія смужок металу на підкладці після імпринтингу й напилювання.

Ширина смуг – 70 нм, висота – 200 нм

структури. Для нормальної роботи приладів на плоских наногетероструктурах необхідні *різкі та атомарно гладкі межі* між шарами, причому товщина шарів має видержуватися з атомарною точністю.

Очевидно, що шарові гетероструктури можна сформувати тільки епітаксіальним нарощуванням шарів. Але не за всіма епітаксіальними технологіями можна створити межі з потрібними властивостями. Наприклад, епітаксія з газової фази відбувається в умовах високих температур, що призводить до помітної дифузії атомів в мікрооб'ємах і розмивання меж шарів. Рідиннофазна епітаксія не створює досить однорідних по товщині шарів.

Для формування плоских гетероструктур і наногетероструктур застосовують переважно дві технології: молекулярно-променеву епітаксію (МПЕ) і газофазну епітаксію з металоорганічних сполук.

Молекулярно-променева епітаксія дорожча за газофазну, але більш досконала, має більш широкі можливості для контролю й керування зростанням плівок. Її використовують головним чином для виготовлення високоякісних тонких плівок і гетероструктур з нанометровими шарами на основі напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, SiGe й інших напівпровідників.

Значення технології МПЕ для сучасної електроніки. Оптикоелектроніка, мікрохвильова техніка, світлотехніка, електронна техніка для систем телекомунікацій і зв'язку працюють переважно на напівпровідникових гетероструктурах і наногетероструктурах. В оптикоелектроніці – це сонячні елементи, інфрачервоні фотоприймачі на надгратках і багат шарових структурах на квантових ямах, світлодіоди й фотодіоди на надгратках, лазери на надгратках, квантових ямах і квантових точках. Лазери на підкладках InP, що випромінюють на довжинах хвиль 1,3 і 1,5 мкм (діапазон максимальної прозорості оптоволокна), забезпечують 70 % комунікацій Інтернету. Лазери на основі GaAs, що випромінюють на довжинах хвиль 0,85–0,95 мкм, працюють на коротких волоконно-оптичних лініях зв'язку (ВОЛЗ) і використовуються для оптичного записування.

Швидко зростає ринок лазерів на основі GaAs з вертикальним резона-

тором на квантових ямах і квантових точках зі спеціальними багатошаровими інтерференційними дзеркалами. Такі лазери мають малі габарити (до мікронних розмірів), низький граничний струм і таку діаграму напрямленості, яка забезпечує більш ефективно введення випромінювання у волокно. Кількість шарів у лазерних структурах може складати кілька сотень, для цього потрібна висока точність задання товщини цих шарів (близько 1 %).

В останні роки освоєно виробництво яскравих світлодіодів видимого діапазону на основі гетероструктур нітриду, фосфіду й арсеніду галію для екранів, табло, сигнальних пристроїв, побутової й автомобільної світлотехніки, мобільних телефонів, фото- і відеокамер. Перевагою світлодіодів порівняно з лампами накаливання є зменшення енергоспоживання в 5–7 разів, висока тривалість роботи (до десятків тисяч годин), керування світловим потоком і кольором.

Гетероструктурні польові транзистори використовують у цифровому телебаченні, електроніці сучасних систем зв'язку, включаючи супутникову й стільникову. На основі резонансно-тунельних діодів розробляється елементна база надшвидкодійних обчислювальних систем.

Наведені приклади далеко не вичерпують усіх застосувань гетеропереходів. Але й на цих прикладах можна бачити значущість технології нарощування наночарів для сучасної електронної індустрії.

Наногетероструктури забезпечують найвищу швидкість прольоту електронів у приладових елементах, мінімальні втрати енергії, можливість керувати шириною забороненої зони. Наногетероструктурні прилади повинні мати атомарну гладкість меж шарів і досить різку зміну сполуки на межах. Технологія МПЕ дає змогу створювати шари з такими властивостями. Тому напівпровідникові наноструктури виробляються переважно за технологією МПЕ. Нині МПЕ використовують для отримання не тільки плоских шарів, але й упорядкованих масивів квантових точок у системах на основі $A^{III}B^V$ і SiGe. Лазери на масивах квантових точок у системах типу $A^{III}B^V$ уже виробляються в промисловості.

Розробляються інфрачервоні фотоприймачі на квантових точках у сполуці SiGe; прогнозується їх широке застосування.

Для телекомунікацій особливо важливі фотоприймачі та випромінювачі, що працюють у діапазоні «вікон прозорості» атмосфери: 3–5 мкм і 8–12 мкм. Були виготовлені також інфрачервоні лазери на надгратках, які працюють у діапазоні 3–12 мкм. Це каскадні лазери, що працюють на внутрішніх і міжзонних переходах. Під час виготовлення інфрачервоних лазерів особливі вимоги ставляться до товщини шарів, яка повинна мати атомарну точність. Натепер їх можна виробляти тільки методом МПЕ.

Основні особливості МПЕ. Сутність методу МПЕ полягає в тому, що пучки атомів компонентів сполуки (або елементарного напівпровідника) спрямовуються у надвисокому вакуумі на нагріту підкладку, де й відбувається синтез сполуки й нарощування епітаксіального шару. Джерела пучків атомів – випарні комірки, у кожній з яких утримується свій матеріал. Основні елементи ростової камери схематично показано на рис. 2.33.

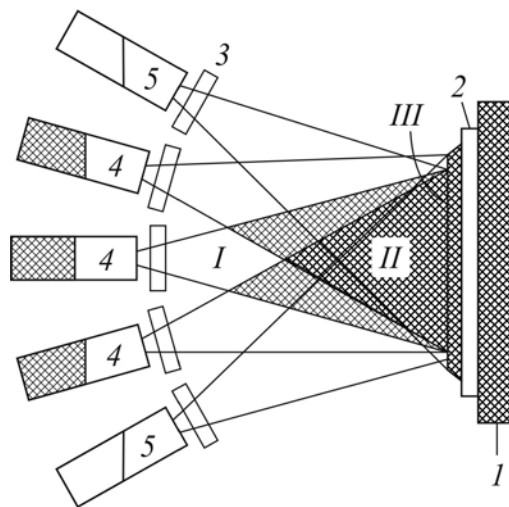


Рис. 2.33. Спрощена схема епітаксіального нарощування: I – зона генерації атомних пучків; II – зона змішування пучків; III – зона епітаксіального зростання

Схема на рис. 2.33 пояснює принцип епітаксіального нарощування. Тут I – джерело нагрівання підкладки 2; 4 – випарні комірки для компонентів нарощуваної сполуки (Ga, In, As, P і т. д.); 5 – комірка для випарювання легувальних елементів, що визначають тип провідності й значення електропровідності.

Випарних комірок у камері має бути стільки, скільки потрібно для нарощування шарів багатокомпонентних сполук (наприклад, GaAs, AlGaAs, InGaAs, InGaAsSbBi). Концентрації елементів у шарі, який нарощується, визначаються інтенсивністю пучків, а інтенсивність пучків задається температурою у випарних комірках.

Керуючи температурами комірок і підкладки, можна формувати шари заданої сполуки. Сполуку можна змінювати після завершення формування будь-якого шару на підкладці. Комірки характеризуються малою тепловою інерцією і швидко реагують на регулювання температури, тому можна різко змінювати концентрацію компонентів і рівень легування в структурах. За допомогою заслінок 3 можна в будь-який момент включати і виключати кожний з атомарних потоків, спрямованих на підкладку, що дозволяє досягати необхідного профілю зміни сполуки на межі шарів.

Більш детальну принципову схему камери для епітаксialного нарощування показано на рис. 2.34. Камеру виготовлено з неіржавійної сталі, під час роботи в ній підтримується тиск близько 10^{-11} мм рт. ст. Кожна комірка 3 оточена кріоекранами 4, охолоджуваними рідким азотом (77 К), інші кріоекрани розташовані по периферії камери і служать для додаткового відкачування повітря.

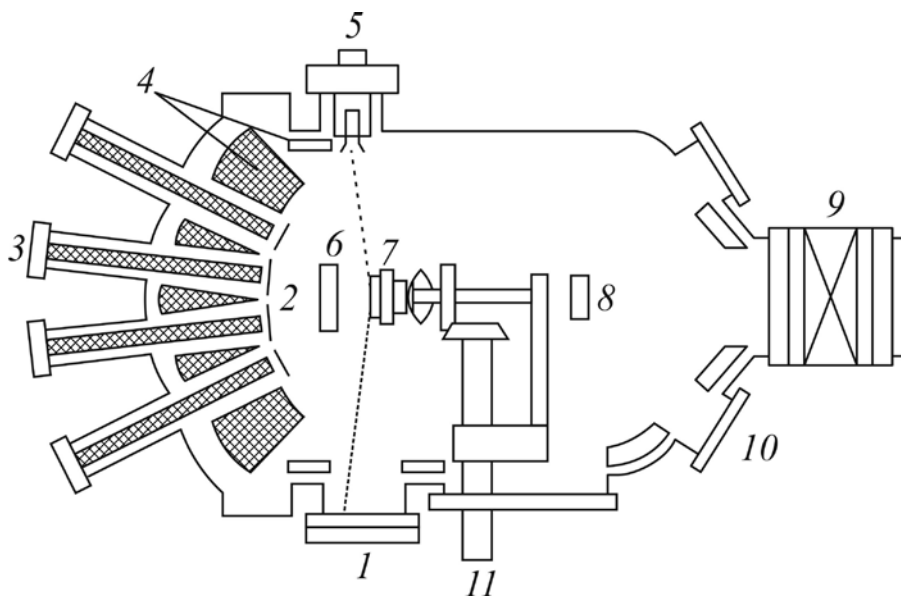


Рис. 2.34. Принципова схема установки для гетероепітаксії

Устаткування містить керовані заслінки окремих комірок 2 і основну (загальну) заслінку 6, підкладку на обертовій підставці 7, яка має також пристрій для її підігріву. Підвищення однорідності наростального шару досягається обертанням підкладки; воно передається від спеціального двигуна через вісь 11. Контроль вакууму здійснюється вимірником 8. У камері є оглядові вікна 10, вакуумний шлюз для зміни зразків 9, електронна гармата 5 і флуоресціювальний екран 1, призначений для контролю швидкості зростання, якості поверхні, орієнтації поверхні й значення сталої ґратки (безпосередньо під час епітаксії). Швидкість зростання – приблизно один моношар за секунду, тобто близько 1 мкм/год.

Основна перевага технології МПЕ – це можливість формування атомарно-гладких поверхонь шарів, що принципово важливо для наногетероструктурних приладів. Мікрофотографію двох шарів AlAs товщиною близько 2 нм (6 моношарів) у матриці GaAs показано на рис. 2.35. Зображення

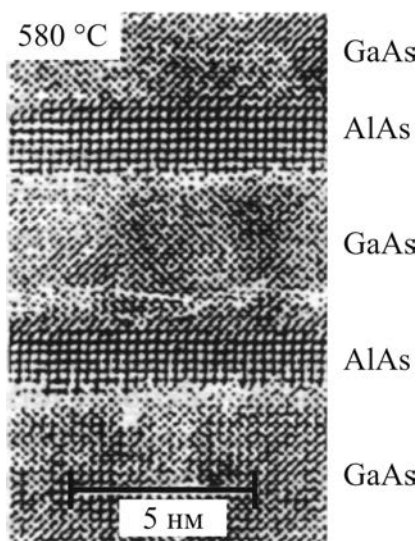


Рис. 2.35. Електронно-мікроскопічний знімок двох шарів AlAs (товщиною 6 моношарів) у матриці GaAs

ілюструє атомну точність поверхонь поділу.

Технологія МПЕ дозволяє одержувати різкі стрибки концентрації компонентів у шарах, уможлиблює створення структур зі складним розподілом концентрації основних і домішкових елементів. Надвисокий вакуум у робочій камері запобігає забрудненню підкладки і наростальних шарів.

Низька температура вирощування за технологією МПЕ мінімізує дифузію в об'ємі, яка розмиває межі між шарами. Завдяки таким можливостям, як контроль і коригування зростання *безпосередньо в ході процесу*, діагностика зростання, точний контроль температури підкладки й осередків, комп'ютерне керування параметрами процесу, МПЕ відіграє головну роль у розвитку технології виготовлення напівпровідникових наногетероструктур.

2.5.3. Зондові методи створення наноструктур

Натепер сканувальна зондова мікроскопія (СЗМ) є одним з найбільш ефективних методів дослідження атомної структури і локальних властивостей поверхні. Метод ґрунтується на скануванні поверхні твердотільним зондом з тонким вістрям. Радіус кривизни вістря становить 10–20 нм, але в деяких пристроях він може бути меншим за 10 нм. Відстань від вістря зонда до поверхні в різних пристроях і за різних режимів роботи змінюється в межах 0,2–10 нм.

Під час дослідження поверхні *пасивними* зондовими методами зонд може взаємодіяти з поверхнею за допомогою тунельного струму шляхом теплообміну, використовуючи міжатомні, електричні або магнітні сили. Ці взаємодії покладено в основу функціонування різних видів *сканувальних зондових мікроскопів*: тунельного, атомносилового, теплового, мікроскопа на електростатичних силах, на магнітних силах та ін. У кожному разі локальна взаємодія зонда, що рухається над досліджуваною поверхнею, супроводжується специфічним сигналом. По сукупності сигналів, отриманих під час сканування, створюється *зображення* поверхні й одночасно може визначатися *поверхневий розподіл* досліджуваної величини, наприклад, електропровідності, діелектричної проникності, намагніченості, температури, напруженості електричного або магнітного поля. Метод СЗМ забезпечує високу роздільну здатність (аж до атомної).

Розроблені й широко застосовуються не тільки пасивні дослідження, але й *активні методи* спрямованого і контрольованого *впливу зонда на поверхню*, наприклад, за допомогою сильних електричних полів і досить густих електричних струмів біля вістря, локального масоперенесення, локальних хімічних реакцій тощо. На цих впливах ґрунтуються *зондові нанотехнології*, зокрема локальна модифікація поверхні, нанолітографія, надщільний запис інформації, дослідження механічних властивостей речовини та ін. Нанолітографія досягає своєї граничної роз-

дільної здатності, коли за допомогою зонда реалізується переміщення окремих атомів і закріплення їх у новому місці.

Способи і прийоми формування, модифікації і розміщення елементів нанометрових розмірів на поверхні підкладок за допомогою зондів з вістрям досить різні. Сучасний зондовий мікроскоп дозволяє реалізовувати десятки різних методів досліджень і технологічних операцій. Зондові технології обмежені граничною локальністю – можливістю такої взаємодії, що не пошкоджує поверхні під час її дослідження, а також візуалізацією нанотехнологічних операцій на поверхні з елементами меншими за 10 нм. Розвиток зондових методів відкриває перспективи створення елементів електроніки на основі окремих атомів і молекул. Недоліком усіх зондових технологій є поки що їх низька продуктивність.

Зондові методи дослідження і нанотехнологій застосовуються у діагностиці напівпровідникових структур, для дослідження процесів епітаксiального нарощування, для надчутливої сенсорики, у медицині, біології тощо. Далі описуються принципи роботи двох основних видів сканувальних зондових мікроскопів: тунельного й атомно-силового, наводяться типові приклади їх використання в нанотехнологіях.

Сканувальний тунельний мікроскоп. Натепер сканувальні тунельні мікроскопи (СТМ) й інші сканувальні зондові мікроскопи є основними аналітичними засобами в нанотехнологіях. В основу принципу дії СТМ покладено вимірювання тунельного струму через тонкий вакуумний проміжок між двома провідниками. Висока чутливість СТМ зумовлюється різкою залежністю тунельного струму від ширини потенціального бар'єра, тобто від відстані між зондом і елементом поверхні об'єкта.

Принципову схему СТМ показано на рис. 2.36. Для переміщення зонда вздовж трьох напрямків застосовуються п'єзодвигуни, що дозволяють керувати переміщеннями нанометрового масштабу. У робочому режимі відстань між зондом і зразком по вертикальній осі контролюється системою зворотного зв'язку. На двигун подається напруга зворотного зв'язку

і п'єзодвигун підводить зонд до поверхні зразка на таку відстань, за якої тунельний струм I_T досягає заданого значення. Типові значення тунельного проміжку $d \sim 0,5 - 1$ нм, а значення струму $I_T \sim 1 - 10$ нА.

Поверхня має атомний рельєф, на ній наявні дефекти й неоднорідності. Тому під час горизонтального сканування відстань між зондом і поверхнею змінюється, а отже,

має змінюватися і тунельний струм I_T . Над виступом, де зонд ближче до поверхні, тунельний струм буде більшим, над западиною він менший. Залежність струму від відстані є досить великою (експоненційною), і тому чутливість СТМ до змін рельєфу дуже висока.

У разі зміни тунельного проміжку на 0,1 нм тунельний струм змінюється на порядок, тому роздільна здатність по нормалі до поверхні становить близько 0,05 нм.

Приклад вістря зонда показано на рис. 2.37. Роздільна здатність у площині визначається якістю вістря зонда, а також залежить від вібрацій і акустичних шумів. Наприклад, для вістря з монокристала вольфраму з орієнтацією [111] кінчик має форму піраміди, що завершується 1–3 атомами. Якщо на кінці міститься 1 атом, СТМ забезпечує чисто атомну роздільну здатність, що дозволяє «бачити» окремі атоми. Більш широке вістря має мікрорівні, і якщо хоча б один з них ближче до поверхні усього на 0,1 нм, то весь тунельний струм проходить саме через нього, тому атомна роздільна здатність також стає можливою.

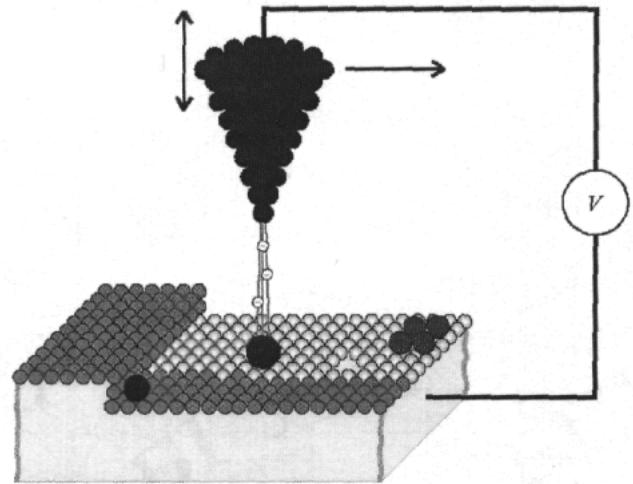


Рис. 2.36. Відносне розташування зонда й підкладки у тунельному мікроскопі

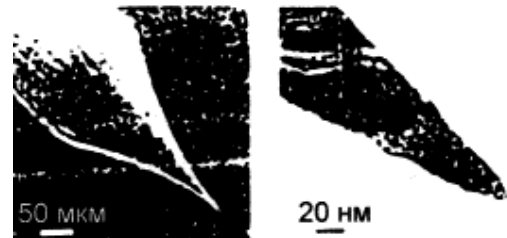


Рис. 2.37. Мікроскопічне зображення типового металевого зонда за двох різних збільшень

Істинно атомної роздільної здатності можна досягти у разі низьких температур і у високому вакуумі. У звичайних умовах досягається роздільна здатність порядку одного нанометра.

За допомогою СТМ можна досліджувати тільки *електропровідні поверхні* – метали, напівпровідники, надпровідники. Крім того, СТМ фактично реєструє не самі атоми, а розподіл густини електронних станів на поверхні зразка.

Натепер за допомогою сканувальних електронних мікроскопів (СЕМ) високої роздільної здатності також досягається атомна точність. Однак у СЕМ енергія електронів велика (10^3 – 10^5 eV), що створює дефекти на досліджуваній поверхні. Навпаки, у СТМ енергія тунельовальних електронів не перевищує декількох електрон-вольтів, тобто *менше від енергії хімічного зв'язку*, і тому досліджувана поверхня не пошкоджується. Крім того, у СТМ немає лінз, які спотворюють зображення в СЕМ.

Сканувальний тунельний мікроскоп широко використовують для дослідження поверхні напівпровідників. В об'ємі ідеального кристала всі валентні зв'язки насичені. Однак в атомах поверхневого шару є *обірвані (ненасичені) зв'язки*, що збільшує енергію поверхневого шару. Для зменшення цієї енергії поверхневі атоми перебудовуються таким чином, щоб кількість обірваних зв'язків скоротилася. У результаті на поверхні змінюється структура кристалічної ґратки: відбувається *реконструкція* поверхні. Оптимальному розміщенню атомів на поверхні відповідає мінімум поверхневої енергії.

За допомогою СТМ можна досліджувати поверхневі дефекти, діагностувати напівпровідникові епітаксціальні плівки, простежити процес зростання тонких шарів від моменту утворення на підкладці кристалітів-зародків до створення шару необхідної товщини. Це дозволяє з'ясувати особливості зростання за різних технологічних умов, підібрати оптимальні режими виготовлення як тонких плівок, так і нанорозмірних шаруватих структур.

Сканувальний тунельний мікроскоп дозволяє також маніпулювати атомами й молекулами. Зонд СТМ, будучи безпосередньо наближеним до поверхні (0,5–1 нм), взаємодіє з її атомами. Це дозволяє маніпулювати окремими атомами й молекулами, що містяться на поверхні твердого тіла.

Взаємодія між зондом і зразком або адсорбованою речовиною (зазвичай, водою) на поверхні зразка може відбуватися за допомогою одного з трьох механізмів: сил хімічного зв'язку між атомами, сил електричного поля й тунелювання електронів. У тунельному зазорі біля вістря створюються поля до 10^8 В/см, що достатньо для виривання атомів електричним полем – «польового випару». Крім того, під час зіткнення з атомами поверхні тунелювальні електрони викликають електронне або коливальне збудження молекул, що може супроводжуватися десорбцією, дисоціацією або зміною конфігурації молекул і навіть дозволяє синтезувати з двох окремих молекул одну.

Для горизонтального переміщення атомів за допомогою СТМ використовуються сили взаємодії зонда з атомами поверхні. Зонд міститься над обраним атомом на поверхні й підводиться до нього на таку відстань, щоб сила притягання атома до зонда виявилася достатньою для проходження атома за зондом. Далі зонд переміщується до заданого положення, і атом проходить за ним. Як приклад такого атомного складання можна навести «квантовий загін» для електрона. Такий загін із 48 атомів заліза на поверхні пластини кремнію показано на рис. 2.38. Радіус кільця з атомів заліза дорівнює 7,3 нм. Концентричні кільця усередині загону – це стоячі хвилі де Бройля для електрона, захопленого пасткою (загоном). Світлі кільця відповідають максимумам інтенсивності хвиль де Бройля (максимальної імовірності виявлення електрона).

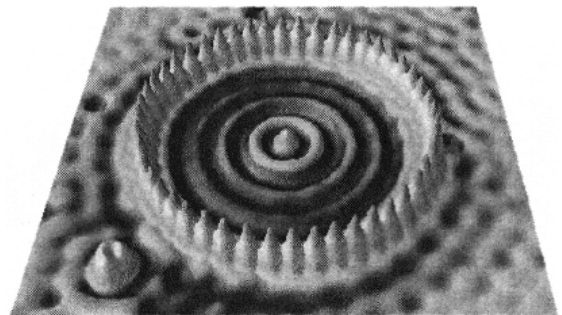


Рис. 2.38. Зображення штучного «загону» у СТМ

Крім горизонтального переміщення, можливі й інші види маніпуляцій окремими атомами і молекулами: дисоціація, синтез (утворення хімічних зв'язків між двома молекулами), зміна форми великих молекул і т. ін. Особливо слід відзначити можливість *масоперенесення з вістря зонда*. Цей процес можливий тільки в умовах високого вакууму, який дозволяє зберегти чистоту підкладки і вістря. За наявності поля напруженістю $E \sim 10^9$ В/см поблизу поверхні стає можливою десорбція атомів або молекул у вигляді іонів навіть за кімнатної температури. Такі поля створюються біля вістря зонда за напруги близько 10 В.

Атомно-силовий мікроскоп. Під час використання СТМ спостерігалися відносно великі сили, які діють між зондом і поверхнею. Саме ця силова взаємодія зонда з поверхнею і використовується для отримання сигналу в атомно-силовому мікроскопі (АСМ). Зондовий атомно-силовий мікроскоп може працювати на основі будь-яких взаємодій – міжатомних, електричних, магнітних, теплових та ін. Є кілька різновидів АСМ, що працюють на основі різноманітних взаємодій.

У найпоширеніших АСМ використовуються міжатомні сили притягання і відштовхування. Для АСМ, що діє на міжатомних силах, провідність підкладки не має значення, а отже, можна досліджувати не тільки на електропровідних матеріалах (як у разі СТМ), але і на діелектриках, органічних і біологічних матеріалах. Тому АСМ більш універсальний, ніж СТМ, і знаходить більш широке застосування як у різних дослідженнях, так і у нанотехнологіях.

Принцип роботи АСМ показано на рис. 2.39. Поверхня зразка 1 сканується зондом 2. Зонд кріпиться на дуже чутливій до деформацій консолі 3, що називають *кантилевером*; основу кантилевера 4 скріплено з трикоординатним п'єзосканером – таким самим, як і у СТМ.

Використовують три режими роботи кантилевера: контактний, безконтактний, напівконтактний.

У *контактному режимі* під час зближення вістря зонда й поверхні

між ними виникає притягання, сила якого *зростає* зі зменшенням відстані. Але на деякій відстані, коли електронні хмари атомів починають перекриватися, сила електростатичного відштовхування електронних хмар у разі їх зближення експоненціально наростає і послаблює силу далекодіяного притягання. На відстані $z_0 \sim 0,2-0,4$ нм обидві ці сили зрівноважуються.

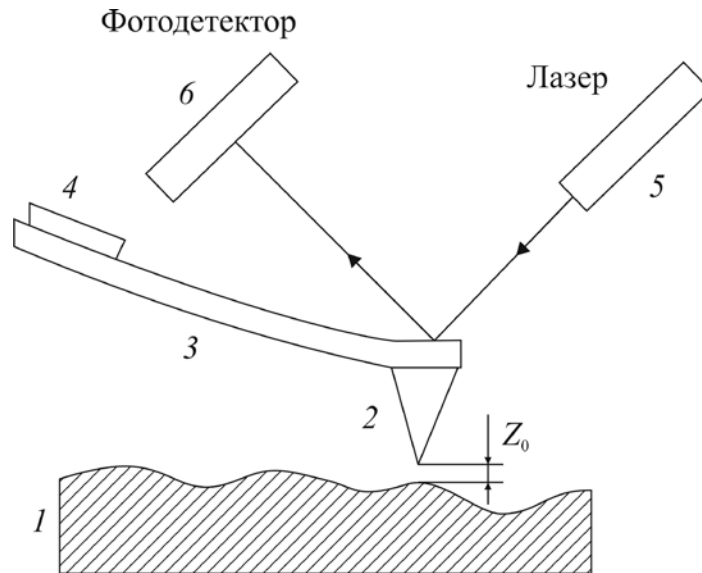


Рис. 2.39. Схема зондового датчика АСМ і оптичної реєстрації згинання кантилевера

Під час роботи *у контактному режимі* використовуються *сили відштовхування*, що переважають на малих відстанях (менших за 0,2 нм). У рівновазі кантилевера сила відштовхування компенсується силами, що притискають зонд до поверхні; почасти це пружна сила кантилевера. Контактний режим застосовують для дослідження поверхонь високої твердості й міцності. Недоліки контактного режиму – велика ймовірність пошкодження зонда й поверхні. Крім того, цей режим не забезпечує необхідної роздільної здатності. На практиці частіше використовують інші режими роботи АСМ.

У безконтактному режимі діють міжатомні *сили притягання*, що домінують на відстані від вістря до поверхні близько 5–10 нм. Між відстанями, що відповідають безконтактному режиму, залежність сили від відстані слабкіша, ніж у діапазоні сил відштовхування, тому в цьому режимі зі зміною відстані між вістрям і зразком кантилевер відхиляється значно менше, ніж у контактному режимі. Це знижує чутливість методу. Але безкон-

тактний режим має переваги – можливість роботи з м'якими й еластичними матеріалами (наприклад, біологічними), а також з матеріалами, властивості яких можуть змінюватися у разі торкання зонда (наприклад, напівпровідниковими кристалами й структурами). Слід зазначити, що якщо на поверхні є моношари води, то у контактному режимі АСМ створює зображення поверхні, а в безконтактному – зображення адсорбованого шару води на поверхні, тому зображення в двох режимах можуть бути різними.

Роздільна здатність АСМ є різною в різних режимах роботи. Оскільки сили взаємодії атомів вістря і поверхні дуже швидко зменшуються зі збільшенням відстані між ними, то вертикальна роздільна здатність обмежена тільки власними шумами системи детектування і тепловими флуктуаціями кантилевера. Вертикальна роздільна здатність може бути не меншою за 0,1 нм.

У горизонтальній площині роздільна здатність залежить від радіуса вістря зонда, відстані між зондом і поверхнею, сил взаємодії, пружності зразка й інших факторів. За допомогою АСМ отримано зображення кристалічних поверхонь з реальною атомною роздільною здатністю.

Атомно-силовий мікроскоп, як і СТМ, *застосовується у нанотехнологіях* як інструмент для локальних модифікацій поверхонь і нанолітографії. Таким чином, АСМ широко використовують як багатофункціональний аналітичний інструмент для дослідження і модифікації структури поверхонь, для вивчення розподілу приповерхневих силових і температурних полів, розподілів характеристик фізичних властивостей з нанометровою або навіть атомною роздільною здатністю.

Для дослідження й діагностики *напівпровідникових матеріалів* і структур використовують як СТМ, так і АСМ, але кожен прилад має свої переваги: СТМ забезпечує кращу роздільну здатність, ніж АСМ, хоча атомний масштаб роздільної здатності досягається і за допомогою АСМ. Атомно-силовий мікроскоп дає *зображення реальної поверхні*, сканувальний тунельний мікроскоп – *густину електронних станів*.

За допомогою АСМ не можна отримати інформацію про електронні властивості, що мало би велику цінність у прив'язці до топології поверхні. Для СТМ необхідні провідні підкладки; під час дослідження високоомних і напівізолювальних напівпровідників можуть виникнути труднощі – система зворотного зв'язку буде рухати зонд до торкання з поверхнею (щоб забезпечити необхідне для роботи мікроскопа значення тунельного струму). Тому структуру непровідних поверхонь можна досліджувати тільки за допомогою АСМ.

2.5.4. Самоорганізація структур у нанотехнологіях

Упорядковані самоорганізовані масиви квантових точок були отримані для якісних лазерних структур. Відповідно до теорії (див. підрозд. 1.3) квантові точки мають дискретний енергетичний спектр і високу густину станів. Використання квантових точок як активного середовища лазерів дає змогу отримати великий коефіцієнт підсилення, низький граничний струм і температурну стабільність лазера.

Протягом тривалого часу робилися спроби створити квантові точки й виготовити прилади на їх основі традиційними методами, наприклад літографією і селективним травленням структур із квантовими ямами. Відпрацьовувалася літографія з високою роздільною здатністю, однак квантових точок з дискретним атомноподібним спектром отримати не вдалося.

Необхідні квантові точки були отримані тільки після зміни технології типу «зверху вниз» на технологію типу «знизу вверх», коли стали використовувати ефекти самоорганізації під час епітаксiального нарощування гетероструктур. За певних умов у епітаксiальному шарі, нарощуваному на кристалічну підкладку іншої речовини, утворюються упорядковані масиви квантових точок. Приклад такої квантової точки германію на поверхні кремнію показано на рис. 1.26.

На квантових точках, отриманих методом самоорганізації, уперше продемонстровано фізичні властивості, передбачені теоретично, зокрема, специфічну *дискретність* їх енергетичного спектра.

Механізм процесу самоорганізації. Процес самоорганізації під час епі-

таксіального нарощування є наслідком прагнення системи до зменшення енергії. Режим формування поверхневих структур визначається *неузгодженістю параметрів* кристалічної ґратки підкладки й нанесеного матеріалу, а також співвідношенням поверхневої енергії й енергії межі поділу цих матеріалів.

Експериментально встановлено, що в разі осадження атомів з газової фази на підкладку спостерігаються три основні механізми початкової стадії нарощування шару:

- 1) пошарове нарощування;
- 2) острівне нарощування;
- 3) проміжний механізм нарощування.

Перший механізм (Франка–Ван дер Мерве). Сталі кристалічної ґратки підкладки й шару, що осаджується на підкладку, майже збігаються. Тому осаджуваний матеріал змочує підкладку, відбувається пошарове *двовимірне* наростання (рис. 2.40, *а*).

Другий механізм (Фольмера–Вебера). Осаджуваний матеріал не змочує підкладку (матеріали, різні за властивостями, або з великою розбіжністю сталих кристалічних ґраток). Відбувається острівне (*три-вимірне*) нарощування. Осаджуваний матеріал стягується в наноострівці на поверхні підкладки (рис. 2.40, *б*).

Третій механізм – комбінований (Странського–Крастанова). Осаджуваний матеріал змочує підкладку, але спостерігається мала неузгодженість сталих кристалічних ґраток (декілька відсотків). У результаті спочатку плівка наростає пошарово, а потім структура трансформується в острівкову (рис. 2.40, *в*).

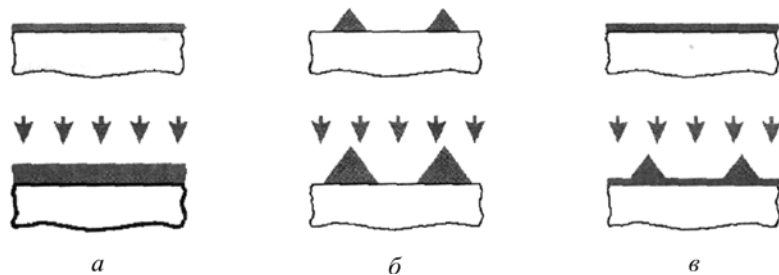


Рис. 2.40. Три механізми епітаксiального нарощування плівки: *а* – механізм Франка–Ван дер Мерве; *б* – механізм Фольмера–Вебера; *в* – механізм Странського–Крастанова

Самоорганізація квантових точок. Комбінований механізм нарощування використовується для формування *масивів* квантових точок, наприклад квантових точок InAs у матриці GaAs (неузгодженість ґраток 7 %) або квантових точок германію в кремнієвій матриці (неузгодженість – 4 %). На початковому етапі відбувається осадження матеріалу на підкладку, й утворюється змочувальний шар. Далі на ньому формуються тривимірні острівці. Кожна вертикальна атомна площина підкладки продовжується в об'ємі острівця, але через неузгодження сталих ґраток обох матеріалів острівець стає напруженим (когерентно-напруженим).

Стала ґратки InAs більша від сталої ґратки GaAs. Під час осадження InAs на підкладку GaAs спочатку формується шар InAs. Цей шар через неузгодженість ґраток – напружений (комірки начебто прагнуть вигнутися). У міру збільшення товщини шару пружна енергія зростає, зв'язки між атомами шару починають рватися, деякі атоми частково звільняються. Відбувається перерозподіл осаджуваного матеріалу й утворюються тривимірні острівці (рис. 2.40, в). Після утворення острівця ґратка InAs частково розпрямляється і за рахунок цього виходить вигреш в енергії. Утворення тривимірних острівців починається після осадження приблизно двох шарів InAs.

Після осадження чотирьох моношарів створюється щільний масив острівців правильної форми. Якщо на острівці InAs знову наростити GaAs, то регулярно розміщені квантові точки InAs (вужькозонний напівпровідник) будуть уміщені в матрицю GaAs (широкозонний напівпровідник).

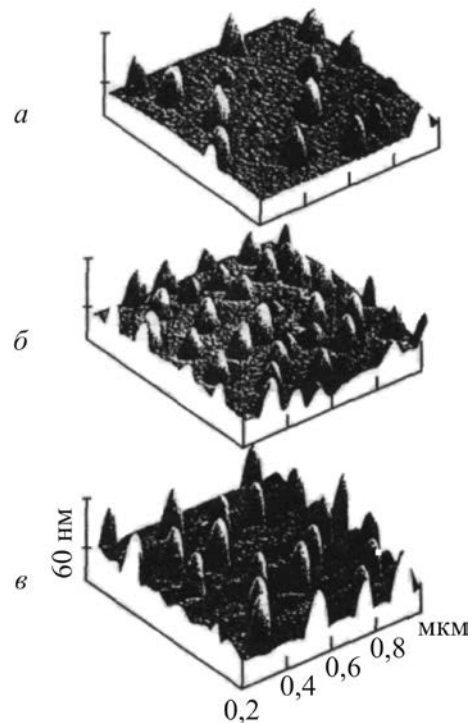


Рис. 2.41. Самоорганізовані квантові точки германію на поверхні кремнію, нарощені за температур: *a* – 600 °С; *б* – 700 °С; *в* – 750 °С

Аналогічне формування масивів острівців спостерігається також у системах Si–Ge, InAs–InP, AlInAs–AlGaAs, PbSe–PbTe і в ряді інших.

Розмір і форма острівців. Для заданих умов зростання існує певний розмір острівців, що відповідає мінімуму енергії системи. Збільшення або зменшення розмірів острівців зумовлює збільшення енергії. Більшість острівців має однаковий розмір, що залежить від умов вирощування. Приклад реалізації самоорганізованого масиву квантових точок показано на електронній фотографії (рис. 2.41).

Острівці мають *кристалографічні грані* – поверхні з малою поверхневою енергією. Наприклад, на підкладці GaAs з орієнтацією (100) рівноважна форма острівців InAs – це пірамідки з квадратом у основі.

Коли відстань між острівцями стає порівнянною з розмірами острівців, починається їх пружна взаємодія, зумовлена проникненням у підкладку напруження, створюваного острівцями. Взаємодія острівців на поверхні – це завжди їх відштовхування, що забезпечує стійкість масиву острівців. На пружних анізотропних поверхнях (100) острівці утворюють квадратну сітку.

Для застосування масиву острівців у приладах необхідно забезпечити його однорідність за формою, взаємним розміщенням і розмірами острівців, а також достатню поверхневу щільність острівців. Наприклад, для лазерних структур потрібна щільність острівців близько 10^{11} см². Це означає, що на квадратному мікроні розміщено тисячу квантових точок.

Регулюванням умов вирощування можна змінювати розміри острівців і їх поверхневу щільність. Наприклад, з підвищенням температури підкладки збільшується розмір основи острівця, зменшуються його висота й поверхнева щільність. Ці параметри залежать також від тиску пари арсену й інших умов вирощування. Оптимальні умови формування острівців визначають експериментально. Існують мінімальний і максимальний розміри острівців, за яких їх можна розглядати як квантові точки. Для системи InAs–GaAs ці розміри становлять 4 і 20 нм.

Мінімальний розмір визначається тим, що квантова точка повинна мати хоча б один енергетичний рівень; а максимальний розмір визначається необхідністю виконання умови $E_2 - E_1 \gg k_B T$.

Інакше кажучи, нагромадження енергії у напруженому стані в міру збільшення товщини плівки неминуче веде до утворення острівців, що знижують загальну енергію в системі. Таке перетворення відбувається під час епітаксії у режимі Странського–Крастанова, коли утворюються самозбирани нанокристалічні епітаксіальні острівці на монокристалічній підкладці. Перехід від двовимірного пошарового зростання суцільної плівки до тривимірного вирощування острівців ($2D \rightarrow 3D$ перехід) відбувається, коли міжатомні відстані в кристалічних ґратках осаджуваного матеріалу більші, ніж у ґратках підкладки. Острівна структура енергетично більш сприятлива для релаксації механічного напруження, ніж шарувата.

Вертикальні масиви квантових точок. Ці структури найбільш ефективні для оптоелектроніки. Якщо перший шар квантових точок-острівців закрити декількома моношарами матричного матеріалу й знову осаджувати матеріал острівців, то нові острівці – квантові точки – будуть формуватися строго над острівцями попереднього шару. Через різницю сталих кристалічних ґраток матриці й осаджуваного матеріалу простір над острівцями виявляється напруженим. Наприклад, у матриці GaAs над острівцем InAs створюється максимальне розтягання. Оскільки атоми індію мають більший радіус, ніж атоми галію, то під час осадження атоми індію притягуються до ділянок поверхні GaAs з максимальним розтяганням, тобто до ділянок над «загоєними» острівцями попереднього шару.

Так створюють вертикальні масиви квантових точок для приладових структур. Регулюючи товщину обкладених шарів GaAs, можна сформувати тунельно-зв'язані й електронно-зв'язані квантові точки у вертикальних масивах.

Створення квантових ниток самоскладанням. У системі, утвореній матеріалами з *погодженими* параметрами ґраток, режим вирощу-

вання визначається тільки співвідношенням поверхневої енергії і енергії межі поділу. Якщо сума поверхневої енергії епітаксialьної плівки і енергії межі поділу менша, ніж поверхнева енергія підкладки (тобто осаджуваний матеріал змочує підкладку), то відбувається пошарове зростання плівки в режимі Франка–Ван дер Мерве, коли формуються однорідні когерентні й напружені надгратки.

Цей режим придатний також і для створення квантових ниток, що самоорганізуються на віцінальних поверхнях кристалів. *Віцінальними* називають поверхні, які не є рівноважними для кристала. Зазвичай ці поверхні злегка розорієнтовані відносно площини кристала. На практиці найчастіше використовують розорієнтацію відносно площин (001) і (311).

Основні етапи формування методом самоскладання вбудованих квантових ниток з використанням віцінальної поверхні кристала показано на рис. 2.42. Підготовлена віцінальна поверхня складається з однакових дистанційно розміщених терас, площина яких збігається з однією з площин кристала. Висота кожної тераси відповідає одному моношару.

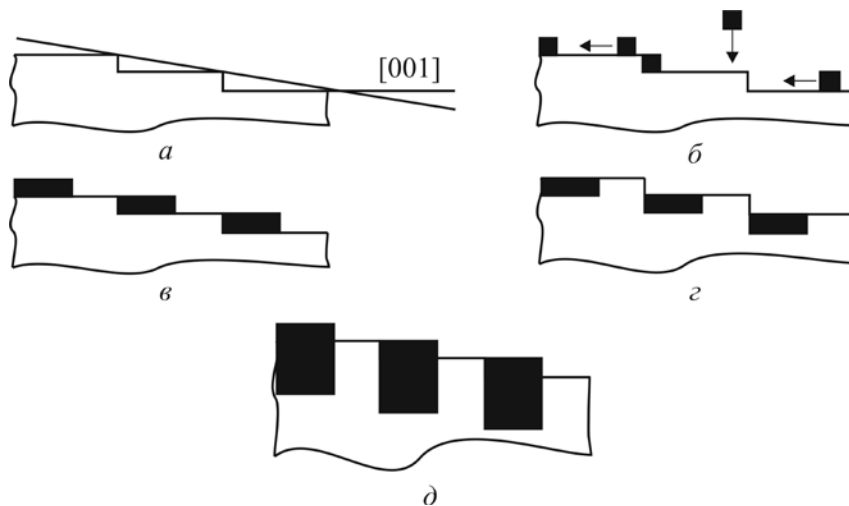


Рис. 2.42. Створення квантових ниток самоскладанням у процесі епітаксialьного зростання на віцінальній поверхні: *a* – підготовлена віцінальна поверхня; *б* – нанесення матеріалу нитки; *в* – нанесення половини моношару матеріалу нитки; *г* – додавання матеріалу підкладки до повного моношару; *д* – вбудовані квантові нитки

Створення квантових ниток починається з нанесення того матеріалу, з якого буде формуватися нитка. Температуру підкладки вибирають

таким чином, щоб забезпечити достатню дифузійну рухливість атомів матеріалу нитки, який осаджується на поверхню підкладки. Новим атомам енергетично більш вигідно прикріплюватися до сходинки тераси, ніж розміщуватися на її поверхні.

Кількість осаджуваного матеріалу становить лише частку від кількості, потрібної для покриття підкладки суцільним моноатомним шаром. Це треба для того, щоб залишити місце на терасі для заповнення матеріалом підкладки після припинення подачі матеріалу нитки. Наступне нанесення матеріалу підкладки продовжується до повного відновлення терас, які стають більшими на один моноатомний шар. Нанесення матеріалу нитки, а потім підкладки, повторюють кілька разів, забезпечуючи, таким чином, створення квантової нитки, вбудованої у підкладку.

2.5.5. Напівпровідникові гетероструктури

Гетеропереходи відіграють провідну роль у сучасній мікро- та нанотехнологіях напівпровідників. Є різні можливості створення p - n -переходів у напівпровіднику, але всі вони зазвичай реалізуються *в одному й тому самому матеріалі*, легованому по-різному (акцепторами і донорами). Такі переходи називають *монопереходами*.

Гетеропереходи виникають за умови контакту *двох різних за хімічним складом напівпровідників*. На такому контакті спостерігається ступінчаста зміна ширини забороненої зони. У разі низки гетеропереходів (гетероструктури) у матеріалі змінюються фундаментальні властивості: зонна структура, ефективні маси носіїв заряду, їх рухливість, фізико-хімічні й оптичні властивості.

В ідеальному гетеропереході на межі поділу немає дефектів і граничних станів. Гетеропереходи можуть бути різкими й плавними, ізотипними (p - p і n - n -гетеропереходи) й анізотипними (p - n -гетеропереходи).

Можливість виготовлення монокристалічних гетеропереходів, тобто контактів різних за хімічним складом напівпровідників, здійснених *в одному монокристалі*, пов'язана з розвитком технологічних методів

епітаксійного нарощування шарів напівпровідникових кристалів (утворення однаково орієнтованих шарів кристалів однієї речовини на поверхні іншої речовини).

Гетероструктурою називається комбінація декількох гетеропереходів в одній монокристалічній структурі, що складає частину напівпровідникового приладу. У разі великої кількості шарів кристалів, що чергуються, формується планарна періодична структура, яку називають надграткою. Характерні розміри шарів у гетероструктурах і надгратках – нанометри, і тому напівпровідникові прилади на них належать до нового покоління приладів в електроніці – **наноелектронних**.

Натепер отримано багато напівпровідникових структур іншого типу, які також мають розміри порядку нанометрів. Тому надгратка є лише одним прикладом планарної (двовимірної, $2D$) **наноструктури**. Іншим прикладом двовимірних наноструктур є **квантова яма** (див. підрозд. 1.3). Цю назву слід розуміти в такому сенсі: через малі розміри структури енергетичний спектр електронів у квантовій ямі квантується.

Отримані одновимірні ($1D$) кристалічні наноструктури називають **квантовими нитками** (інакше – *шнурами, дротами, проводами*). Реалізовано також і «нульвимірні» ($0D$) кристаліти нанометрових розмірів, які називають **квантовими точками**. Комбінуючи різні напівпровідники, можна створити й інші цікаві структури, наприклад, структури з багатьма квантовими ямами.

Для напівпровідникової мікрохвильової електроніки найбільш значущими є транзистори й генераторні лавинно-пролітні діоди з гетеропереходами та діоди Ганна, що містять модульовано-леговані гетероструктури. Вони дозволяють отримати високорухливий двовимірний електронний газ. На цій основі створюють польові й біполярні НВЧ-транзистори.

Натепер розроблені і розробляються безліч НВЧ-приладів з необхідним для високої рухливості електронів квантовим розмірним ефектом. У техніці виготовлення і контролю форми розриву зон досягнуто великого прогресу. Наприклад, у добре вивченій системі GaAs–GaAlAs прошарок між

GaAs і GaAlAs може бути моноатомним, що було показано експериментально за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії.

Створення різких інтерфейсів накладає жорсткі обмеження на умови вирощування – такі як чистота вихідних матеріалів, температура підкладки й багато інших умов. Однак у кінцевому підсумку якість інтерфейсу між двома різними матеріалами *A* і *B*, названого гетеропереходом, визначається їх хімічними й фізичними властивостями. Найбільш важливим фактором є різниця сталих кристалічних ґраток. Якщо сталі ґраток однакові, то всім атомам матеріалу *A* легко підлаштуватися до всіх атомів матеріалу *B*. Таке підлаштування ґрат називається *псевдоморфним зростанням*, що вкрай потрібно для досягнення високої якості гетеропереходів. Є всього кілька систем, у яких сталі ґраток дуже близькі.

Залежність ширини забороненої зони від параметрів ґраток для кристалів типу алмазу й для напівпровідників $A^{III}B^V$ показано на рис. 2.43. Затінені вертикальні ділянки охоплюють групи напівпровідників із близькими за значенням сталими ґраток, але з різною шириною заборонених зон. Це вкрай сприятливо для реалізації гетеропереходів з керованим розривом зон.

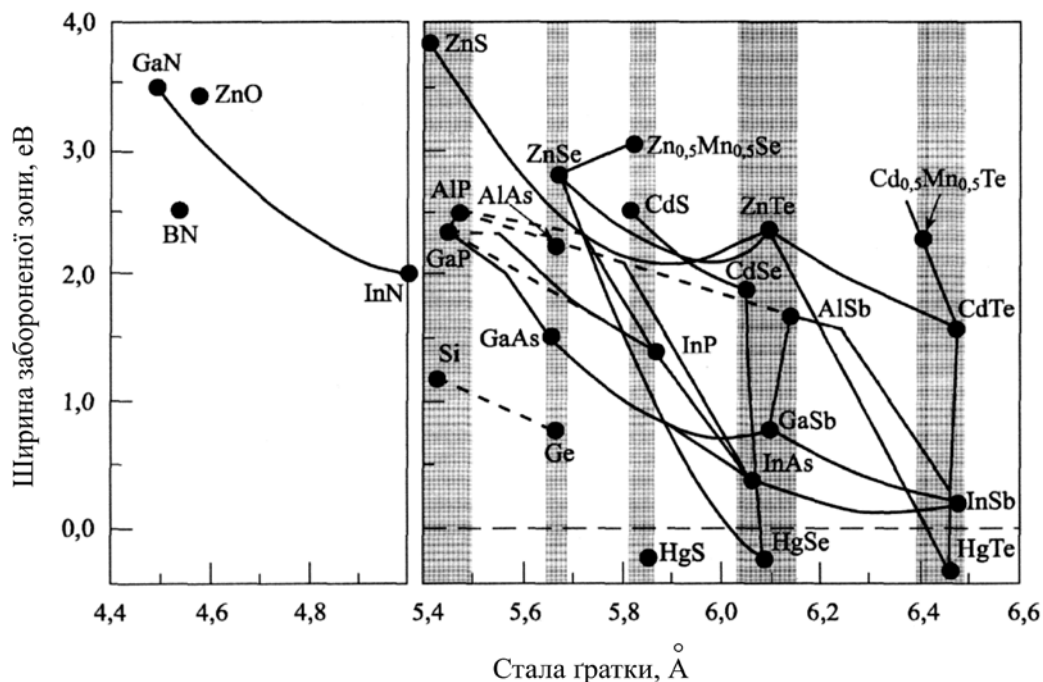


Рис. 2.43. Графік залежності енергії забороненої зони за низької температури від сталих ґратки для напівпровідників зі структурою алмазу й цинкової обманки

Вибір величини розриву зон може бути розширений за рахунок використання в технології *твердих розчинів* – подвійних (таких як SiGe), потрійних (AlGaAs) і навіть четверних (GaInAlAs). Суцільні лінії на рис. 2.43, що з'єднують деякі напівпровідники, показують, що ці матеріали утворюють *стабільні тверді розчини* у всьому діапазоні концентрацій (наприклад, InGaAs, GaAlAs і InGa). Саме їх найчастіше використовують для синтезу різних гетероструктур для приладів НВЧ.

Виходячи із залежності ширини забороненої зони від параметрів ґраток для напівпровідників зі структурою алмазу можна створювати гетеропереходи «на замовлення» з бажаним розривом зон або квантові ями із заданою формою потенціалу.

2.6. Наноструктурні феромагнетики

Магнітні матеріали здавна широко застосовують в електротехніці й електроніці, а в останні роки вони набувають дедалі більшої значущості в інформаційних технологіях. Магнетики є основними матеріалами магнітоакустики, техніки НВЧ, магнітооптики й магнітоелектроніки (спінтроніки). Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів дозволяє в широких межах керувати їх характеристиками. Нанотехнології можуть застосовуватися передусім для створення матеріалів із заданим видом кривої намагнічування – як для рекордно магнітом'яких матеріалів, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

2.6.1. Магнетизм

Поряд з електрикою магнетизм – це один із проявів електромагнітної взаємодії. Виявляється ця взаємодія в тому, що електричні заряди взаємодіють один з одним *на відстані* за допомогою магнітного поля. Якщо джерелами електричного поля є *індивідуальні електричні заряди* (електрони або протони), то мікроскопічними джерелами магнітного поля є *орбітальні й спінові магнітні моменти* елементарних частинок,

атомів і молекул, а в макроскопічному масштабі магнітне поле створюється електричним током або постійними магнітами.

Усі речовини тією чи іншою мірою реагують на зовнішні магнітні поля, тобто мають визначену магнітну сприйнятливість. Однак зазвичай лише ті речовини називають *магнетиками*, у яких хоча б частина атомів без прикладання зовнішнього магнітного поля має неспарені електронні спіни. Виникнення спонтанних спінових магнітних моментів у деяких атомах або іонах зумовлюється наявністю в них частково заповнених *d*- або *f*-оболонки атомів. Цей спонтанний магнітний момент атомів зберігається й у кристалах, якщо радіус *3d*- або *4f*-орбіталей значно менший від сталої кристалічної ґратки.

У *кристалах* магнітний момент атома може істотно відрізнитися від магнітного моменту такого самого атома у вільному стані через спин-спінові або орбіталь-орбітальні взаємодії. Ці розбіжності особливо великі для атомів третьої групи (групи заліза), у яких *3d*-електронна оболонка має більший радіус. Однак у кристалах рідкісноземельних елементів магнітний момент атомів визначається моментом сильно локалізованих *4f*-електронів, тому він приблизно дорівнює магнітному моменту вільного атома рідкісноземельних елементів. Взаємодія магнітних електронних оболонок з їх оточенням у кристалі не тільки впливає на значення атомного магнітного моменту, але й викликає обмінні зв'язки між усіма магнітними атомами кристала.

Значення енергії магнітних взаємодій між атомами в кристалах можна оцінити за точкою Кюрі для феромагнетиків або за точкою Нееля для антиферомагнетиків, коли магнітний порядок руйнується і кристал набуває неупорядкованого парамагнітного стану. Температури Кюрі та Нееля зазвичай не перевищують 1000 К, і тому в більшості випадків магнітні взаємодії набагато слабші за електричні взаємодії у кристалах, які у вільних атомах можна приблизно оцінити за кулонівською або обмінною енергією електронів, а в кристалах – за температурою їх плавлення.

За характером взаємодії з магнітним полем і внутрішньою магнітною структурою речовини поділяються на кілька типів.

I. Магнітно-невпорядковані речовини:

– ***діамагнетики***, магнітно-невпорядковані речовини, молекули яких не мають власного магнітного моменту, а магнітне поведження матеріалу визначається законом електромагнітної індукції Фарадея, відповідно до якого молекулярні струми в речовині змінюються таким чином, щоб частково компенсувати зміну магнітного потоку через речовину;

– ***парамагнетики***, що мають власний ненульовий магнітний момент молекул, які орієнтуються уздовж прикладеного ззовні магнітного поля.

II. Речовини з далеким магнітним порядком («магнетики») різного характеру впорядкування:

– ***феромагнетики***, у яких за рахунок обмінної взаємодії енергетично вигідною виявляється рівнобіжна орієнтація магнітних моментів атомів або молекул у макроскопічних ділянках матеріалу (доменах); феромагнетики зазвичай *добрі провідники струму*;

– ***антиферомагнетики***, у яких обмінна взаємодія така, що в кристалі формуються дві або більше антипаралельно орієнтованих підґраток, магнітні моменти яких у сумі становлять нульову намагніченість; антиферомагнетики мають *високу резистивність*;

– ***феримагнетики (ферити)***, які на відміну від антиферомагнетиків не досягають повної компенсації магнітних моментів кристалічних підґраток, тому матеріал у цілому має ненульову спонтанну намагніченість; у феритах сполучаються властивості *високого електроопору та великої магнітної активності*.

III. Речовини з близьким магнітним порядком різного типу (наномагнетизм):

- спінові стекла;
- суперпарамагнітні ансамблі частинок;
- молекулярні магніти й кластери.

2.6.2. Магнітом'які наноматеріали

Зміна орієнтації магнітних ділянок під дією прикладеного ззовні магнітного поля може відбуватися як у дуже сильних полях (магнітна твердість), так і у вкрай слабких полях (магнітна м'якість). Наприклад, досить *магнітом'якими* є стрічки аморфного сплаву зі складом $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{13}\text{Nb}_3\text{Cu}_9$, створені методом швидкого охолодження розплаву, що розливається на обертовий холодний мідний барабан. Після термічного оброблення такий сплав складається з частинок розміром 10 нм. За великої індукції насичення (1,2 Тл) коерцитивна сила такого сплаву дуже мала (0,5 А/м).

В об'ємних феромагнетиках спостерігається магнітний гістерезис (рис. 2.44, *а*), зумовлений орієнтацією безлічі різних магнітних ділянок – доменів. Під час експериментального дослідження одного з магнітом'яких матеріалів (нанорозмірного порошку сплаву $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Co}_2$ з розміром зерен 10–15 нм) звичайного гістерезису намагнічування не спостерігається (рис. 2.44, *б*), оскільки в кожному нанорозмірному зерні є тільки один домен.

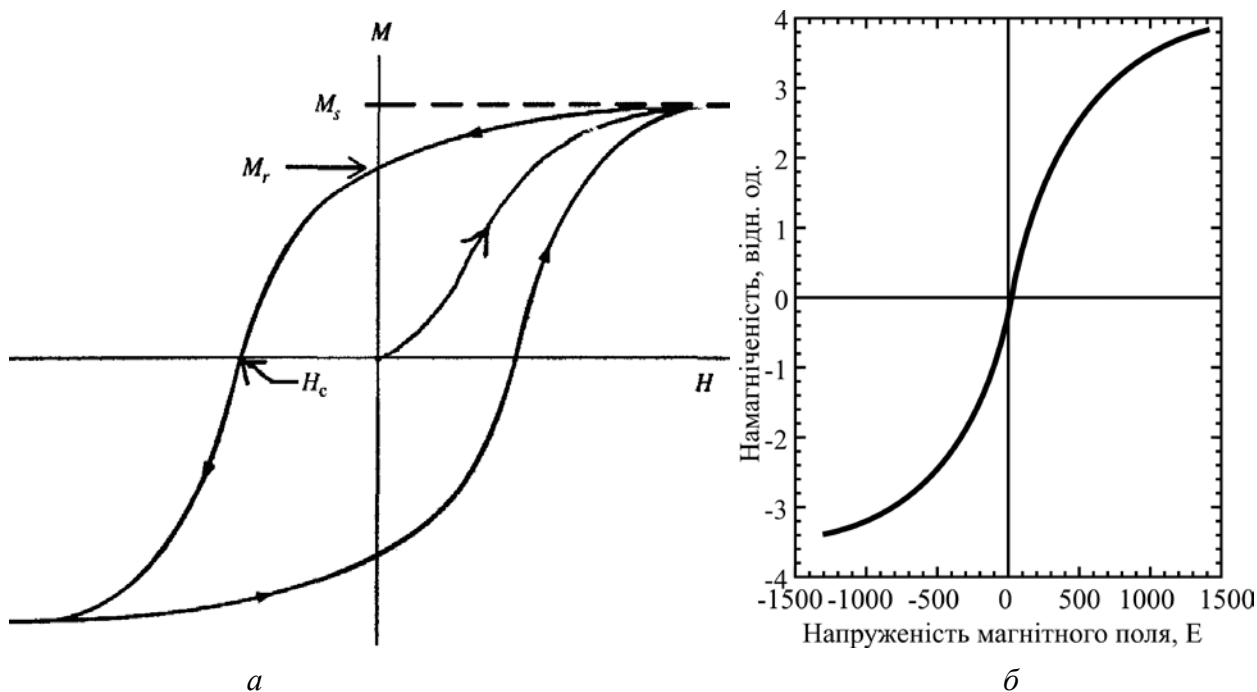


Рис. 2.44. Типовий магнітний гістерезис: *а* – M – намагніченість; H_c – коерцитивне поле; *б* – безгістерезисна крива намагнічування наноматеріалу Ni–Fe–Co

Магнітні матеріали, у яких немає гістерезису, називають *суперпарамагнетиками*. Зміст цієї назви полягає в тому, що нижче від температури Кюрі й у широкому інтервалі температур вони залишаються немовби в парамагнітній фазі.

У феромагнетику або фериті спонтанна намагніченість, що виникає нижче від температури Кюрі, примусово утримує спіни електронів в орієнтованому стані, і для зміни їх напрямку потрібно переборювати коерцитивне поле (H_c на рис. 2.44, *a*). За цих умов виникає досить велика енергія анізотропії, що у різних феромагнетиках змушує магнітні моменти вибирати ті або інші сприятливі для них напрямки. Однак у наночастинках через часткове порушення структурних зв'язків атомів енергії анізотропії майже немає, тому й напрямки орієнтації спінів електронів стають немовби «байдужими». Це пояснює той факт, що під час перемагнічування гістерезису не спостерігається.

Магнітом'якість стає тим виразнішою, чим менші частинки (рис. 2.45, *a*).

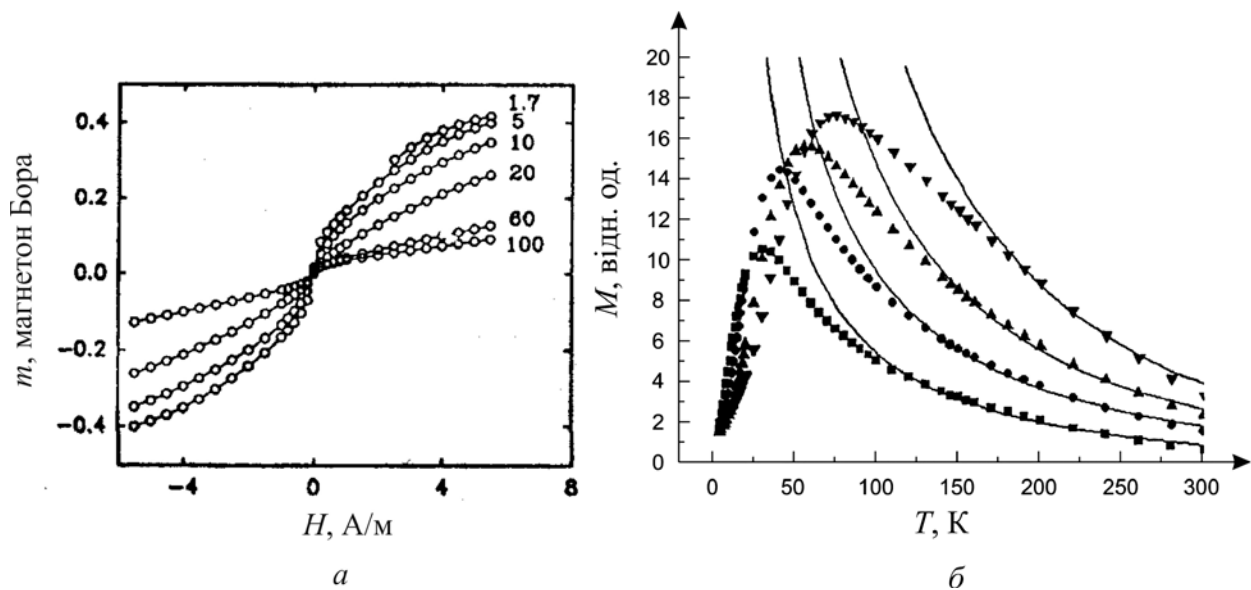


Рис. 2.45. Залежність магнітного моменту наночастинок кобальту від напруженості магнітного поля H для частинок розмірами 1,7–100 нм (*a*) і температурна залежність намагніченості (*б*)

Однак, на відміну від звичайних парамагнетиків, у яких за як завгодно низьких температур виконується закон Кюрі, для суперпарамагнетиків існує деяка обмежувальна температура, нижче за яку можливості м'якого, безкоерцитивного орієнтування магнітних моментів припиняються

(рис. 2.45, б). Причиною такого обмеження є те, що орієнтація магнітних моментів підтримується тепловим хаотичним рухом у кристалах, який за низької температури виявляється недостатнім. Значення температури, що блокує цей рух, залежить від розміру наночастинок (рис. 2.45, б).

2.6.3. Магнітотверді наноматеріали

Нанотехнології дозволяють керувати значенням коерцитивного поля і досягати великого його значення. За традиційною рецептурою сильні постійні магніти виготовляють зі сплавів неодиму, заліза й бору. У разі великої залишкової індукції (до 1,3 Тл) їх коерцитивна сила досягає 10^6 А/м, тобто стає більш ніж у мільйон разів вищою порівняно з магнітом'якими сплавами. Нанотехнологія дозволяє значно поліпшити ці дані.

Результати дослідження впливу розміру наномасштабних зерен на властивості сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ подано на рис. 2.46, з якого видно, що для сполуки Nd–B–Fe залишкова намагніченість істотно зростає, якщо розмір зерна менший за 40 нм (у такому разі в три рази збільшується і коерцитивне поле).

Інший підхід до зміни параметрів кривої намагнічування цього матеріалу полягає у створенні наномасштабної суміші магнітотвердих частинок $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ і магнітом'якої α -фази заліза. Дослідження впливу магнітом'яких

частинок заліза, змішаних з магнітотвердою речовиною, підтверджують, що коерцитивне поле таким чином можна ще збільшити. Це відбувається внаслідок обмінної взаємодії між твердими і м'якими наночастинками, що

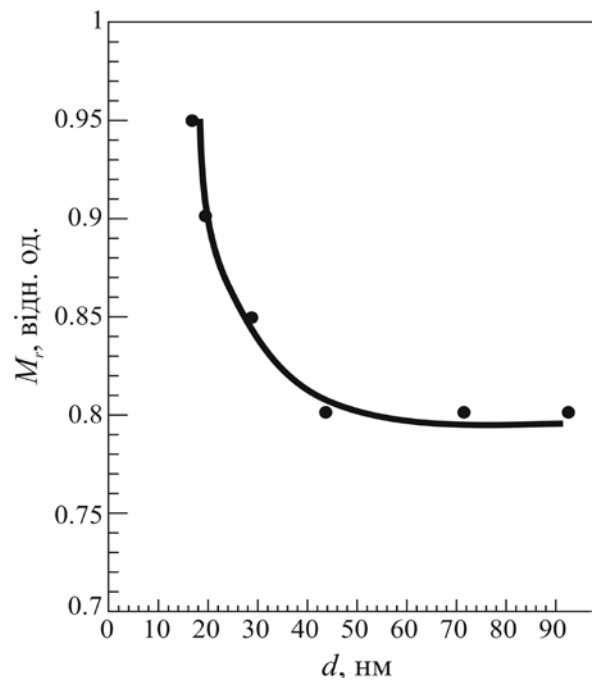


Рис. 2.46. Залежність відносної залишкової намагніченості M_r від розміру d частинок, що складають постійний магніт Nd–B–Fe

орієнтує вектори намагніченості частинок м'якої фази в напрямку намагніченості частинок твердої фази.

Таким чином, зменшуючи розмір наночастинок зернистого магнітного матеріалу, можна істотно поліпшити якість виготовлених з нього постійних магнітів.

2.6.4. Наномагнітні плівки для пристроїв пам'яті ЕОМ

Вивчення магнітних матеріалів, переважно плівок, виготовлених за нанотехнологіями, має на меті збільшити ємність магнітних нагромаджувачів інформації, таких, як жорсткі диски комп'ютерів. У механізмі зберігання інформації використано намагнічування у визначеному напрямку дуже малої ділянки магнітного носія, яка називається *бітом*. Для досягнення щільності збереження 10 Гбіт (10^{10} біт) на квадратний дюйм окремих біт має займати місце довжиною 70 нм і шириною 1 мкм. Товщина магнітної плівки в цьому випадку має складати близько 30 нм.

Магнітні пристрої збереження інформації, такі як жорсткі диски, ґрунтуються на застосуванні дрібних кристаликів зі сплаву хрому й кобальту. Одна з проблем, що виникають у разі розмірів біта, менших ніж 10 нм, є «самостирання» пам'яті через те, що вектор намагніченості в намагніченому мікрооб'ємі може змінити напрямок під дією теплових флуктуацій. Розв'язання цієї проблеми потребує використання нанорозмірних зерен з великими значеннями намагніченості насичення, що характеризуються більш сильною взаємодією між зернами. Наприклад, за допомогою нанотехнології були отримані магнітні нанозерна сполуки FePt з набагато більшим значенням намагніченості, ніж в аналогах. Частилки FePt утворювалися під час нагрівання розчину ацетилацетонату платини і карбонілу заліза з додаванням відновника. Після розпилення розчину на підкладку він випаровувався, залишаючи на ній пасивовані частинки. Тонка плівка, утворена в результаті цієї операції, складається з твердого вуглецевого шару, що містить частинки FePt розмірами близько 3 нм. Такий розмір магнітних наночастинок може забезпечити

щільність запису 150 Гбайт на квадратний дюйм, тобто в 10 разів більше, ніж у більшості існуючих носіїв інформації.

Коли розміри магнітних наночастинок стають надто малими, магнітні вектори атомів у зовнішньому магнітному полі орієнтуються однаково в межах зерна (див. рис. 1.13). Традиційно магнітні моменти створюють спільні доменні стінки – ділянки з різними напрямками намагніченості. Це зумовлено особливостями нанокластерів – зниженням концентрації дефектів структури всередині кластера (дефекти, які виникають під час технології, легко дифундують на поверхню).

У магнітних носіях зазвичай використовують витягнуті магнітні зерна. Динамічні властивості поведіння системи витягнутих нанорозмірних магнітних частинок описуються моделлю, у якій передбачається, що без магнітного поля еліпсоїдальні зерна мають тільки два можливі стійкі напрямки магнітного моменту: «угору» або «вниз» відносно довгої осі магнітної частинки, як показано на рис. 2.47. Залежність магнітної енергії від орієнтації вектора магнітного моменту являє собою симетричну потенціальну яму з двома мінімумами, розділеними потенціальним бар'єром. Під дією теплової флуктуації частинка може змінити орієнтацію магнітного вектора.

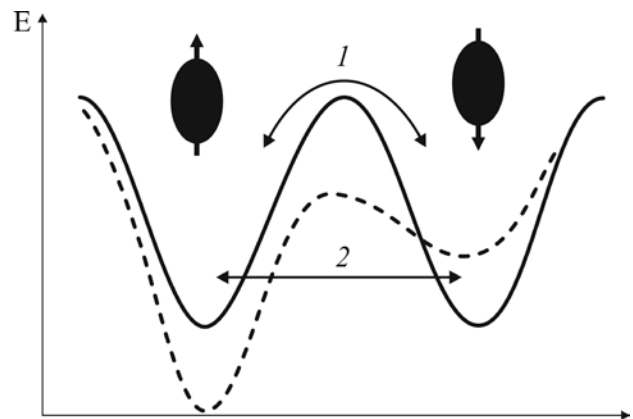


Рис. 2.47. Схема потенціалу подвійної ями; залежність енергії від орієнтації магнітного моменту без магнітного поля (суцільна лінія) і за його наявності (пунктирна лінія): 1 – термічний перехід, 2 – тунельний перехід

Частинка також може (але з набагато меншою імовірністю) змінити свою магнітну орієнтацію за допомогою квантовомеханічного тунелювання. Це може спостерігатися, коли тепла енергія $k_B T$ набагато менша від висоти бар'єра. Тунелювання – чисто квантовомеханічний ефект. Він пояснюється тим, що розв'язання хвильового рівняння цієї системи дає

невелику ймовірність зміни магнітного стану з напрямку «вгору» на напрямок «униз». У зовнішньому магнітному полі потенціал змінюється так, як це показано на рис. 2.47 пунктирною лінією, і в разі досягнення полем значення, що дорівнює коерцитивній силі, один з рівнів стає нестійким.

Наведена модель дає просте пояснення багатьох магнітних властивостей маленьких магнітних частинок, наприклад, форми петлі гістерезису. Однак така модель має обмеження. У ній переоцінено значення коерцитивного поля, оскільки можливий тільки один спосіб переорієнтації. Магнітна енергія частинок у моделі є функцією колективної орієнтації спінів магнітних атомів, що складають частинку, і зовнішнього магнітного поля. В моделі припускається найпростіша (лінійна) залежність магнітної енергії частинок від їх об'єму. Однак, коли розмір частинок наближається до 6 нм, більшість атомів нанокластера перебуває на поверхні. Це означає, що вони можуть мати такі магнітні властивості, які дуже відрізняються від параметрів великих частинок. Показано, що оброблення поверхні наночастинок магнітом'якого α -заліза довжиною 600 нм і шириною 100 нм різними хімічними речовинами змінює коерцитивну силу до 50 %, що свідчить про **важливу роль поверхні** нанорозмірних магнітних частинок у формуванні магнітних властивостей зерна. Таким чином, динамічне поведіння дуже малих магнітних частинок виявляється більш складним, ніж випливає з розглянутої моделі.

Магнітні частинки у нанопорах. Одним з напрямів досліджень у наномагнетизмі є створення матеріалів шляхом заповнення пористих субстанцій магнітними наночастинками. У природі існують матеріали з молекулярними порожнинами, заповненими нанорозмірними магнітними частинками. Наприклад, *феритин* – біологічна молекула, яка містить 25 % заліза й складається із симетричної білкової оболонки, порожньої сфери з внутрішнім діаметром 7,5 нм і зовнішнім діаметром 12,5 нм. Ця молекула в біологічних системах відіграє роль «сховища» заліза Fe^{3+} в організмі. Одна чверть заліза, що наявна в тілі людини, міститься в молекулах феритину, а 70 % – у гемоглобіні.

Порожнина феритину в нормальних умовах заповнена квазікристалічним оксидом заліза ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Оксид заліза з навколишнього розчину може потрапляти в порожнину молекули, у якій кількість атомів заліза може змінюватися від декількох одиниць до декількох тисяч. Магнітні властивості молекули залежать від кількості й типу частинок у порожнині. Вона може бути як феромагнітною, так і антиферомагнітною.

За дуже низьких температур у феритині спостерігається квантове тунелювання електронів. Тоді навіть у разі нульового постійного магнітного поля і температури 0,2 К магнітний момент когерентно тунелює між двома мінімумами енергії (див. рис. 2.47).

Ефект тунелювання характеризується резонансною лінією в частотній залежності магнітної сприйнятливості. Результати вимірювання резонансної частоти магнітної сприйнятливості залежно від кількості атомів заліза в кожній молекулі показано на рис. 2.48, б. Видно, що частота зменшується від $3 \cdot 10^8$ Гц для 800 атомів до 10^6 Гц для 4600 атомів у кластері. За наявності зовнішнього магнітного поля резонанс зникає, оскільки симетрія подвійної потенціальної ями (див. рис. 2.47) порушується.

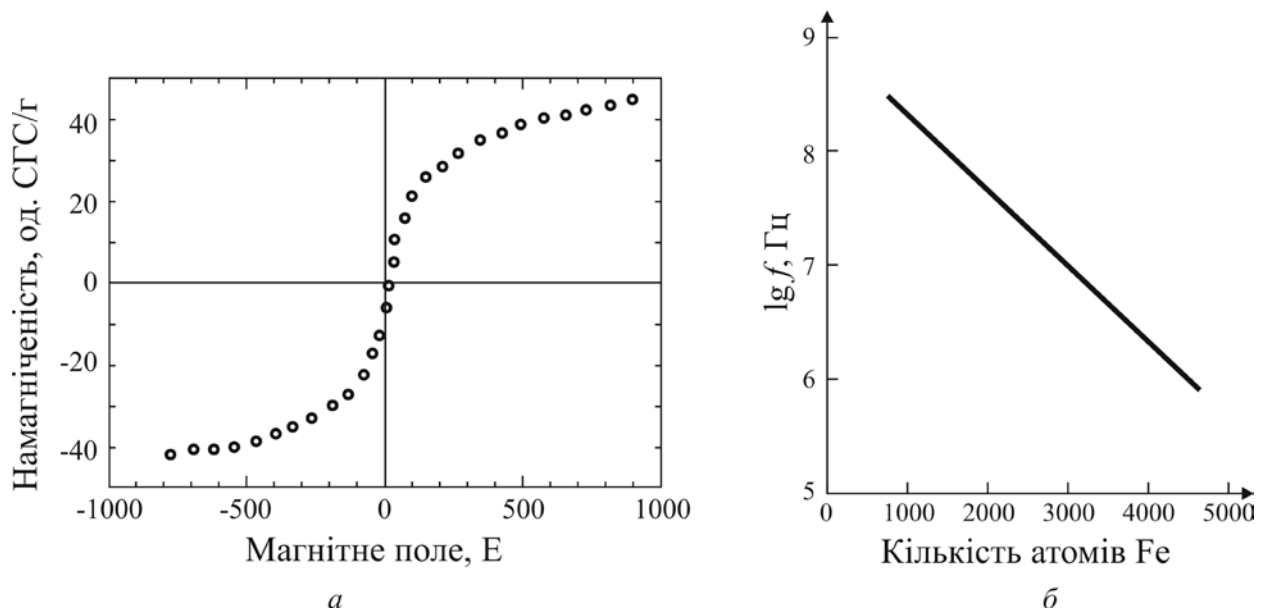


Рис. 2.48. Магнітні властивості феритину: а – крива намагнічування; б – залежність резонансної частоти від кількості атомів заліза в порожнині молекули

2.6.5. Гігантський і колосальний магнітоопір

Магнітоопором називають ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла в разі поміщення його в магнітне поле. У металах і напівпровідниках це явище давно відоме і пояснюється тим, що електрони провідності в магнітному полі мають рухатися по спіральних траєкторіях. Тому ймовірність їх зіткнення з іонами кристалічної ґратки підвищується. У звичайних металах ефект магнітоопору невеликий – зміна опору відбувається лише до часток відсотка.

Ефект магнітоопору стає помітним лише у сильних магнітних полях і за низьких температур, коли траєкторія електрона істотно спотворюється *на довжині вільного пробігу* (середній відстані, на яку зміщується електрон у металі під дією електричного поля між двома зіткненнями з атомами кристалічної ґратки, з дефектами структури або з атомами домішки). Електричний опір виникає внаслідок розсіювання електронів під час таких зіткнень, оскільки напрямок їх руху після зіткнення змінюється.

У немагнітних провідниках, таких як мідь або золото, ефект магнітоопору дуже малий навіть у великих магнітних полях. Через потребу прикладення сильних полів і забезпечення низької температури магнітоопір у металах мало використовувався на практиці.

Однак у *феромагнітних матеріалах* магнітоопір досягає вже декількох відсотків. Річ у тім, що у феромагнетику без дії зовнішнього магнітного поля утворюються магнітні домени, всередині яких магнітні моменти однаково напрямлені. У разі прикладення магнітного поля, значення якого для кожного матеріалу індивідуальне, ці мікроскопічні магнітні домени об'єднуються, і весь зразок феромагнетику перетворюється в єдиний домен, тобто цілком намагнічується. У такому разі електроопір магнітних матеріалів залежить від кута між магнітним полем і струмом. Це явище назвали *анізотропним магнітоопором*. Незважаючи на порівняно невелику величину цього ефекту, його все ж використовують у приладах для вимірювання магнітних, електричних, механічних й інших

фізичних величин, у системах автоматизації і сигналізації, у засобах зберігання інформації.

Недавно ситуація кардинально змінилася через відкриття *гігантського магнітоопору* в матеріалах, штучно створених осадженням на підкладку прошарків феромагнітного й неферомагнітного металів нанометрової товщини. Схему цієї шаруватої структури і напрямки орієнтації вектора намагніченості феромагнітних прошарків показано на рис. 2.49, *а*.

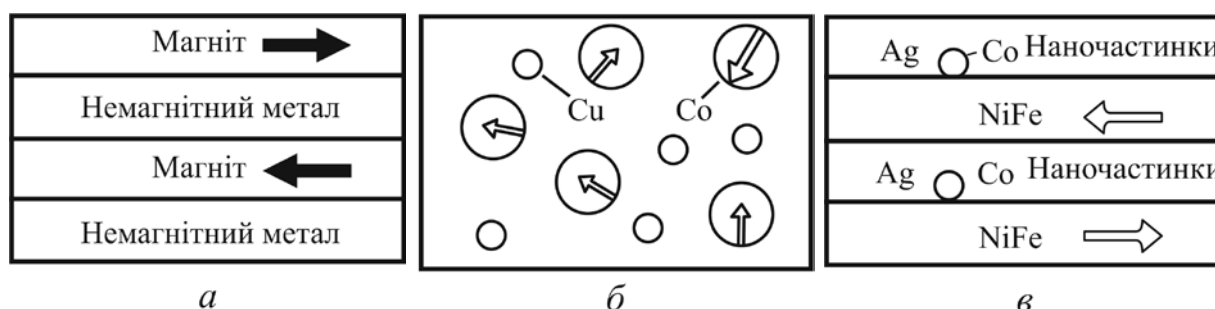


Рис. 2.49. Три структури, у яких спостерігається гігантський магнітоопір: *а* – прошарки немагнітного матеріалу з феромагнітними прошарками, що намагнічені в протилежних напрямках (напрямок намагніченості позначено стрілками); *б* – випадково орієнтовані феромагнітні наночастинки кобальту (великі кола) у немагнітній мідній матриці (маленькі кола); *в* – змішана система, що складається зі срібних прошарків з наночастинками кобальту і магнітних прошарків зі сплаву Ni–Fe і протилежними напрямками намагніченості, показаними стрілками

Ефект гігантського магнітоопору вперше спостерігався на плівках, у яких чергувалися прошарки заліза й хрому, але потім були виявлені й інші можливі комбінації прошарків, що складають плівку. Так, у шаруватих плівках, складених із прошарків кобальту й міді, магнітоопір набагато більший, ніж у Fe–Cr.

Найпростіший пристрій може складатися з двох паралельно розміщених феромагнітних прошарків (рис. 2.49, *а*). Електричний опір системи залежить від відносної орієнтації спінів у магнітних прошарках. Якщо у феромагнітних прошарках результуючі магнітні моменти напрямлені однаково, то пристрій має малий опір. Якщо ж магнітні моменти антипаралельні, то опір різко зростає: антиферомагнетизм характеризується ефектом величезного зниження провідності в зв'язку з антиполярною (зустрічною) орієнтацією спінів.

У приладах електричний струм може протікати як перпендикуляр-

но, так і паралельно шарам структури. В обох випадках зміна опору виявляється досить великою і може регулюватися зміною магнітних моментів у феромагнітних прошарках.

Вплив постійного магнітного поля на опір багатошарової системи залізо–хром показано на рис. 2.50, а. Значення зміни опору залежить від товщини шарів заліза й досягає максимуму за товщини 7 нм, як показано на рис. 2.50, б. Ефект виникає через залежність розсіювання електронів від напрямку їх спіну відносно вектора намагніченості.

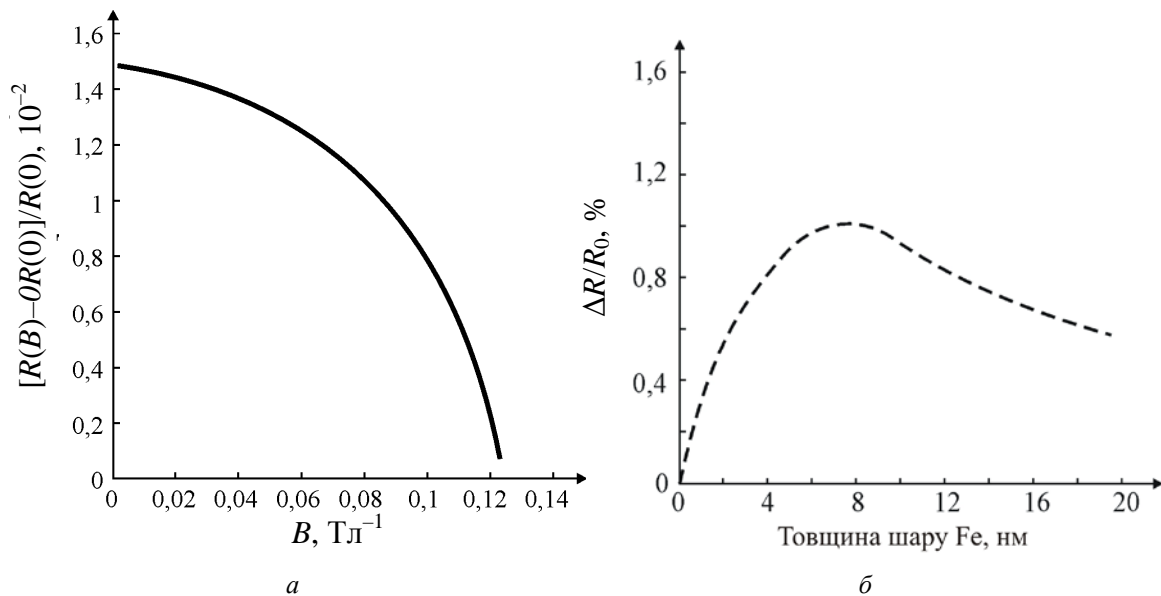


Рис. 2.50. Залежність магнітоопору багатошарової структури Fe–Cr:
 а – від магнітного поля, прикладеного паралельно поверхні шарів;
 б – від товщини магнітного шару заліза у постійному магнітному полі

У постійному магнітному полі, напрямленому вздовж шарів, вектори намагніченості орієнтовані в одному напрямку. Електрони провідності, спін яких напрямлений убік або протилежно намагніченості, розсіюються на межах метал–феромагнетик більше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим у напрямку намагніченості. Канал з меншим опором визначає повний опір плівки, тому що обидва канали працюють паралельно.

Ефект магнітоопору в шаруватих матеріалах – чутливий детектор постійного магнітного поля – і є основою для створення нових високочутливих головок для магнітних дисків, що зчитують інформацію у комп'ютерах.

До відкриття цього ефекту у пристроях магнітного збереження інформації використовувалися індукційні обмотки як для намагнічування малої ділянки носія у певному напрямку (режим запису), так і для визначення напрямку намагніченості (режим зчитування інформації). Магніторезистивні головки зчитування досконаліші, ніж індукційні, але вони не можуть записувати інформацію.

Матеріали, що складаються з однодоменних феромагнітних наночастинок з випадково орієнтованим вектором намагніченості, що містяться в немагнітній матриці, також характеризуються гігантським магнітоопором. Схему такої системи показано на рис. 2.49, б. На відміну від шаруватих структур магнітоопір в цій системі є ізотропним. Якщо помістити її в магнітне поле, вектори намагніченості феромагнітних наночастинок орієнтуватимуться по полю, що зменшує електричний опір. Вплив магнітного поля на опір збільшується у разі збільшення напруженості поля і зменшення розмірів магнітних частинок.

Типові результати вимірювань опору на плівці, що складається з наночастинок кобальту в мідній матриці за температури 100 К, показано на рис. 2.51, а. Гібридні системи, що складаються з наночастинок у металевій матриці, розташованій між двома феромагнітними прошарками (рис. 2.49, в), демонструють аналогічні магніторезистивні властивості.

Ефект гігантського магнітоопору застосовують не тільки в головках зчитування інформації з жорстких дисків. На основі цих структур виготовлено чимало сенсорів, перемикачів і невзаємних пристроїв – вентилів-ізоляторів. Низька вартість і мале енергоспоживання забезпечують високу конкурентоспроможність цих приладів. Магнітні запам'ятовувальні пристрої на основі приладів з гігантським магнітоопором можуть конкурувати з традиційними напівпровідниковими запам'ятовувальними пристроями за щільністю інтеграції, швидкодією та вартістю.

Існують матеріали із ще більшим значенням магнітоопору, ніж у розглянутих вище системах; через таку їх здатність ефект називають *колосальним магнітоопором*.

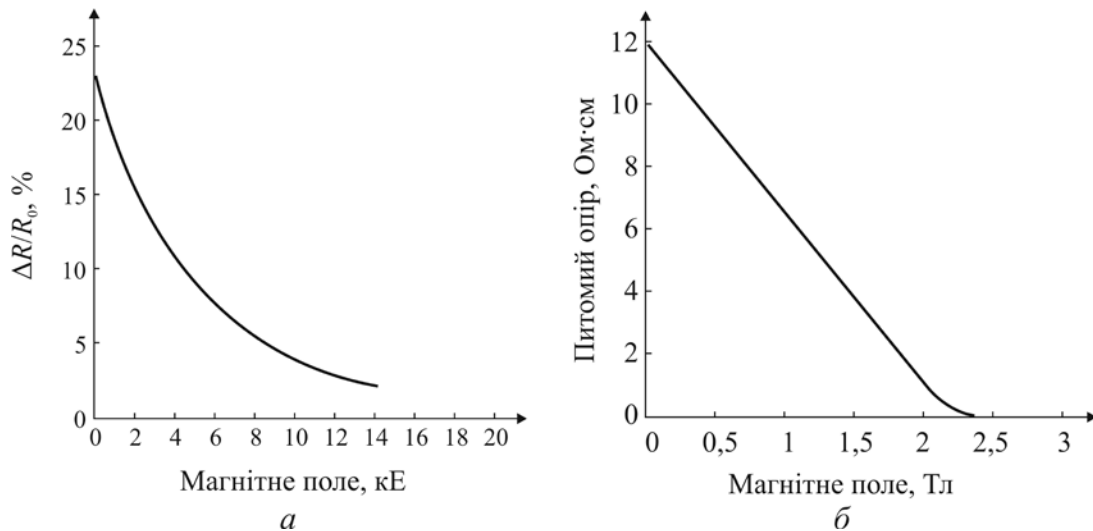


Рис. 2.51. Залежність зміни магнітоопору від прикладеного магнітного поля:
а – для тонкої плівки наночастинок кобальту в мідній матриці;
б – для сполуки La–Ca–Mn–O поблизу точки Кюрі (250 К)

Ці матеріали також мають багато можливостей для застосування, наприклад, у записувальних магнітних головках або чутливих елементах магнітометрів. Такими є матеріали зі структурою типу перовскіту, наприклад, LaMnO_3 , де марганець, як і лантан, має валентність +3. Якщо La^{+3} частково замінити двовалентними іонами, наприклад Ca, Ba, Sr, Pb або Cd, то для збереження електронейтральності деякі іони марганцю змінюють стан із Mn^{+3} на Mn^{+4} . У результаті утворюється система зі змішаною валентністю $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, у якій наявна велика кількість рухливих носіїв заряду. Виявлено, що така система демонструє надзвичайно великий магнітоопір. Наприклад, опір системи $\text{La}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{MnO}_3$ в постійному магнітному полі змінюється більше, ніж у тисячу разів. Залежність питомого опору тонкої плівки цього матеріалу від прикладеного постійного магнітного поля показано на рис. 2.51, б.

2.6.6. Тунельний магнітоопір та інжекція носіїв заряду з поляризованим спіном

Тунелювання електронів крізь бар'єр може значно підсилити магніторезистивний ефект. Тунельний магнітоопір – це ефект спін-залежного тунелювання електронів через нанометровий прошарок діелектрика або

напівпровідника, уміщеного між двома феромагнетиками. Використовувана структура може мати такий же вигляд, як на рис. 2.49, *а, б*, але замість шару міді застосовується шар діелектрика (Al_2O_3) або напівпровідника. Як і у випадку гігантського магнітоопору, електрони тунелюють з одного феромагнетика в інший, якщо їх намагніченості паралельні.

Якщо намагніченості феромагнетиків антипаралельні, то ймовірність тунелювання різко зменшується, отже, струм через структуру різко падає, тобто істотно збільшується її опір. Зміна опору становить приблизно 30 % за кімнатної температури, що дозволяє використовувати розглянутий ефект у структурах практичного застосування. Як і у випадку використання гігантського магнітоопору, застосовуються м'який і твердий феромагнетиками.

Стан паралельності або антипаралельності намагніченості зберігається тривалий час, доки не буде змінений магнітним полем. Тому магнітний перехід може використовуватися як носій одного біта інформації в електронній пам'яті. На основі ефекту тунельного магнітоопору розробляється пам'ять ЕОМ. Такі прилади характеризуються малими струмами й тому мають низьке енергоспоживання. Недоліком є те, що в них струми напрямлені перпендикулярно до шарів. Тому в разі зменшення площі шарів загальний електричний опір приладу зростає.

Таким чином, спін-залежне тунелювання електронів між двома по-різному намагніченими феромагнітними шарами, розділеними тонким діелектриком, ґрунтується на залежності тунельного струму у відповідній наноструктурі від магнітного поля. Необхідна намагніченість феромагнітних шарів забезпечується їх осадженням у магнітному полі. Процес тунелювання, що дуже залежить від спінової орієнтації носіїв заряду в електродах, керується намагнічуванням феромагнітного матеріалу.

Зазвичай структура має високий опір, коли два феромагнітні шари мають різні напрямки намагніченості. Опір структури значно зменшується, коли намагніченість всіх шарів стане однонапрямленою у зовнішньому магнітному полі, що називають ефектом тунельного магнітоопору.

Як і у випадку ефекту гігантського магнітоопору, це явище часто виражають у значеннях магнітоопору тунельного переходу.

Типові багат шарові структури для спін-залежного тунелювання формуються з феромагнітних шарів Co, CoCr, CoFe або з інших феромагнітних сплавів, розділених такими діелектриками, як Al_2O_3 , MgO, Ta_2O_5 , товщиною до декількох нанометрів. Магнітоопір тунельних переходів є функцією прикладеної напруги, напруженості магнітного поля і температури. Без впливу магнітного поля *ідеальний* тунельний перехід має майже постійну провідність за низьких значень електричного поля (у мілівольтовому діапазоні).

Спін-поляризовані електрони можуть бути введені в напівпровідник методом їх *інжекції*. Цей метод можна реалізувати у межах загальноприйнятої технології виготовлення інтегральних напівпровідникових приладів.

Якщо відбувається емісія електрона у вакуум з магнітної поверхні, то він виходить з тією ж орієнтацією спіну, яку мав у приповерхневій ділянці. Це справедливо і для інжекції електронів у твердотільних структурах, але за умови, що розсіювання електрона на міжфазній межі є незначним.

Насправді ж інжекторний контакт, сформований з пари металевий феромагнетик – напівпровідник, має досить низьку ефективність спін-поляризації. Це зумовлено значним розсіюванням електронів на межі поділу й невідповідністю значень провідності металу та напівпровідника. Річ у тім, що контактний опір досить критичний для спін-інжекторних властивостей. Без відповідного потенціального бар'єра, що відокремлює *металевий* феромагнітний контакт від *напівпровідника*, спін-інжекція виявляється дуже слабкою. Електрони залишаються спін-поляризованими тільки поблизу контакту, оскільки довжина дифузії електрона з незмінним спіном дуже коротка. Саме тому *металеві* феромагнітні контакти-інжектори, безпосередньо нанесені на напівпровідники, неефективні.

Наведених обмежень позбавлені спін-інжектори, виготовлені з пари металевий феромагнетик – *магнітний напівпровідник*, наприклад, на основі ZnSe. Значення сталих кристалічних ґраток контактувальних матеріа-

лів можна зробити порівнянними за допомогою заміщення атомів цинку домішкою, що має більший або менший розмір. Це забезпечує високу якість меж поділу в *гетероструктурах, створених за методом епітаксії*. У такий спосіб спін-поляризовані електрони можуть бути безпосередньо інжектвані у немагнітний напівпровідник, такий, як наприклад, GaAs. Крім того, інжектор може бути виконаний у вигляді двобар'єрного резонансно-тунельного діода, який, наприклад, має структуру BeTe–ZnMnSe–BeTe.

Використання епітаксialного шару слабколегованого магнітного напівпровідника ZnBeMnSe як спін-інжекторного контакту для світлодіода показано на рис. 2.52. Він складається з GaAs квантової ями між AlGaAs-бар'єрними шарами. У зовнішньому магнітному полі в зоні провідності ZnBeMnSe формується цілком поляризоване джерело спін-електронів (електронів зі спіном, орієнтованим униз). За відповідної зовнішньої напруги ці носії заряду інжектуються через межу поділу ZnBeMnSe–n-AlGaAs і потім потрапляють у GaAs-квантову яму. Там вони рекомбінують з неполяризованими дірками, що надходять з p-AlGaAs-бар'єрної області, у результаті чого випромінюється світло з *визначеною коловою поляризацією*.

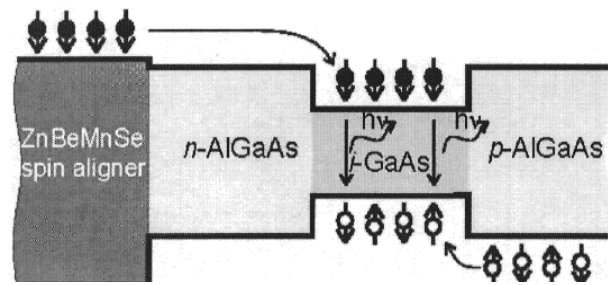


Рис. 2.52. Структура AlGaAs–GaAs–AlGaAs світлодіода з випромінювальною рекомбінацією електронів і дірок та з магнітним інжектором ZnBeMnSe

У такій структурі бар'єри з ZnBeMnSe відбирають спін-поляризовані електрони для їх подальшої інжекції у GaAs. Ефективність інжекції з ZnBeMnSe спін-інжектора у AlGaAs досягає 80–90 %, але за температури рідкого гелію, коли довжина вільного пробігу електронів велика. За умов збільшення температури ця інжекція швидко падає до нуля. Таким чином, потрібно мати на увазі, що ефективне використання слабколегованих магнітних напівпровідників на основі ZnSe можливе тільки за криогенних температур. Описану методику доцільно використовувати для вивчення фундаментальних ефектів у спінтронних структурах.

Ефективну спін-інжекцію забезпечують низькорозмірні структури. Наприклад, показано, що електронний газ у квазіодновимірних каналах у разі низької густини стає феромагнетиком завдяки вибудовуванню електронних спінів в одному напрямку, що може стати важливим механізмом спін-інжекції.

2.6.7. Магнітні напівпровідники і діелектрики

Магнітні речовини залежно від виду хімічного зв'язку поділяють на магнітні метали, діелектрики і напівпровідники. У попередніх розділах розглядалися переважно магнітні метали, які характеризуються особливим видом зв'язку – іонних залишків атомів з електронним газом. Однак у магнітних напівпровідниках і діелектриках хімічний зв'язок є змішаним (іонно-ковалентним) – залежно від електронної спорідненості аніонів і катіонів. Істотну роль у формуванні хімічного зв'язку відіграють *спінові магнітні моменти електронів* незаповнених d - або f -оболонки магнітних іонів.

Таким чином, до магнітних напівпровідників і діелектриків належать ті *сполуки перехідних і рідкісноземельних елементів*, що мають феро- або антиферо-, або феримагнітні спінові впорядкування, і цей порядок впливає на оптичні й електричні властивості матеріалу. Для магнітного керування оптичними властивостями (*магнітооптики*) важлива як оптична прозорість робочих тіл, так і сильний вплив їх магнітних властивостей на проходження або відбивання світла (електромагнітних хвиль). Очевидно, що магнітне керування властивостями напівпровідників можливе за сильного взаємозв'язку вільних носіїв заряду з магнітними моментами незаповнених d - і f -оболонки магнітних іонів. Завдяки цьому зв'язку спінове упорядкування магнітних іонів впливає на характер руху вільних носіїв заряду в кристалі, а носії заряду, у свою чергу, впливають на магнітний порядок у ньому.

Як відомо, змінити орієнтацію магнітного моменту деякої ділянки магнітної речовини можна, приклавши до неї *локальне магнітне поле*. На цьому ґрунтується традиційна магнітна пам'ять, широко використовувана в комп'ютерах. Прагнення підвищити щільність запису в запам'ятувальному пристрої зіштовхується з проблемою створення керованого магнітного поля

у малих ділянках, які сягають вже нанорозмірів. Тому дуже важлива реалізація перемагнічування малої ділянки магнітної речовини у момент пропускання крізь неї пучка спін-поляризованих електронів. У деяких магнітних напівпровідниках можна індукувати спіновий струм між двома напівпровідниками *p*- і *n*-типів. Упорядкувати групи електронів за орієнтацією спінів можна за допомогою **електричного поля** спрямувати до суміжного напівпровідника; за цих умов спінове упорядкування зберігається тривалий час навіть за кімнатної температури. Значущість цього способу керування полягає в тому, що спіни керуються електричним, а не магнітним полем.

Запам'ятовувальні магнітооптичні пристрої як носії інформації застосовують тонку магнітну плівку, нанесену методом вакуумного напилювання або катодного розпилення на твердий пластиковий або скляний диск. Магнітну плівку покривають захисним діелектричним шаром, який виконує одночасно і функцію покриття, що просвітлює пристрій. Усе це згодом буде реалізовано у нанорозмірних шарах.

Якщо для зчитування сигналів з магнітооптичного диска використовують ефект Фарадея, то товщина плівки не повинна перевищувати 200 нм, щоб поглинання лазерного випромінювання не було надмірним. Магнітооптичні диски мають сформовані доріжки записування, відстань між якими становить близько 1 мкм. Магнітне середовище для магнітооптичного записування інформації має характеризуватися цілим рядом специфічних властивостей: одноосьовою магнітною анізотропією з вектором намагніченості, напрямленим перпендикулярно до поверхні плівки, високою магнітооптичною добротністю, низькою теплопровідністю, високим оптичним поглинанням, високою коерцитивною силою. Нате-пер найбільш придатними матеріалами для магнітооптичного записування інформації є аморфні сплави на основі рідкісноземельних і перехідних металів (групи заліза), що мають здатність до компенсації провідності. Зазвичай це феримагнетики з антиферромагнітною взаємодією між атомами перехідних і рідкісноземельних металів.

У пристроях оптичного записування інформації використовуються магнітні плівки зі сполукою R–Me–Z. Вони характеризуються феримагнітним упорядкуванням магнітних моментів рідкісноземельних іонів (R) і магнітних моментів іонів перехідних металів (Me), причому символ Z позначає немагнітний метал. Спонтанну намагніченість у цих сплавах зумовлюють 4f-орбіталі в атомах рідкісноземельних металів, 3d-орбіталі в атомах перехідних металів і сили обмінної взаємодії. Ця взаємодія спонукає рідкісноземельні атоми впливати один на одного, атоми перехідних металів взаємодіяти між собою, а рідкісноземельні атоми – з атомами перехідних металів.

Аморфні (наночастинкові) сплави R–Me–Z не характеризуються далекою просторово-періодичною атомною структурою, однак у плівковому стані вони можуть мати *одноосьову анізотропію з віссю легкого намагнічування*, перпендикулярною до площини плівки. Причиною такої анізотропії в загальному випадку є технологічні особливості виготовлення плівок. Для пояснення одноосьової анізотропії запропоновано три механізми:

- парне впорядкування атомів перехідного металу в процесі осадження;
- періодичні флуктуації сполуки, намагніченості й інших параметрів;
- магнітострикцію, індуковану механічною напруженістю у разі взаємодії з підкладкою.

Для *термомагнітного запису інформації* на аморфні магнітні плівки важливим є значення коерцитивної сили H_c . Краще використовувати матеріали з більшим значенням H_c : таким чином забезпечується більш щільний запис, оскільки мінімальний розмір домену обернено пропорційний H_c .

Для зчитування інформації, записаної на аморфну плівку, використовують як ефект Фарадея, так і ефект Керра. Для роботи з магнітооптичними дисками зазвичай використовують ефект Керра. Значенням кута фарадеєвського обертання φ і ефектом Керра можна варіювати за рахунок зміни сполуки аморфних плівок. Наприклад, у плівці Tb–Fe до збільшення кута обертання φ приводить домішка Gd. Плівки Tb–Fe цікаві досить великим коерцитивним полем ($H_c \approx 400$ кА/м), що на порядок вище, ніж плівки Gd–Fe і Gd–Co.

Значного збільшення ефекту Керра можна досягти, увівши Ві у плівки Gd–Fe–Co. Для термомагнітного записування інтерес становлять також плівки інтерметалевої сполуки MnBi, насамперед, завдяки великому ефекту Керра.

До *магнітних напівпровідників* належать переважно дві групи твердих тіл – сполуки Європію (монооксид EuO, монохалькогенід EuS, моноселенід EuSe, монотелурід EuTe й ін.), а також деякі халькогенідні (хромові) шпінелі. В антиферромагнітних і феримагнітних напівпровідниках ширина забороненої зони така сама, що й у звичайних напівпровідниках.

В основному стані магнітних напівпровідників зовнішні оболонки аніонів заповнені, зовнішні оболонки катіонів порожні, а внутрішні *d*- або *f*-оболонки катіонів заповнені лише частково. Однак їх електрони не беруть участі в перенесенні заряду, оскільки через сильну кореляцію між ними кожний *d*- або *f*-електрон локалізований на своєму іоні. Зона провідності виникає в результаті гібридизації частково заповнених і цілком порожніх станів оболонок катіонів. Валентна ж зона формується у процесі гібридизації *d*- або *f*-оболонок катіонів і зовнішніх оболонок аніонів.

У традиційному уявленні про електронні енергетичні зони у твердому тілі не передбачається існування магнетизму. Традиційна зонна теорія ґрунтується на одноелектронному наближенні, за якого нехтують динамічними кореляціями між частинками. Однак магнетизм спричиняється великими кулонівськими (обмінними) силами, тому нехтувати просторовими й спіновими кореляціями між електронами не можна. У зонній теорії кожному стану з певною енергією електрона зі спіном $+1/2$ відповідає еквівалентний стан зі спіном $-1/2$. У результаті для основного стану сумарний спін вважається дуже малим, у той час, як у магнітних напівпровідниках спін великий.

У магнітному напівпровіднику є два типи заборонених зон:

- 1) звичайна заборонена зона, що розділяє валентну зону й зону провідності, зумовлена періодичним потенціалом ґратки;
- 2) заборонена зона іншого типу, зумовлена передусім енергією іонізації *d*- або *f*-оболонок.

Для того щоб електрон незаповненої d - або f -оболонки (тобто «магнітний електрон») міг брати участь у процесах перенесення, він має залишити свій власний атом. У такому разі витрачається деяка енергія E_b . Через делокалізацію електрона його енергія знижується на значення E_d . Якщо $E_b > E_d$, то виникає заборонена зона $\Delta E = E_b - E_d$. Для d -електронів енергія E_b може бути досить малою, тому друга заборонена зона фактично зникає. У цьому випадку d -електрони беруть участь у явищах провідності й у твердому тілі виникають металеві властивості. Тому майже всі феромагнетики – це d -метали (Fe, Ni, Co).

У феромагнітних напівпровідниках (EuO, EuS, EuSe, EuTe, деякі шпінелі) обмінна взаємодія між s - і d -електронами приводить до розщеплення зони провідності на дві підзони, що відповідають станам електронів зі спінами $+1/2$ і спіном $-1/2$, тобто з напрямком спінів електронів «по» і «проти» намагніченості. Оскільки у відомих феромагнітних напівпровідниках розщеплення значне $\Delta \gg k_B T$, то за низьких температур $T \ll T_K$ зайняті стани розташовані тільки поблизу дна нижньої зони (зі спіном $+1/2$), тобто електрони цілком поляризовані у напрямку спіну (рис. 2.53).

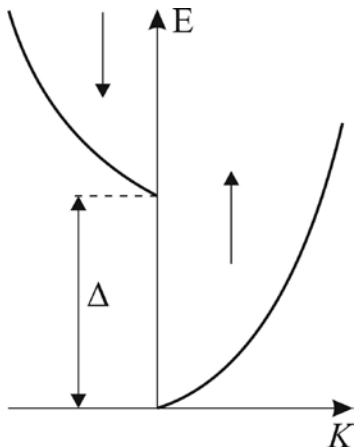


Рис. 2.53. Спінове розщеплення зони провідності у феромагнітному напівпровіднику

Обмінна взаємодія приводить не тільки до зрушення станів електронів, але й до розсіювання електронів на спінових хвилях. Оскільки енергія магнонів $\hbar\omega \ll \Delta$, то у феромагнітних напівпровідниках процеси розсіювання, які супроводжуються перевертанням спіну електрона й переходом його у верхню підзону, заборонені законом збереження енергії. Тому у феромагнітних напівпровідниках визначальну роль в електрон-магнонному розсіюванні відіграють процеси за участю двох магнонів.

Спінкові взаємодії приводять до виникнення в магнітних напівпровідниках декількох різних механізмів перенесення носіїв заряду. Ці механі-

зми характеризуються різними значеннями рухливості електронів і її температурної залежності. По-перше, можливий майже вільний рух носіїв, аналогічний руху електронів у немагнітних напівпровідниках. По-друге, можливий дифузійний механізм руху, за якого носії заряду і пов'язана з ним ділянка поляризації можуть рухатися по ґратці кристала або вільно, або з дуже великою довжиною вільного пробігу. Нарешті третій тип руху носіїв заряду – рух типу перескоку, аналогічний руху електронів у домішковій зоні напівпровідників. Носії заряду рухаються від одного донора до наступного в частково компенсованому кристалі, тому потрібно враховувати статистичний фактор, зумовлений імовірністю перебування носія заряду поблизу відповідного іонізованого донора.

Багато **ферромагнітних напівпровідників** є фотопровідниками. Форма кривої спектральної залежності fotocутливості мало залежить від температури, але її максимум зрушується у разі зміни температури за тим же законом, що і край поглинання. Максимальна чутливість підвищується зі зростанням магнітного поля, причому ефект тим сильніший, чим ближче температура до точки Кюрі.

Антиферромагнітних напівпровідників відомо набагато більше, ніж ферромагнітних, причому їх властивості значно відрізняються. Наприклад, в антиферромагнітних напівпровідниках не відбувається гігантського «червоного зрушення» краю поглинання ΔE_g , як то характерно для ферромагнітних напівпровідників зі зниженням температури, що починається ще до появи спонтанної намагніченості. Це пояснюється тим, що **ферромагнітне упорядкування сприяє підвищенню провідності** (можна вважати, що провідність і ферромагнетизм взаємно підсилюються). У підсумку в ферромагнітних напівпровідниках зрушення краю поглинання в «червоний бік» спектра досягає декількох десятків електрон-вольтів у разі охолодження кристала і переходу через точку Кюрі.

В антиферромагнітних напівпровідниках, навпаки, спостерігається зрушення краю поглинання у бік великих енергій, тобто «синє зрушення»,

але це зрушення невелике. Річ у тім, що *антиферомагнітне впорядкування значно знижує електропровідність*, оскільки зустрічні магнітні поля локалізують електрони провідності ще більшою мірою, ніж неупорядкованість у парамагнітній фазі (вище від точки Неєля). Наприклад, в антиферомагнітному напівпровіднику EuTe (який має енергетичну щільність в електронному спектрі $\Delta E_g = 2,0$ eV) зі зміною температури спостерігається зовсім невелике «синє зрушення» краю поглинання – усього близько 0,03 eV, причому прикладене ззовні магнітне поле зменшує його.

Магнітні напівпровідники різного типу мають різну температурну залежність провідності. Якщо у *феромагнітних* напівпровідниках *n*-типу на температурній залежності провідності в околі точки Кюрі T_K спостерігається мінімум, то в *антиферомагнітних* такого мінімуму в точці фазового переходу Неєля T_N не спостерігається.

У широкозонних антиферомагнітних напівпровідниках носії заряду можна вважати звичайними зонними електронами. Однак зовсім інша ситуація спостерігається, якщо енергетичні зони вузькі. За рахунок електрон-магнетонної взаємодії виникає квазіпружна сила, що прагне повернути електрон до того атома, який він покинув, у результаті чого електрон виконує осциляції навколо «центрального» атома. Електрон має також можливість поступального руху електрона по кристалу. Такий стан носія заряду називають квазіосциляторним, і він відрізняється від поляронного стану (в діелектриках) тим, що ступінь деформації періодичної структури осцилює разом з осциляціями електрона навколо положення рівноваги.

Енергія утворення вільного електрона *мінімальна в разі повного феромагнітного впорядкування* і збільшується через його порушення (феромагнітне впорядкування сприяє підвищеній провідності). Експериментальним свідченням є те, що край власного поглинання феромагнітного напівпровідника з підвищенням температури до точки Кюрі зміщується у бік високих енергій на 0,2–0,5 eV.

Це означає, що ширина забороненої зони феромагнітного напівпро-

відника *збільшується* в неупорядкованій (парамагнітній фазі). Таким чином, електрони провідності прагнуть установити й підтримати феромагнітне впорядкування. Однак через малу концентрацію вільних електронів вони не можуть відчутно вплинути на стан кристала в цілому. Проте електрони можуть *локалізуватися в деяких нанорозмірних ділянках кристала*, де вони створюють настільки **високий ступінь феромагнітного порядку**, що їх енергія унаслідок цього сильно знижується.

Феромагнітний нанокластер, створений електрон-магنونною взаємодією, може містити в собі тисячі магнітних атомів, що спостерігалися експериментально в EuTe і EuSe. Такий комплекс – електрон і навколишня мікроділянка іншої фази – називають **фероном**. За відносно низьких концентрацій вільних носіїв заряду в антиферомагнітних напівпровідниках феромагнітні ділянки мають розміри 1–10 нм.

Феронні стани виникають у **домішкових** магнітних напівпровідниках. У такому разі антиферомагнітний кристал розділяється на окремі ділянки, що мають **як феромагнітне, так і антиферомагнітне упорядкування**, причому в перших ділянках спостерігається надлишок електронів провідності, а в других – їх нестача. У середині антиферомагнітної (низькопровідної) матриці високопровідні ферони можуть формувати періодичну структуру.

Провідність антиферомагнітного напівпровідника з феронами в цілому мала, оскільки велика частина вільних електронів *локалізовані* у феромагнітних кластерах. Однак провідність різко підвищується в зовнішньому магнітному полі, що сприяє феромагнітному упорядкуванню в кристалі і тим самим делокалізує електрони, які без прикладення магнітного поля були замкнені у феромагнітних кластерах.

Розбиття вироджених антиферомагнітних напівпровідників на феромагнітні й антиферомагнітні ділянки експериментально спостерігалося в кристалах EuTe і EuSe. Наявність магнітного поля, що установлює феромагнітне упорядкування в цих кристалах, зумовлює зростання їх провідності на 10 порядків.

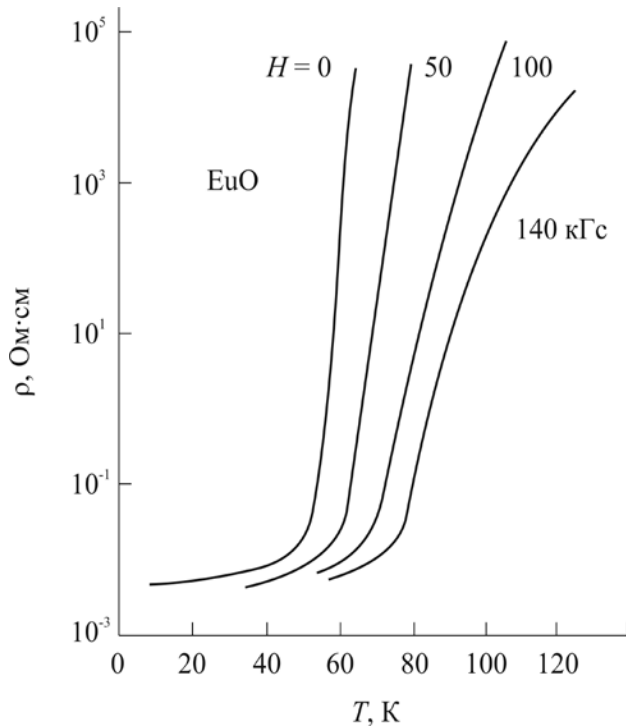


Рис. 2.54. Перехід метал–діелектрик в EuO

Для ілюстрації на рис. 2.54 наведено експериментальні дані про температурний стрибок питомого об’ємного опору кристала EuO за різних магнітних полів. Фазовий перехід метал–діелектрик з високою провідністю (низьким електричним опором) у магнітно-впорядкованій низькотемпературній фазі супроводжує перехід у парамагнітну розупорядковану фазу, яка має високий опір («діелектричну» фазу). Магнітне поле, що підтримує феромагнітне впорядкування, сприяє підвищенню температури цього переходу. Оче-

видно, що магнітне поле в інтервалі температур 50–80 К може у широких межах керувати значенням провідності цього кристала.

Отже, електрони провідності прагнуть установити і підтримувати в кристалі феромагнітне впорядкування, оскільки саме воно забезпечує мінімум енергії електронної підсистеми. Якщо ж концентрація електронів недостатня для установлення феромагнетизму у всьому кристалі, то виграш в енергії можна мати, якщо електрони зосередяться в якій-небудь частині кристала та установлять там феромагнітне впорядкування.

Електрони разом з феромагнітними нанокластерами – феронами – можуть переміщуватись по кристалу, хоча і з малою рухливістю. У цьому сенсі вони нагадують полярони (у полярних діелектриках). За високих температур ферони (як і полярони) руйнуються, але за достатньої глибини потенціальної ями вони можуть існувати навіть і в парамагнітній фазі.

Якщо електрони провідності не призводять до неоднорідних станів виродженого магнітного напівпровідника, вони все ж можуть сильно

впливати на його магнітні властивості. Наприклад, легування може вдвічі підвищити точку Кюрі у феромагнітних напівпровідниках EuS і EuO. Так само за допомогою легування вихідний антиферомагнітний стан у кристалі MnTe можна перетворити у феромагнітний.

Магнітні напівпровідники характеризуються й іншими незвичайними властивостями: у них спостерігається рекордне значення фарадеївського обертання площини поляризації світла, а також ефект гігантського магнітоопору.

2.7. Різні наноструктури

Є група матеріалів із природним наноструктуруванням, що робить їх привабливими для використання в наноелектронних і оптоелектронних приладах. Серед таких матеріалів особливе місце займає пористий кремній. Його добувають з кристалів кремнію зазвичай методом анодування – хімічним обробленням під дією електричного поля (електрохімічне розчинення).

2.7.1. Пористий кремній

У пористому кремнії утворюються кремнієві наноструктури, які складаються з квантових ниток і квантових точок. Просторова мережа нанорозмірних пор у кристалічній матриці зумовлює унікальні фізичні й хімічні властивості пористого кремнію. Пори вдається створити і в інших напівпровідниках (Si, SiGe, GaAs, Ga, In), однак у них не виявлено таких яскравих наноструктурних ефектів, як у пористому кремнії.

Квантові обмеження і поверхневі ефекти в наноструктурах пористого кремнію приводять до того, що цей матеріал, на відміну від монокристалічного кремнію, поводить як *прямозонний напівпровідник*, демонструючи досить інтенсивну фото- й електролюмінесценцію. Ця властивість використовується для створення світловипромінювальних приладів, інтегрованих з монокристалічним кремнієм.

Властивості пористого шару, такі як пористість (частка порожнеч у

шарі), розмір і структура пор, залежать від властивостей кремнію й умов його анодування. Найбільш значущі фактори (тип провідності, питомий опір і кристалографічна орієнтація кремнію) залежать від технології виготовлення пористого кремнію. Оптимальне керування процесом формування пористого шару й відтворюваність характеристик від процесу до процесу потребують ретельного контролю за технологічними факторами.

У монокристалічному кремнії з *n*-типом провідності канали пор зазвичай мають упорядковану деревоподібну структуру, що *проростає від поверхні в об'єм* (рис. 2.55). Для пористих шарів монокристалічного кремнію *p*-типу характерним є інший тип структури пористого шару,

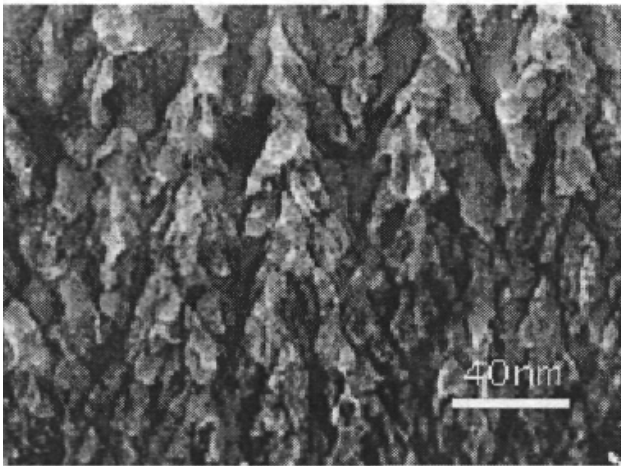


Рис. 2.55. Типова морфологія шарів пористого кремнію: монокристал кремнію, анодований у водному розчині плавикової кислоти

що характеризується *хаотичним розміщенням перетинних пор*.

У сильнолегованому кремнії обох типів провідності пори являють собою канали діаметром 10 нм, що напрямлені перпендикулярно до поверхні. У них пористість може досягати 60 %. У слабколегованому кремнії ситуація інша. Пористий шар, сформований у *p*-кремнії й у *n*-кремнії *під час підсвічування*, складається з мережі хаотично розташованих пор діаметром 2–4 нм. Досяжна пористість у цьому разі вища. Пори в *n*-кремнії, анодованому *в темряві*, виглядають як паралельно розміщені циліндри. Пористість таких шарів, як правило, нижча за 10 %.

У проміжках між порами кремній зберігає свою вихідну кристалічну структуру. Різні наноструктури створюються порами та їх перетинаннями у вигляді нанокристалічних кластерів і ниток. По товщині пористого шару вони розподілені хаотично, хоча їх інтегральна концентрація і розподіл за розмірами визначаються властивостями вихідного кремнію й умовами

анодного оброблення. Виокремити які-небудь наноструктури з пористого шару неможливо: усі вони діють в ансамблі. Тому практичне застосування пористого кремнію обмежено оптичними й оптоелектронними приладами, принцип дії яких ґрунтується на статистичному поведженні ансамблів квантоворозмірних частинок монокристалічного кремнію.

2.7.2. Гетероструктури для фотолітографії

Нанотехнології дозволяють створювати багатошарові нанорозмірні структури не тільки з напівпровідників (див. підрозд. 1.5), але й з різних матеріалів (металів, діелектриків, надпровідників). Наприклад, в ультрафіолетовій і рентгенівській оптиці застосовуються спеціальні дзеркала з багатошаровими покриттями з тонких шарів різних елементів, що чергуються як з великою, так і з малою щільністю. Шари мають бути гладкими на атомарному рівні, причому їх товщина становить приблизно один нанометр.

Для удосконалення мікро- й наноелектронних приладів інтенсивно ведуться роботи із застосуванням у літографії жорсткого ультрафіолетового випромінювання, довжина хвилі якого близько 13,5 нм, що приблизно у 18 разів коротша від довжини хвилі м'якого ультрафіолету (248 нм), використовуваного в сучасній літографії. Перехід до літографії більш високої роздільної здатності потребує зменшення довжини хвилі до розмірів декількох десятків атомів.

Застосування жорсткої ультрафіолетової літографії уможлиблює розрізнення ліній шириною до 30 нм і формування елементів структури розміром меншим за 45 нм. Оскільки ультрафіолетове випромінювання сильно поглинається склом, то ультрафіолетова технологія застосовує системи зі спеціальних опуклих *дзеркал*, які зменшують і фокусують зображення, отримане після застосування маски. Кожне таке дзеркало являє собою наногетероструктуру і містить 80 окремих металевих шарів товщиною приблизно 12 атомів, завдяки чому воно не поглинає, а віддзеркалює тверде ультрафіолетове випромінювання (рис. 2.56).

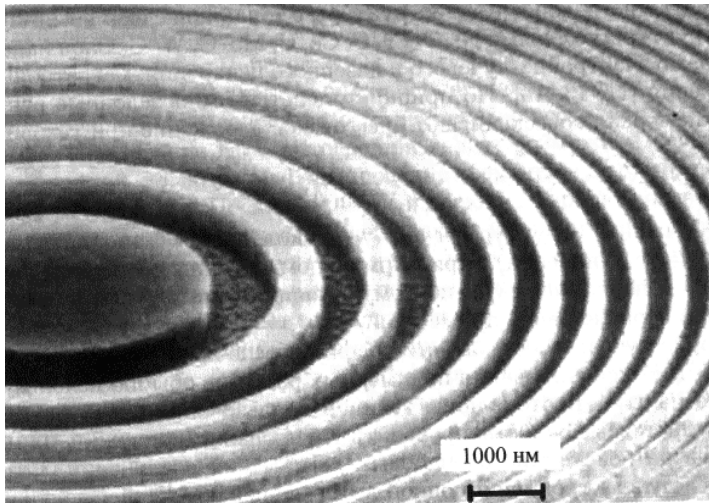


Рис. 2.56. Лінза, яка фокусує рентгенівське випромінювання (отримана методом електронно-променевої літографії на монокристалічному кремнії)

рентгенівського випромінювання. Можливість виготовлення багатошарових рентгенівських дзеркал відкриває перспективу їх застосування в такій галузі нанотехнології, як рентгенівська літографія. Дзеркала виготовляють із шарів різних хімічних елементів. Вивчено структури із шарами Ni–C, Cr–C, Mo–C, W–C. Шари наносять методами електронно-променевого, лазерного або магнетронного випарювання.

Рентгенівські літографічні установки є різновидом оптичних установок експонування. Вони розроблені для використання м'якого рентгенівського випромінювання в діапазоні довжин хвиль 0,5–4,0 нм. Пучок рентгенівських променів пропускається через шаблон і експонує шар резисту. Рентгенолітографія, як і оптична літографія, реалізується одночасним експонуванням великої кількості деталей рисунка, але більш **короткохвильове** рентгенівське випромінювання дозволяє створювати зображення з тоншими деталями (з більш високою роздільною здатністю). Оскільки в рентгенівському діапазоні всі матеріали прозорі, то оптичними елементами рентгенівських літографічних установок є дзеркала (рефлектори, які відбивають промені). Саме ці дзеркала і виготовляються на основі наногетероструктур. Багатошарові наногетероструктури виготовляються з речовин з великим і малим поглинанням. Нині методами молекулярної епітаксії можна створювати багатошарові наноструктури з товщиною шарів близько 1 нм.

Очікується, що застосування жорсткої ультрафіолетової літографії дозволить створити мікропроцесори, що працюють у 30 разів швидше, ніж сучасні процесори.

Подальше зменшення розмірів мікро- і нанoeлектронних елементів потребує переходу на частоти

Рентгенівські дзеркала з багатошаровим покриттям уже застосовують в астрономії – у рентгенівських телескопах. Вони дозволяють відбивати й фокусувати рентгенівську енергію до 35 кеВ, підсилювати дуже слабкі сигнали віддалених джерел. Для рентгенівських телескопів зазвичай застосовують багатошарові наноструктури нікель–вуглець з періодом близько 4 нм. Відбиття рентгенівських хвиль такими дзеркалами можливе завдяки співмірності товщини шарів дзеркала з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання. Звичайні дзеркала не можуть відбивати рентгенівські промені та пропускають їх.

2.7.3. Гетероструктури феромагнетик–надпровідник

Поєднання шарів феромагнетика (F) і надпровідника (S) становить великий інтерес для кріоелектроніки – електроніки низьких температур, оскільки надпровідність можлива лише за низьких температур.

У загальному випадку надпровідність і феромагнетизм є антагоністичними явищами. Цей антагонізм виявляється відносно магнітного поля: надпровідник прагне виштовхнути магнітне поле (ефект Мейснера), а феромагнетик, навпаки, концентрує силові лінії поля у своєму об'ємі (ефект магнітної індукції). З погляду мікроскопічної теорії антагонізм зводиться до такого: у надпровіднику притягання між електронами створює куперовські пари, а обмінна взаємодія у феромагнетик прагне вибудувати електронні спіни паралельно, руйнуючи ці пари. З цієї причини співіснування надпровідного й феромагнітного впорядкування в *однорідній системі* мало ймовірно.

Однак таке співіснування можна реалізувати у штучних багатошарових системах, що складаються послідовно з феромагнітних і надпровідних прошарків (рис. 2.57). У гетероструктурах F/S надпровідні й феромагнітні ділянки просторово розділені, але вони впливають одна на одну через межу поділу між шарами. Для створення феромагнітних прошарків F зазвичай використовують феромагнітні метали Fe, Co, Gd, Ni, у яких температура Кюрі T_K значно вища, ніж температура надпровідного переходу T_S металів-надпровідників (Nb, Pb, V), які утворюють

шар S . Експериментальна реалізація таких гетероструктур можлива методом керованого напилення. Іншими методами виготовлення надграток типу F/S є молекулярно-променева епітаксія, електронно-променево напилення, магнетронне розпилення на постійному струмі.

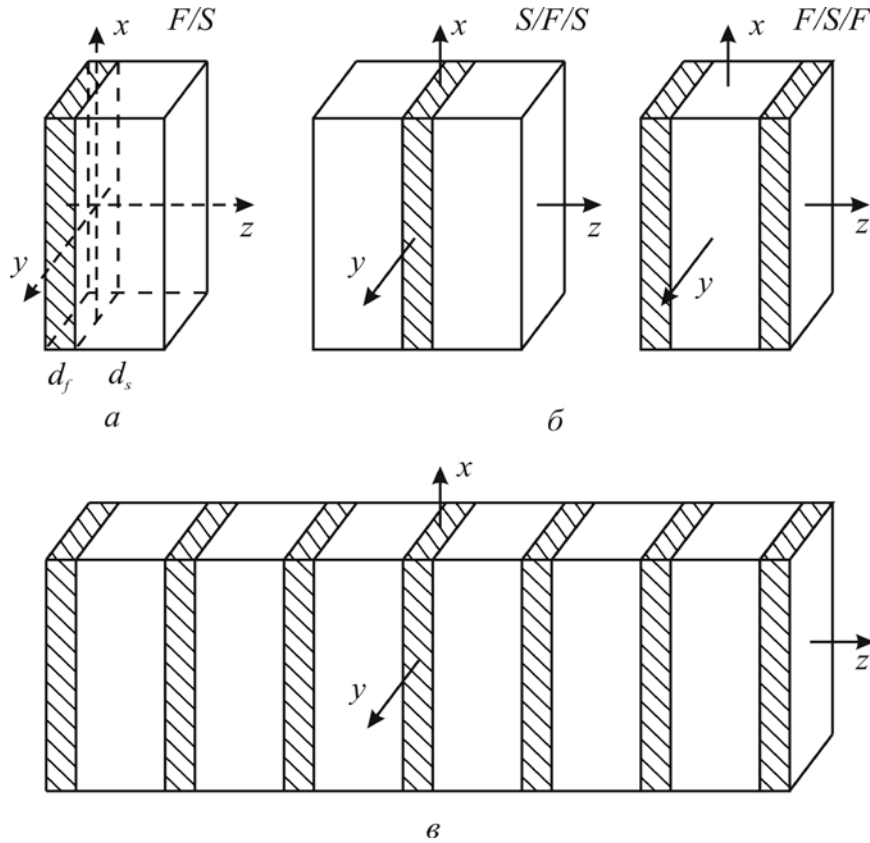


Рис. 2.57. Багатошарві гетероструктури ферромагнетик–надпровідник (F/S):
 а – бiнарні шари; б – потрійні шари; в – надгратки

Гетероструктури типу F/S із шарами атомної товщини можуть використовуватися в електроніці наступного покоління як логічні елементи і перемикачі надпровідного струму, причому надпровідністю можна керувати за допомогою слабкого зовнішнього магнітного поля. Необхідно відзначити, що властивості багатошарових систем F/S , включаючи температуру переходу в надпровідний стан, залежать від товщини ферромагнітного й надпровідного шарів. Товщина ферромагнітного шару зазвичай менша за 1 нм, товщина надпровідного шару становить від 10 до 40–50 нм. Цікаво, що у гетероструктурах F/S температура переходу у надпровідний стан T_S зі збільшенням товщини шару F може не тільки монотонно зменшуватися, але й осцилювати.

Контрольні запитання

1. Опишіть визначальні особливості металів.
2. Які бувають метали за розмірністю їх структури?
3. Наведіть приклади аморфних і наноструктурних сплавів.
4. Опишіть наноструктуровані квазікристали.
5. Наведіть класифікацію вуглецевих структур.
6. Наведіть особливості структури і властивості фулеренів.
7. Що таке карбін і графен?
8. Що таке фулерити і фулериди?
9. Опишіть структуру й властивості нанотрубок.
10. Наведіть класифікацію сучасних напівпровідників.
11. Що таке аморфні й органічні напівпровідники?
12. Назвіть методи створення й легування напівпровідників.
13. Назвіть основні технічні засоби нанотехнології.
14. Які особливості нанолітографії?
15. Чим вирізняється рентгенівська літографія?
16. Де застосовується проекційна електронно-променева літографія?
17. Що таке нанодрук?
18. Назвіть основні особливості молекулярно-променевої літографії.
19. Які ви знаєте зондові методи дослідження наноструктур?
20. Розкрийте принцип дії сканувального тунельного мікроскопа.
21. Розкрийте принцип дії атомного силового мікроскопа.
22. Як реалізувати самоорганізацію структур у нанотехнологіях?
23. Опишіть напівпровідникові гетеропереходи.
24. Що таке магнітом'які наноматеріали?
25. Опишіть особливості магнітотвердих наноматеріалів.
26. Як застосовуються наномагнітні плівки у пристроях пам'яті?
27. Чим розрізняються гігантський і колосальний магнітоопори?
28. Що таке тунельний магнітоопір?
29. Чим розрізняються магнітні напівпровідники і діелектрики?

3. ЕЛЕМЕНТИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Еволюція приладів твердотільної електроніки визначається багатьма факторами, найважливішими з яких виявляються вимоги до постійного зростання ємності пам'яті й швидкості передавання інформації. Такі вимоги задовольняють прилади з підвищеною швидкодією і зменшеними розмірами. Зменшення розмірів елементів мікросхем за останні 30 років підлягає емпіричному закону Мура, який стверджує, що розміри елементів скорочуються дворазово кожні 18 місяців. Наприклад, на цей час настає період переходу характерних розмірів елементів твердотільної електроніки до десятків і навіть одиниць нанометрів, тобто до розмірів, порівнянних з розмірами молекул і атомів. Структури з такими розмірами називають мезоскопічними або наноструктурами. У структурах понад 100 нм перенесення носіїв зарядів можна розглядати в межах класичної теорії перенесення. Але в наноструктурах, сумірних з довжиною хвилі де Бройля вільного електрона, чітко виявляються хвильові властивості електронів, унаслідок чого їх поведінка починає сильно залежати від конкретної геометрії структури.

Розміри будь-якої структури можуть бути обмежені в одному, двох чи трьох напрямках. Якщо структура обмежена до розмірів довжини хвилі де Бройля в одному напрямку, а в двох інших напрямках розміри залишаються довільними, то таку структуру називають квантовим шаром (квантовою ямою) або $2D$ структурою. Якщо розміри структури обмежені до довжини хвилі де Бройля у двох напрямках, а в одному залишаються довільними, то структуру називають квантовою ниткою (квантовим дротом), або $1D$ структурою. Якщо розміри структури обмежені дебройлівською довжиною хвилі у трьох напрямках, то таку структуру називають квантовою точкою, або $0D$ структурою.

Прикладами наноструктур є поверхні, межі поділу різних шарів, тонкі плівки, тонкі волокна, різноманітні нановкраплення в кристаліч

ній ґратці. До наноструктур належать також нанотрубки, фулерени, надґратки, межі гетеропереходів. Дослідження фізичних явищ у нанорозмірних структурах дозволили створити на їх основі низку нових швидкодійних приладів твердотільної електроніки.

3.1. Біполярні транзистори на гетеропереходах

У транзисторах з гомопереходами для підвищення коефіцієнта підсилення α треба підвищувати коефіцієнт інжекції γ . З цього випливає, що ступінь легування емітера має бути значно вищим, ніж бази. Але в такому разі необхідно враховувати, що дуже високий ступінь легування напівпровідника зменшує його ширину забороненої зони. Наприклад, за концентрації домішок 10^{20} см^{-3} ширина забороненої зони кремнію зменшується на 14 %, що зумовлює зменшення коефіцієнта інжекції γ .

Істотно підвищити коефіцієнт інжекції без підвищення ступеня легування можна в транзисторах з використанням гетеропереходів. Найбільшого поширення для утворення гетеропереходів набули напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$. Комбінуючи елементи III і V груп таблиці Менделєєва, можна створювати сполуки, подібні до германію і кремнію, тобто з такою ж кількістю валентних електронів (чотири) на один атом.

Властивості й зонна структура таких сполук, як GaAs, ZnP, ZnAs, ZnSe, AlAs, аналогічні класичним напівпровідникам – кремнію і германію. Але вони являють собою матеріали з різною шириною забороненої зони, різними параметрами кристалічної ґратки, різною діелектричною проникністю та іншими властивостями, важливими для використання у тих чи інших приладах. Більше того, у деяких сполуках, наприклад, $Al_xGa_{1-x}As$, можна змінювати властивості неперервно, змінюючи x від 0 до 1.

Натепер найбільш вивченою гетероструктурою є гетероперехід, який утворюється у разі сполучення $Al_xGa_{1-x}As$ (n -типу) із слабколегованим GaAs p -типу: площинну модель показано на рис. 3.1. Таку структуру називають гетеропереходом із селективним або модульованим легуванням.

Енергетичну діаграму гетеротранзистора показано на рис. 3.2. Емітером транзистора є широкозонний напівпровідник $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ n -типу, а базою і колектором – вузькозонний GaAs p -типу і GaAs n -типу відповідно. Біполярні транзистори на гетероструктурах в іноземній літературі називають *HBT*-транзисторами.

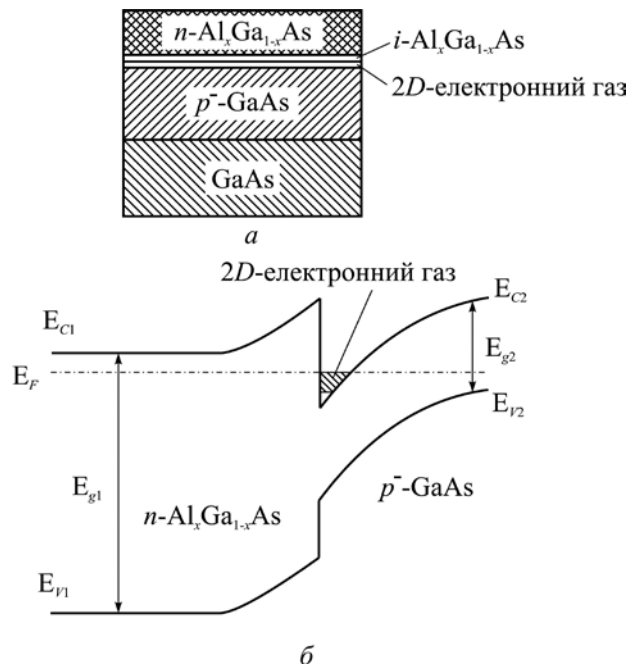


Рис. 3.1. Принципова схема і рівні енергетичного стану електронів для гетеропереходу $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$

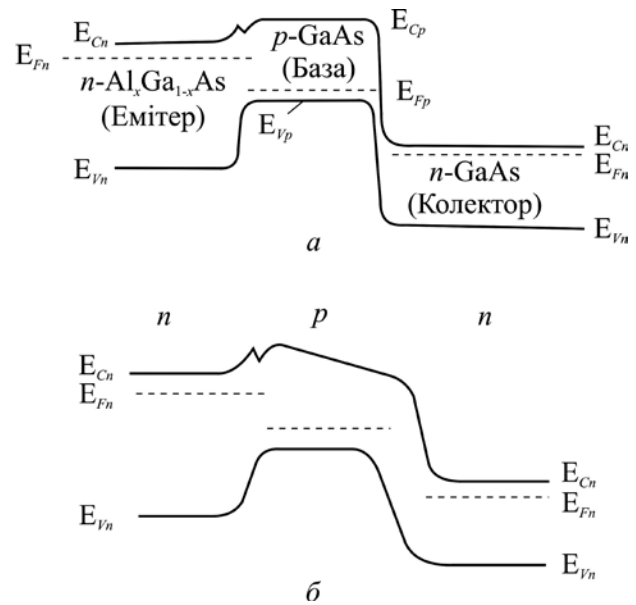


Рис. 3.2. Зонна діаграма транзистора з емітерним гетеропереходом (а) й варизонною базою (б) для активного нормального режиму

Висота потенціального бар'єра емітерного гетеропереходу для дірок на ΔE_V більша за висоту бар'єра для електронів. Відомо, що інжекційний струм експоненціально залежить від висоти потенціального бар'єра. Тому навіть за однакової концентрації домішок в емітері й базі інжекційний струм дірок буде в $\exp \frac{\Delta E_V}{kT}$ разів менший від електронного струму. Тобто коефіцієнт інжекції гетеропереходу буде значно вищим, ніж гомопереходу й коефіцієнт інжекції:

$$\gamma = 1 - \frac{\sigma_{0Б}}{\sigma_{0Е}} e^{\frac{\Delta E_V}{kT}}.$$

Крім високого коефіцієнта інжекції i , як наслідок, високого коефіцієнта підсилення за струмом, гетероперехідні транзистори мають чимало інших переваг порівняно зі звичайними біполярними транзисторами.

На властивості транзистора істотно впливають процеси, які відбуваються в базі. До бази біполярного транзистора ставляться суперечні вимоги: з одного боку, для мінімізації часу прольоту електронів від емітера до колектора база повинна бути якомога тоншою, а з другого – достатньо товстою, щоб мати малий опір між базовим контактом і колектором. Розв'язати цю суперечність у транзисторах з гомопереходами неможливо, оскільки зменшення товщини бази збільшує її опір. Спроба зменшити опір бази шляхом сильного легування неодмінно призведе до зниження коефіцієнта інжекції i і коефіцієнта підсилення за струмом.

У гетеротранзисторах база може бути легована навіть сильніше за емітер, тому опір бази і бар'єрна ємність переходу завдяки слабкому легуванню емітера істотно знижуються. Одночасне зменшення опору бази і ємності переходу емітер–база дуже важливе для підвищення надвисокочастотних характеристик гетеробіполярних транзисторів.

Іншою важливою особливістю гетеротранзистора є можливість утворення бази змінного складу (варізонної бази), ширина забороненої зони якої поступово зменшується від емітера до колектора (рис. 3.2, б). У такій базі утворюється внутрішнє електричне поле, яке прискорює рух електронів і додатково підвищує швидкість транзистора. Прискорення прольоту бази за рахунок внутрішнього поля зменшує рекомбінаційні втрати струму емітер–колектор і таким чином підвищує коефіцієнт підсилення транзистора за струмом.

У гетеротранзисторах для утворення області колектора може використовуватися широкозонний напівпровідник, який з вузькозонною базою також утворює гетероперехід. Такі структури називають подвійними гетероперехідними транзисторами (ПГБТ), а в іноземній літературі – *DHBT*. Колекторний гетероперехід має певні переваги порівняно з

гомопереходом. Значення зворотного струму колектора, зумовленого неосновними носіями заряду, у випадку широкозонного колектора буде меншим, ніж у випадку гомопереходу. Крім того, у такому переході виключається зворотна інжекція дірок з бази в колектор завдяки високому бар'єру для дірок. Наявність енергетичного «піка» в різкому емітерному переході трохи зменшує коефіцієнт інжекції транзистора, тому у практичних структурах емітерний перехід виконують плавним.

Сучасні гетеротранзистори мають коефіцієнт підсилення за струмом у схемі із загальним емітером до 1000 одиниць і робочу частоту до 100 ГГц.

Перспективними матеріалами для створення гетеротранзисторів є сплави на основі SiGe, у яких можна сформувати гетеропереходи, оскільки ширина забороненої зони кремнію становить 1,12 еВ, а германію – 0,67 еВ.

3.2. Польові гетеротранзистори

У польовому транзисторі струм змінюється під впливом електричного поля, прикладеного перпендикулярно до напрямку струму, створеному вхідним сигналом. Підвищення швидкодії польових МДН транзисторів потребує одночасно великої електропровідності каналу й великої рухливості носіїв у каналі. Але підвищення ступеня легування напівпровідника приводить до зниження рухливості носіїв заряду внаслідок розсіювання на іонізованих домішках. Оскільки рухливість визначає час прольоту каналу τ і крутість транзистора S , то вимоги підвищення рухливості за одночасного збільшення легування є суперечними.

Подолати цю суперечність стало можливим у гетероструктурних польових транзисторах на основі $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$. В іноземній літературі такі транзистори називають по-різному: транзистори з модульованим легуванням (*MODFET*), транзистори з великою рухливістю (*HEMT*), транзистори із селективним легуванням (*SDHT*), транзистори з двовимірним електронним газом (*TEGFET*). Надалі називатимемо такі транзистори польовими транзисторами на гетероструктурах із селективним легуванням

(ПТГСЛ). Ці транзистори є наочним прикладом приладів, у яких високі технологічні характеристики, і передусім висока швидкодія, досягаються за рахунок квантових ефектів електронів у нанометрових потенціальних ямах, розміри яких менші ніж довжина хвилі де Бройля.

Структуру ПТГСЛ показано на рис. 3.3, а. Транзистор являє собою шар слабколегованого GaAs *p*-типу на напівізолювальній підкладці, зверху якого нанесено шар сильнолегованого AlGaAs *n*-типу. Між широкозонним AlGaAs і вузькозонним GaAs утворюється гетероперехід. За цих умов електрони із сильнолегованого AlGaAs переходять у напівпровідник GaAs, у результаті чого виникає внутрішнє електричне поле, напрямлене від позитивних незкомпенсованих іонів донорів в AlGaAs у бік GaAs.

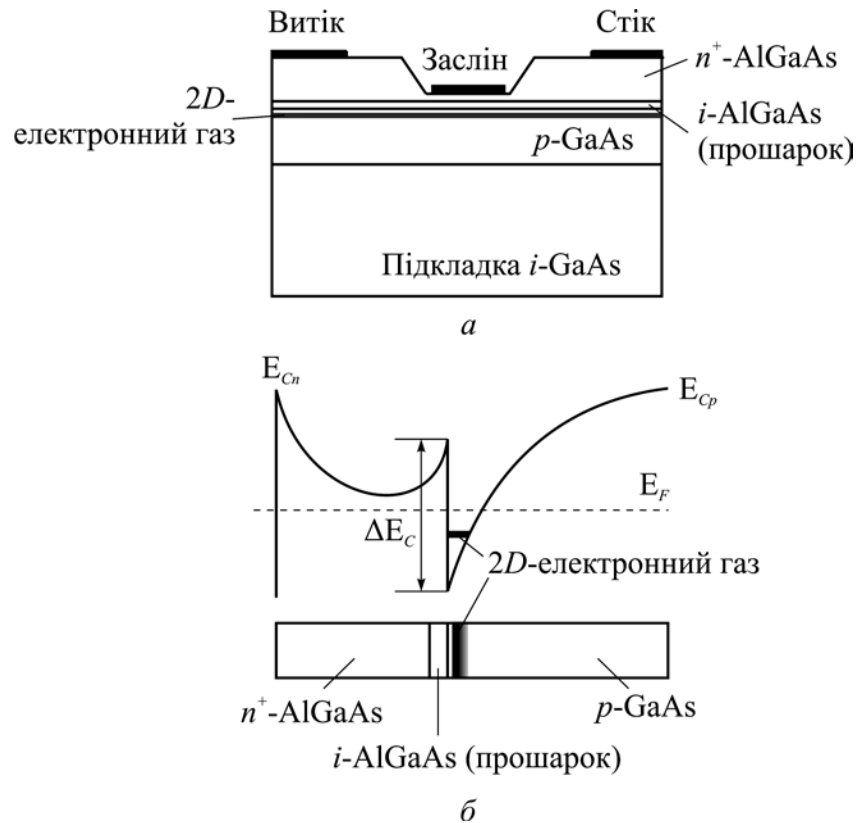


Рис. 3.3. Структура польового транзистора із селективним легуванням (а) і відповідна зонна діаграма (б)

Це поле приводить до скривлення енергетичних рівнів і розриву дна зони провідності на значення ΔE_C (рис. 3.3, б). Електрони, які перейшли в шар GaAs, опиняються в потенціальній ямі й утворюють провідний канал.

Ширина потенціальної ями становить декілька нанометрів, тому рух електронів у каналі має двовимірний характер, вільний вздовж каналу й обмежений поперек каналу. Оскільки ширина потенціальної ями порівнянна з довжиною хвилі де Бройля, енергетичний спектр електронів в ямі квантується, і тому рух електронів поперек ями не можна розглядати як рух класичної частинки. Електронний газ у такому вузькому каналі називають двовимірним, або $2D$ -газом. Основною особливістю гетероструктури із селективним легуванням є те, що двовимірний електронний газ міститься у майже власному напівпровіднику GaAs і просторово віддалений від іонізованих донорів у шарі AlGaAs. Тому електрони, рухаючись вздовж каналу, не розсіюються на домішках, і їх рухливість значно перевищує рухливість електронів у каналі звичайного МДН-транзистора.

Важливу роль у розсіюванні електронів у каналі відіграє розсіювання на далекодійному кулонівському потенціалі іонізованих домішок у широкозонному напівпровіднику AlGaAs. Для ослаблення цього розсіювання в структурі гетеропереходу утворюють тонкий нелегований шар AlGaAs (спейсер) між сильнолегованим широкозонним напівпровідником і нелегованим напівпровідником (рис. 3.3). Рухливість електронів у $2D$ каналі в слабких електричних полях зростає лінійно зі збільшенням товщини спейсера. Але наявність спейсера збільшує збіднений шар за слону транзистора, що знижує крутість характеристики S . Експериментально встановлено, що оптимальною є товщина спейсера 2–3 нм.

Для поліпшення контакту з каналом і зменшення опору між стоком і витокм ланки напівпровідника під стоком і витокм сильнолеговані.

До характеристик легованого шару AlGaAs ставляться певні вимоги. По-перше, товщина шару має бути якомога меншою, що забезпечує високе значення крутизни транзистора. По-друге, цей шар постачає електрони до каналу і тому повинен бути сильнолегованим і мати високий потенціальний бар'єр гетеропереходу для зменшення зворотного струму. Але в разі концентрації донорів більш за 10^{18} см^{-3} починає зростати

струм витікання через бар'єр Шотткі, який створюється на контактні металу заслона й напівпровідника. Максимальна висота бар'єра гетеропереходу досягається тоді, коли в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ значення x дорівнює 0,3.

Швидкодія транзистора характеризується граничною частотою

$$f_{\text{гр}} = \frac{S}{2\pi(C_3 + C_{\text{н}})},$$

де S – крутість транзистора; C_3 – ємність заслону; $C_{\text{н}}$ – ємність навантаження, включаючи паразитні ємності.

Крутість транзистора визначається як

$$S = \frac{dI_{\text{C}}}{dU_3}.$$

Струм стоку пропорційний поверхневій густині заряду електронів n_s :

$$I_{\text{C}} = qn_s v_{\text{др}} W, \quad (3.1)$$

де $v_{\text{др}}$ – дрейфова швидкість електронів у каналі; W – товщина каналу.

Поверхнева густина електронів n_s пов'язана з ємністю заслону транзистора і напругою на заслоні співвідношенням

$$n_s = \frac{C_3(U_3 + U_{3\text{пор}})}{ql_{\text{к}}W},$$

де $l_{\text{к}}$ – довжина каналу.

Підставляючи n_s у формулу (3.1) і диференціюючи I_{C} за напругою на заслоні, дістаємо:

$$S = \frac{C_3 v_{\text{др}}}{l_{\text{к}}}. \quad (3.2)$$

З урахуванням рівняння (3.2) граничну частоту можна записати у вигляді

$$f_{\text{гр}} = \frac{1}{2\pi t_{\text{прл}}} \frac{1}{1 + \frac{C_{\text{н}}}{C_3}}, \quad (3.3)$$

де $t_{\text{прл}} = \frac{l_{\text{к}}}{v_{\text{др}}}$ – час пролітання електронів у каналі. Формули (3.2) і (3.3) свідчать

про те, що гранична частота і крутість транзистора пропорційні швидкості електронів у каналі та ємності заслону. Збільшення ємності C_3 веде до збільшення $f_{гр}$. Тому бажано, щоб легований шар AlGaAs був якомога тоншим.

Для зменшення товщини легованого шару AlGaAs є й інша причина. Через цей шар між стоком і витокком паралельно каналу може проходити струм витікання, що безумовно зменшує крутість транзистора. У рівноважному стані в шарі AlGaAs утворюються дві ділянки просторового заряду: одна зумовлена дифузією електронів у канал, а друга пов'язана з бар'єром Шотткі на межі з металевим електродом заслону. Товщина шару повинна бути такою, щоб обидві ділянки збіднення торкались одна одної. У такому разі весь шар буде збідненим, а його опір великим і дорівнюватиме опору власного AlGaAs. Тому струм витікання через цей шар буде мінімальним.

Транзистори можуть бути у нормальному стані відкритими й закритими. У нормально закритих транзисторах товщина легованого шару AlGaAs становить 50–60 нм і ділянка збіднення контакту Шотткі не поширюється на гетероперехід. У разі подання від'ємної напруги на заслін ділянка збіднення переходу Шотткі поширюється й захоплює ділянку збіднення гетеропереходу, внаслідок чого канал збіднюється електронами і його провідність зменшується.

У нормально закритому транзисторі товщина шару AlGaAs становить 30–40 нм і ділянка просторового заряду досягає каналу й закриває його. Щоб відкрити транзистор, треба подати додатну напругу на заслін.

Вольт-амперні характеристики ПТГСЛ аналогічні до характеристик МДН-транзисторів. Натепер ПТГСЛ використовуються як надвисокочастотні (частота понад 100 ГГц) мал шумливі (коефіцієнт шуму менший за 2 дБ) транзистори.

Польові транзистори на гетероструктурах із селективним легуванням, у яких перехід Шотткі утворюється між металом і легованим шаром AlGaAs, називають транзисторами з нормальною, або прямою структурою. Істотним недоліком таких транзисторів є мала пробивна напруга,

зумовлена сильним легуванням шару AlGaAs. Більш високу напругу пробою мають ПТГСЛ з оберненою структурою, у яких бар'єр Шотткі утворюється між металом і слабколегованим шаром GaAs (рис. 3.4). Напруга пробою у таких транзисторах більша за 10 В.

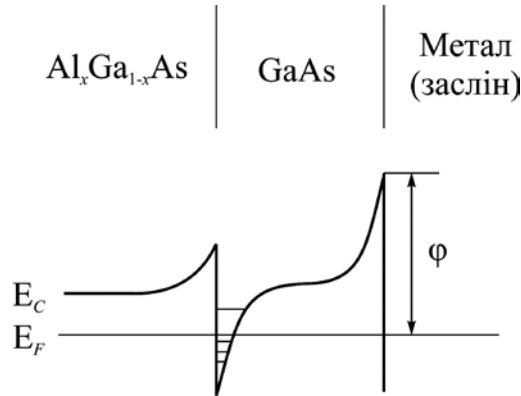


Рис. 3.4. Принципова структура й зонна діаграма для зони провідності польового транзистора з оберненою гетероструктурою

3.3. Транзистори на гарячих електронах

У рівноважному стані вільні електрони у напівпровіднику мають однакову температуру з кристалічною ґраткою, яка для тривимірної системи визначається формулою $E_k = 3/2k_B T$, де E_k – кінетична енергія електронів. Але в деяких випадках температура електронів може бути набагато більшою від рівноважної. Такі електрони називають гарячими. Розігріти електрони, тобто збільшити їх кінетичну енергію, можна різними способами, наприклад, прискорювальним електричним полем, оптичним збудженням, інжекцією через гетероперехід.

Залежно від способу розігрівання електронів транзистори на гарячих електронах можна розділити на два типи: транзистори з балістичною інжекцією електронів через гетероперехід і транзистори з перенесенням розігрітого електронного газу у просторі.

У транзисторах з балістичною інжекцією гарячих електронів інжекттованим з емітера в базу електронам надається велика початкова швидкість, завдяки якій вони пролітають базу за інерцією (балістично).

У транзисторах з перенесенням гарячого електронного газу у просторі використовується емісія гарячих електронів через потенціальний бар'єр подібно емісії електронів із гарячого катода у вакуумному діоді.

Балістичні транзистори. Транзистори з балістичною інжекцією електронів БЕТ (*BET – Ballistik Electron Transistor*) створюються на основі ізотипних гетероструктур, тобто такі транзистори є уніполярними.

Балістичний транзистор на гарячих електронах показано на рис. 3.5. Ця структура, як і структура біполярного транзистора, має емітер, базу і колектор. Базою транзистора є шар слабколегованого вузькозонного напівпровідника n -GaAs товщиною близько 100 нм, а емітером і колектором є шари сильнолегованого n^+ -GaAs. Потенціальні бар'єри утворюються широкозонним напівпровідником AlGaAs n -типу. Товщина шару AlGaAs між емітером і базою дорівнює 5 нм, а шар між колектором і базою – 30 нм.

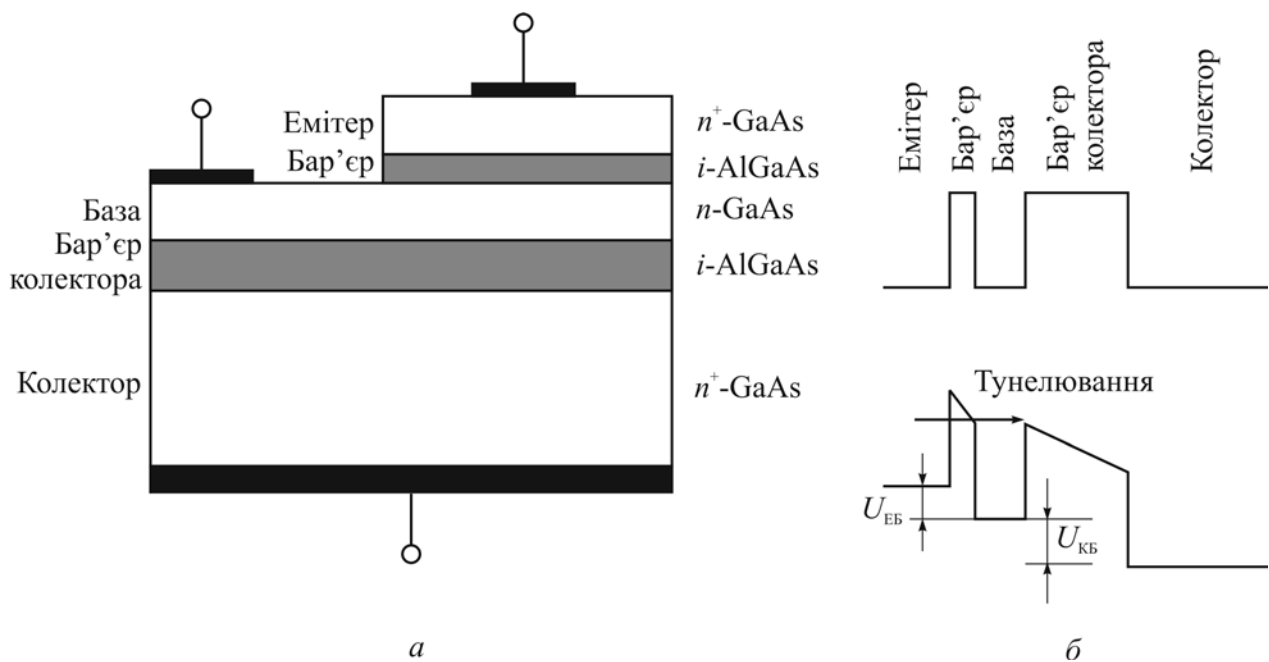


Рис. 3.5. Структура та енергетична діаграма балістичного транзистора на гарячих електронах

Гетеропереходи між широкозонним AlGaAs і вузькозонним GaAs дозволяють генерувати гарячі електрони, які під час переходу від напівпровідника з широкою зоною до напівпровідника з вузькою зоною набувають значної кінетичної енергії внаслідок розриву енергії дна зони

провідності на величину ΔE_C . У системах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ залежно від x значення ΔE_C може змінюватись від 0,2 до 0,3 еВ, що на порядок більше від значення $k_B T = 0,026$ еВ за температури 300 К і відповідає швидкості електронів близько 10^8 см/с.

Принцип роботи транзистора полягає у регулюванні струму електронів між емітером і колектором за допомогою напруги між емітером і базою. З поданням додатної напруги на колектор починається інжекція гарячих електронів з емітера шляхом тунелювання через тонкий шар AlGaAs (рис. 3.5). Значення цього струму залежить від напруги U_{EB} , тобто струм колектора буде модулюватись напругою між базою і емітером.

Початкова швидкість гарячих електронів визначається висотою емітерного потенціального бар'єра й напругою U_{EB} і становить $5 \cdot 10^8$ см/с, що значно перевищує швидкість руху носіїв у будь-якому іншому транзисторі. Електрони, інжектвані емітером, з високою швидкістю долають базу за інерцією (балістично) на відміну від біполярних транзисторів, де носії рухаються через базу завдяки дифузії або дрейфу. Завдяки високій швидкості електронів, прискорених електричним полем переходу, вони рухаються майже перпендикулярно до площини колектора, тобто найкоротшим шляхом від емітера до колектора. Кут відхилення руху електронів від перпендикуляра не перевищує 10° . Оскільки товщина бази менша за довжину вільного пробігу електронів, вони не розсіюються в базі й майже всі досягають колектора, тому коефіцієнт підсилення за струмом дуже близький до одиниці.

В уніполярному транзисторі на гарячих електронах усі елементи мають однаковий тип провідності, тому до бази інжектуються нерівноважні основні носії заряду. Ці обставини сприяють підвищенню швидкодії транзистора за рахунок відсутності дифузійних ємностей емітера й колектора, які зв'язані з неосновними носіями.

Час пролітання через базу визначається початковою швидкістю електронів v_e і у випадку пролітання без зіткнення $t = W_B / v_e$. Легко під-

рахувати, що час пролітання через базу в балістичних транзисторах становить частки пікосекунди.

Реально швидкодія балістичного транзистора обмежується позовжнім опором бази вздовж площини емітера й колектора. Зі зменшенням товщини бази цей опір зростає і збільшується час зарядження емітерної і колекторної ємностей ($R_B C$). Для зменшення опору бази треба підвищувати ступінь її легування. Але в умовах сильного легування бази балістичне пролітання має специфіку, пов'язану із взаємодією інжектованих гарячих електронів з численними «холодними» електронами, що зменшує довжину вільного пробігу. Крім того, з підвищенням рівня легування може відбуватися дифузія домішок у сусідні шари, що призводить до зміни їх хімічного складу.

Для подолання таких перешкод було запропоновано замінити напівпровідниковий матеріал бази на матеріал, подібний до металу, який має велику питому провідність і не «забруднює» структуру. Для зменшення де-

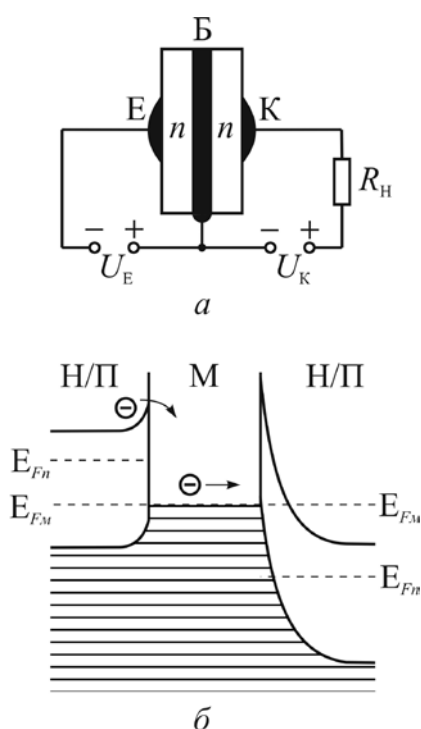


Рис. 3.6. Структура (а) і енергетична діаграма (б) транзистора з металевією базою

фектів на межі метал–напівпровідник характеристики ґраток обох матеріалів повинні бути дуже близькими. Прикладом матеріалу бази може бути дисиліцид кобальту $CoSi_2$, провідність якого близька до провідності металів і який хімічно сумісний з кремнієвою технологією. Такі транзистори отримали назву транзисторів з металевією базою (МБТ) (рис. 3.6).

Транзистор з металевією базою утворений гетероструктурією $Si-CoSi_2-Si$. Шар $CoSi_2$ є базою, а шари Si – емітером і колектором. На межах $Si-CoSi_2$ утворюються випрямні переходи Шотткі.

Принцип роботи МБТ подібний до принципу роботи біполярного транзистора. Емітерний перехід зміщено у прямому напрямку й тому до металевієї бази інжектуються електрони. Коли товщина бази

менша за довжину вільного пробігу, більша частина інжектованих електронів балістично досягає колекторного переходу і проходить через нього, в тому числі й шляхом тунелювання. Для більш ефективної роботи МБТ висота колекторного бар'єра повинна бути меншою за висоту емітерного бар'єра, тобто доцільно використовувати структури $n-m-n^+$. У цьому разі «збирання» електронів колектором покращується.

Транзистори з перенесенням заряду у просторі. В основу таких транзисторів покладено структуру з декількох наночарів з різними властивостями, уздовж яких проходить струм. Розглянемо фізичні процеси, які відбуваються у діодній структурі, що складається з тонких шарів слабколегованого n -GaAs і сильнолегованого n -AlGaAs, які чергуються (рис. 3.7). Між шарами утворюються гетеропереходи з $2D$ квантовими ямами. Рухливість електронів уздовж квантової ями в шарі n -GaAs значно перевищує рухливість у шарі n -AlGaAs. У рівноважному стані всі електрони перебувають в шарі GaAs, тому їх електропровідність значно перевищує електропровідність шарів AlGaAs. Із прикладенням між електродами зовнішньої напруги вздовж квантових ям починає протікати електричний струм. За високої електричної напруженості електрони набувають великої кінетичної енергії і стають гарячими. Тоді відбувається емісія гарячих електронів через потенціальний бар'єр у шар AlGaAs, де їх рухливість мала.

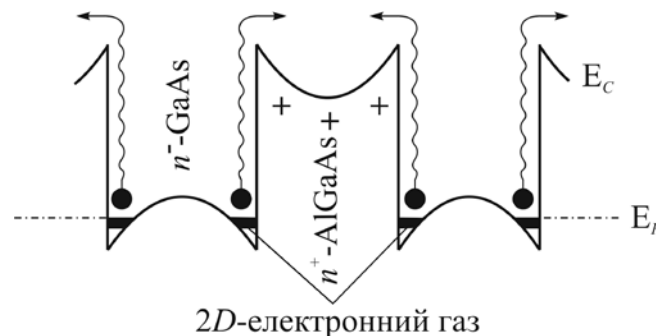


Рис. 3.7. Зонна діаграма діодної структури з перенесенням заряду у просторі

Перерозподіл електронів між шарами зумовлює утворення ланки від'ємного диференціального опору, тобто спадання струму на вольт-амперній характеристиці. Така характеристика аналогічна характерис-

тиці діода Ганна. Але на відміну від діода Ганна, де електрони переходять із долини з високою рухливістю до долини з малою рухливістю, у цій структурі електрони переходять із простору з високою рухливістю до простору з малою рухливістю.

Перенесення електронів між тонкими шарами відбувається дуже швидко, і тому такі структури можуть використовуватися для утворення надвисокочастотних діодів і транзисторів. Час перенесення в реальному просторі між шарами товщиною близько 100 нм становить приблизно 10^{-11} с.

Польовий транзистор з просторовим перенесенням заряду зображено на рис. 3.8. Між легованим шаром $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ і нелегованим шаром $i\text{-GaAs}$ утворюється гетероперехід з $2D$ потенціальною ямою, уздовж якої електрони мають високу рухливість. За високої напруженості між стоком і витком електрони набувають додаткової кінетичної енергії і стають гарячими. Частина гарячих електронів долає потенціальний бар'єр, утворений шаром

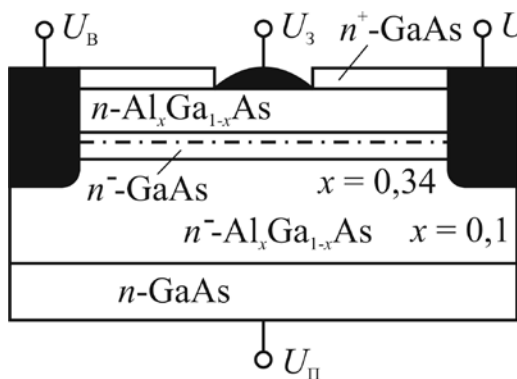


Рис. 3.8. Структура польового транзистора з просторовим перенесенням заряду

$n\text{-GaAs}$, який виконує також роль підкладки. Унаслідок зниження концентрації електронів у $2D$ каналі його провідність зменшується і на стокових характеристиках з'являється ланка з від'ємним диференціальним опором. Значення цього опору залежить від напруги на засліні.

Такі транзистори називають *польовими транзисторами з від'ємним опором*. Інжекцією гарячих електронів можна керувати за допомогою напруги на підкладці. Зі збільшенням додатної напруги на підкладці потенціальний бар'єр між шарами зменшується і струм у підкладці зростає. Цей ефект подібний до тріодного ефекту в електровакуумному тріоді. Тут роль катода (інжектора) виконує $2D$ канал, анода – підкладка, а сітки – заслін. Структуру інжектор–анод–заслін називають транзистором з інжекцією заряду.

Таким чином, у структурі, показаній на рис. 3.8, об'єднано два транзистори: польовий транзистор з від'ємним опором і транзистор з інжекцією гарячих електронів. Вольт-амперні характеристики обох транзисторів наведено на рис. 3.9. Значення від'ємного опору в каналі істотно залежить від висоти бар'єра канал-анод. Від'ємний опір у польовому транзисторі з від'ємним опором виникає за додатної напруги на аноді понад 2В.

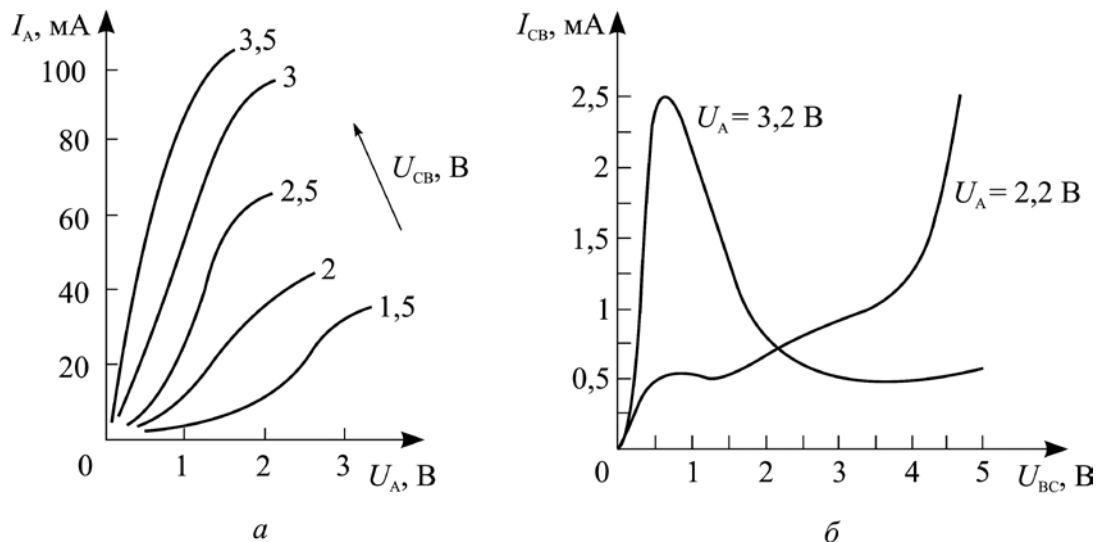


Рис. 3.9. Вольт-амперні характеристики польових транзисторів:

a – з інжекцією заряду за різних напруг U_{CB} ; *б* – з від'ємним опором за різних напруг на аноді U_A

3.4. Прилади на резонансно-тунельному ефекті

До приладів на резонансно-тунельному ефекті належать резонансно-тунельні діоди й резонансно-тунельні транзистори. В основу таких приладів покладено структуру з подвійним потенціальним бар'єром і квантовою ямою (рис. 3.10). Такі структури утворюються у вигляді шарів вузькозонних і широкозонних напівпровідників, що чергуються. У літературі такі структури мають різні назви: структура з подвійним бар'єром (ПБС, *DBS*), квантові структури з подвійним бар'єром (ПБКС, *DBQS*), діоди з подвійним бар'єром і резонансним тунелюванням (ПБРТ, *DBRT*) та ін. Надалі будемо використовувати назву ПБКС.

Товщини потенціальних бар'єрів і потенціальної ями порівнянні з довжиною хвилі де Бройля і тому через потенціальні бар'єри можливе

ефективне тунелювання електронів, а рух електронів поперек ями квантується, тому в ямі виявляються дискретні енергетичні рівні для електронів. У рівноважному стані рівень Фермі структури розміщується нижче від дозволених рівнів у квантовій ямі.

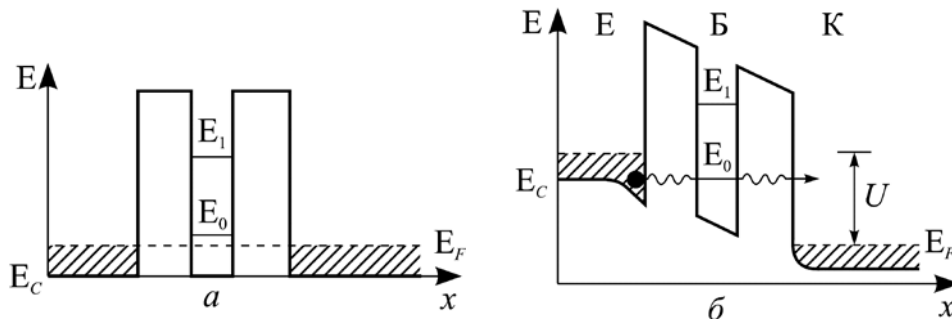


Рис. 3.10. Зонна діаграма квантової структури з подвійним бар'єром:
a – у рівноважному стані, *б* – з поданням зовнішньої напруги

Проходження струму через ПБКС зумовлюється двома фізичними явищами: 1) послідовне тунелювання: з подаванням напруги до структури електрони зовнішнього виродженого напівпровідника, енергія яких збігається з дозволеним рівнем у квантовій ямі, тунелюють через бар'єр ліворуч, а потім тунелюють ще раз через бар'єр праворуч; 2) резонансні коливання електронної хвилі в квантовій ямі (відбуваються так, як і в оптичному резонаторі Фабрі–Перо).

Розглянемо спочатку механізм послідовного тунелювання. Припустімо, що в квантовій ямі є тільки один енергетичний рівень E_0 . Назвемо сильнолеговані зовнішні шари n^+ -GaAs емітером і колектором, а слабколегований GaAs базою. Прикладемо між емітером і базою таку напругу, щоб рівень Фермі E_F ліворуч від першого бар'єра опинився дещо вище за резонансний рівень E_0 . Тоді можливе тунелювання для електронів з енергією $E = E_0 - E_C$ і з підвищенням напруги струм через бар'єр буде зростати за рахунок тунелювання дедалі більшої кількості електронів.

Струм буде підвищуватися доти, доки енергія дна зони провідності E_C не досягне резонансного рівня E_0 в базі. Коли E_C стане вищим за E_0 , струму не буде зовсім. Отже, вольт-амперна характеристика емітер–база

в ідеальному випадку повинна мати різке спадання до нуля, що відповідає малому від'ємному диференційному опору. Аналогічні процеси будуть перебігати й через другий потенціальний бар'єр, коли між базою і шаром AlGaAs праворуч (колектором) прикладено зовнішню напругу. Електрони з рівня E_0 будуть тунелювати в колектор. Якщо електронів на рівні E_0 немає, струм колектора буде близьким до нуля.

Другий механізм проходження струму через ПБКС зумовлено появою когерентних резонансних коливань. Цей ефект тунелювання через структуру виникає тоді, коли хвилі електронів в емітері так узгоджуються з незайнятими рівнями у квантовій ямі, що хвильова функція таких резонансних електронів виявляється по всій ПБКС. У цьому разі амплітуда хвилі в квантовій ямі зростає і виникає резонансне тунелювання через структуру. Когерентне резонансне тунелювання створює значно більший тунельний струм, ніж некогерентне, особливо у випадку симетричних потенціальних бар'єрів.

3.4.1. Резонансно-тунельні діоди

Типову структуру резонансно-тунельного діода показано на рис. 3.11, *a*. Власне ПБКС утворюється контактами сильнолегованих шарів широкозонного $Al_xGa_{1-x}As$ *n*-типу товщиною 5 нм і слабколегованого шару вузькозонного GaAs *n*-типу товщиною 5,6 нм.

Зовнішні шари являють собою сильнолеговані напівпровідники GaAs *n*-типу, які утворюють омичні контакти з металевими електродами. Між цими шарами й шарами $Al_xGa_{1-x}As$ розміщено тонкі шари – спейсери нелегovanого GaAs. Напруга на ПБКС діод прикладається між емітером і колектором, а база залишається плаваючою (не підключеною). За малих зміщень струм через ПБКС діод майже відсутній (точка 1 на рис. 3.11, *b*), оскільки рівень E_0 у квантовій ямі міститься вище за рівень Фермі в емітері.

Зі збільшенням напруги ці рівні наближаються один до одного і тунельний струм зростає. За напруги, за якої рівень E_F збігається з E_0 , електронна хвиля збуджує резонанс і коефіцієнт квантової проникності бар'єра різко

збільшується (точка 2 на ВАХ). З подальшим підвищенням напруги на ВАХ спостерігається різке спадання струму від точки 2 до точки 3, що відповідає від'ємному диференціальному опору діода. Якщо напруга вища від U_V , струм починає зростати завдяки термоелектронній емісії через бар'єр (точка 4 на ВАХ). Основним параметром ПБКС діода є відношення I_p/I_V . За цим параметром ПБКС діоди перевищують звичайні тунельні переходи.

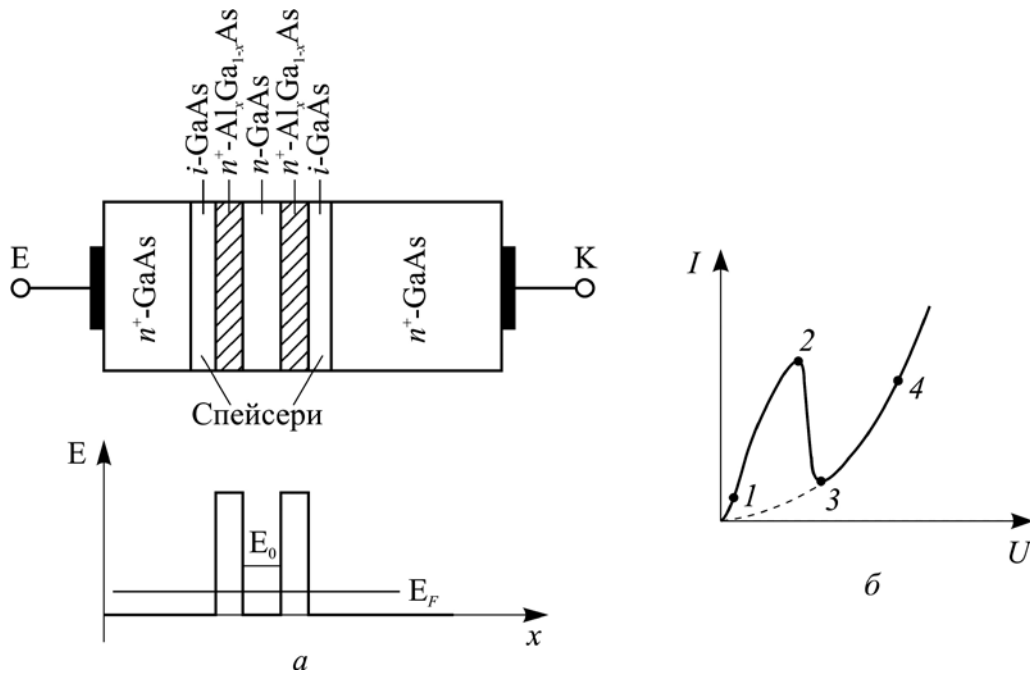


Рис. 3.11. Структура (а) і вольт-амперні характеристики (б) резонансно-тунельного діода

Малі значення тунельного диференціального опору і ємності діодів забезпечують високу робочу частоту, яка досягає значення порядку 1 ТГц. Натепер ПБКС діоди є єдиними приладами твердотільної електроніки, які спроможні функціювати на таких частотах.

3.4.2. Резонансно-тунельні транзистори

Квантові структури з подвійним бар'єром можуть бути об'єднані з біполярними транзисторами, польовими транзисторами, а також з транзисторами на гарячих електронах. Такі прилади отримали назву транзисторів з резонансним тунелюванням.

Біполярні транзистори. Зонну діаграму біполярного транзистора з резонансним тунелювання (БТРТ), у якому ПБКС використовується як емітер,

показано на рис. 3.12. З подаванням зовнішньої напруги відбувається резонансне тунелювання електронів з емітера в базу. Завдяки низькій концентрації домішок і малій товщині бази (десятки нанометрів) у ній майже не відбувається розсіювання і майже 100 % електронів доходять до колектора. Це забезпечує високий коефіцієнт підсилення за струмом. Форма струму колектора повторює форму струму емітера.

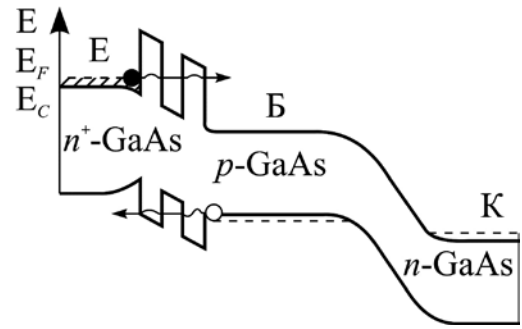


Рис. 3.12. Зонна діаграма біполярного транзистора з ПБКС-емітером

Залежно від розмірів квантової ями у ній можливе утворення декількох резонансних рівнів. Відповідно в колекторному струмі будуть спостерігатися декілька резонансних піків. Тобто такі прилади з від'ємним диференціальним опором будуть мати і декілька стійких станів, що дозволяє використовувати їх для створення принципово нових пристроїв. Наприклад, на основі одного БТРТ і двох біполярних транзисторів можна скласти схему суматора, для побудови якого зазвичай використовують 40 транзисторів. Структура ПБКС разом з тонкою базою й малою ємністю колектора забезпечує надвисоку швидкодію БТРТ.

Нині запропоновано різні варіанти БТРТ. Наприклад, транзистор з емітерним гетеропереходом, у якому ПБКС розміщується у базі, або транзистор зі звичайним емітерним переходом і з ПБКС у базі.

Польові транзистори. У польових транзисторах з резонансним тунелюванням (ПТРТ) ПБКС може використовуватися як заслін, стік або витік. Структуру ПТРТ з ПБКС заслоном показано на рис. 3.13. Такий прилад можна використовувати як ПБКС діод і як транзистор. Якщо між стоком і витіком напруги немає, вхідна вольт-амперна характеристика $I_3 = f(U_{ЗВ})$ нічим не відрізняється від ВАХ резонансно-тунельного діода. Зміна напруги між стоком і витіком змінює потенціал у підзатворній області каналу й різницю потенціалів на ПБКС. Тобто струм заслону ПТРТ залежить як від напруги на заслоні, так і від напруги між стоком і витіком $U_{СВ}$.

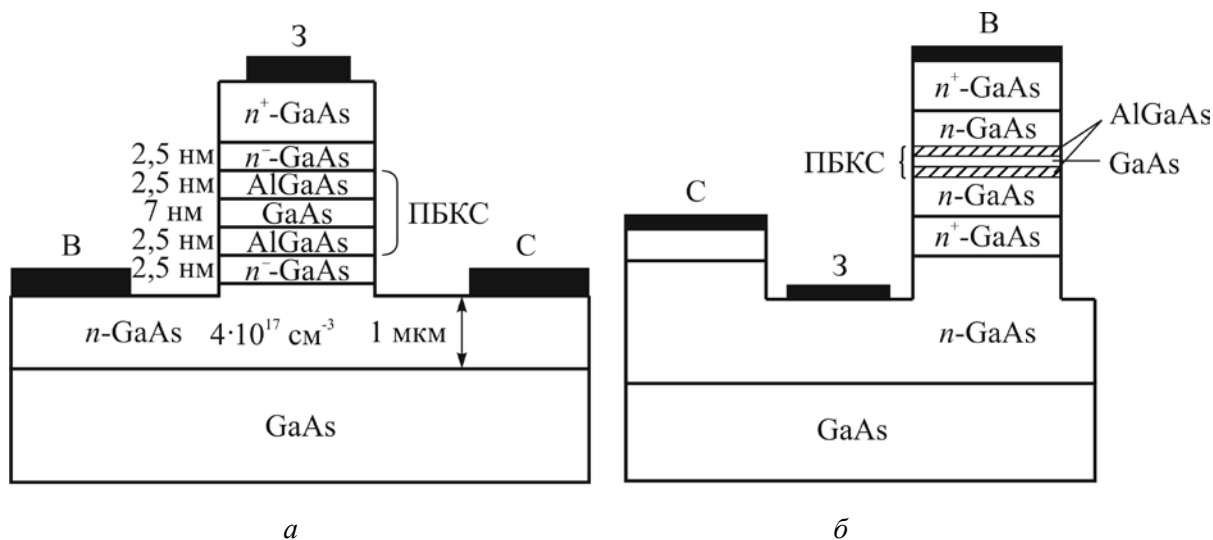


Рис. 3.13. Структури польового транзистора: а – з ПБК заслоном; б – з ПБК виток

Таким чином, за допомогою напруги стоку можна змінювати положення «піка» на ВАХ заслін-витік (рис. 3.14).

У разі зміни напруги на заслоні відбувається збагачення або збіднення носіями каналу між стоком і виток, тобто за допомогою напруги на заслоні можна керувати струмом стоку. Структуру ПТРТ, у якому ДБКС використовується як витік, показано на рис. 3.13, б.

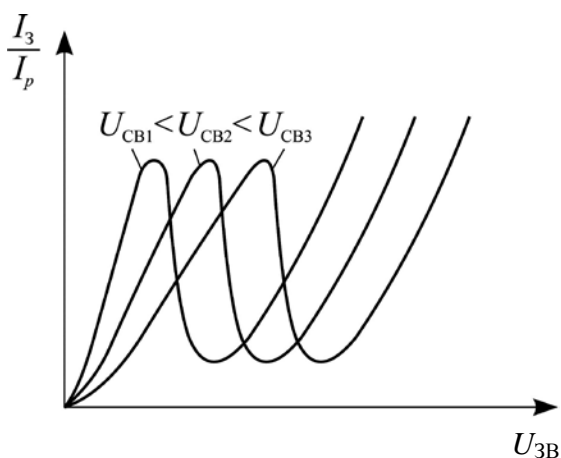


Рис. 3.14. Вольт-амперні характеристики польового транзистора з ПБК заслоном за різної напруги $U_{св}$

У такому транзисторі вихідні характеристики аналогічні ВАХ ПБКС діода. Заслін транзистора виконано у вигляді контакту Шотткі, зміною напруги на якому можна керувати струмом стоку. Основною особливістю ПТРТ є поєднання елемента з від'ємним диференціальним опором зі звичайним польовим транзистором, що дозволяє поширити функціональні можливості приладу.

Елемент ПБКС майже безінерційний, тому швидкодія ПТРТ визначається властивостями тієї його частини, яка утворює власне польовий транзистор.

Транзистори на гарячих електронах. У транзисторах на гарячих електронах з резонансним тунелюванням (ТГЕРТ) (рис. 3.15) структура

ПБКС використовується як емітер. Між емітером і базою утворюється гетероперехід з розривом енергії дна зони провідності ΔE_C .

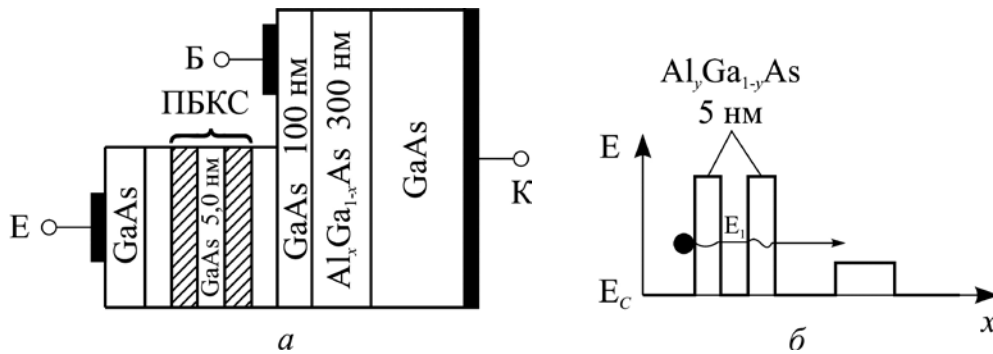


Рис. 3.15. Структура транзистора на гарячих електронах з резонансним тунелюванням

Інжектовані емітером електрони балістично пролітають базу й проходять над колекторним бар'єром, до якого прикладено додатну напругу. Проте, на відміну від «звичайних» балістичних транзисторів, резонансний емітер інжектуює гарячі електрони з дуже вузьким розкиданням за енергіями: 0,2 меВ проти 50 меВ для інжекції через гетероперехід. Особливістю ТГЕРТ є те, що його вхідна ВАХ ($I_B = f(U_{EB})$) має ланку з від'ємним диференціальним опором, зумовленим ПБКС. Таку саму ланку має і залежність струму колектора від напруги емітер–база. Швидкість ТГЕРТ така сама, як і звичайних балістичних транзисторів.

3.5. Одноелектронні транзистори

Розроблення електронних приладів, у яких заряд чи кількість електронів можна контролювати з високою точністю, аж до одного електрона, є одним з найбільш сучасних напрямів наноелектроніки. Концепція одноелектронних приладів (транзисторів) пов'язана передусім з поведінкою нульвимірних (0D) наноструктур (квантових точок), у яких електрони у зоні провідності розподілені за дискретною системою енергетичних рівнів. У таких надмалих структурах або точках наявність чи відсутність навіть одного електрона може викликати помітні зміни під час протікання струму. Така поведінка системи зумовлюється ефектом, який називають *кулонівською блокадою тунелювання*.

Кулонівська блокада тунелювання. Сенс кулонівської блокади виходить з того, що струм через квантову точку, обмежену двома тунельними переходами, може протікати тільки за певних дискретних значень напруги.

Типову структуру з квантовою точкою показано на рис. 3.16. Квантова точка (її також називають кулонівським острівцем) з обмеженою кількістю електронів зв'язана з резервуарами електронів тонкими потенціальними бар'єрами, через які електрони можуть надходити у точку або покидати її шляхом тунелювання.

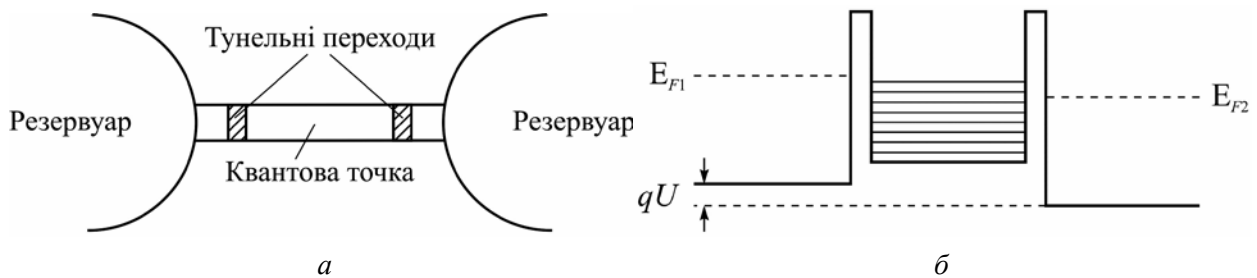


Рис. 3.16. Типова структура системи з квантовою точкою: *a* – схематичне зображення квантової точки; *б* – енергетична діаграма зони провідності у разі подання зовнішньої напруги

Припустімо, що необхідно збільшити кількість електронів у точці на один електрон за рахунок тунелювання з лівого резервуара. Для цього електрону треба передати деяку потенціальну енергію від зовнішнього джерела для подолання сил кулонівської взаємодії. Позначимо заряд квантової точки через Q , а її ємність – через C_0 . Потенціальна енергія точки буде становити $Q^2/(2C_0)$. Для переведення електрона з елементарним зарядом q з резервуара до точки йому слід надати енергію, не меншу ніж $q^2/(2C_0)$. Потрібна для цього напруга буде дорівнювати $q/(2C_0)$.

Таким чином, тунелювання у квантову точку або з неї неможливе, якщо напруга

$$|U| < \frac{q}{2C_0}.$$

Ця нерівність вказує на те, що на вольт-амперній характеристиці наведеної системи спостерігається діапазон напруги (від напруги $-q/2C_0$ до напруги $+q/2C_0$), у якому струм через квантову точку не може протікати у жодному разі (рис. 3.17). Саме цей ефект і отримав назву кулонівської блокади.

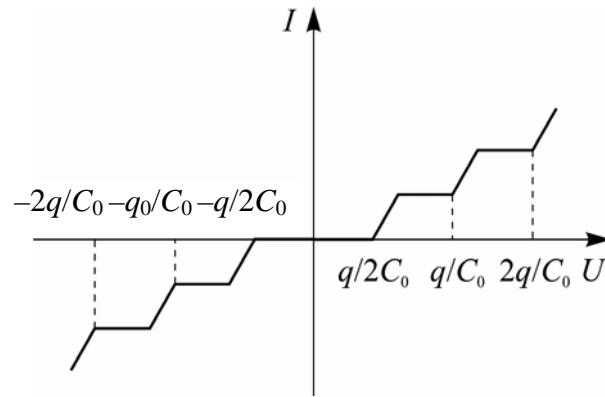


Рис. 3.17. Вольт-амперна характеристика структури з квантовою точкою, що пояснює ефект кулонівської блокади

Очевидно, що в разі послідовного введення нових електронів ємність квантової точки й значення електричного струму будуть змінюватися *стрибком* зі значенням прикладеної напруги

$$U = \frac{q}{2C_0}(2n + 1), n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.4)$$

Із рівнянь (3.3) і (3.4) випливає, що в разі зменшення розмірів квантової точки і відповідно її ємності C_0 зростає енергія, необхідна для зміни кількості електронів у квантовій ямі, тобто для введення електронів у точку потрібна також більша напруга. Ці обставини дають змогу експериментально досліджувати ефект кулонівської блокади.

Для виявлення ефекту кулонівської блокади необхідно, щоб зміна енергії у разі введення електрона була значно більшою від теплової енергії за температури $k_B T$. Це забезпечується, коли виконується співвідношення

$$C_0 \ll \frac{q^2}{kT}. \quad (3.5)$$

Нерівність (3.5) може виконуватися або за дуже малої ємності C_0 , або за дуже низької температури T (зазвичай нижче за 1 К).

Симетричність вольт-амперної характеристики структури з квантовою точкою (рис. 3.17) отримано за припущення, що рівень Фермі квантової точки E_{F_0} у рівноважному стані збігається з рівнями Фермі E_{F_L} і E_{F_R} лівого і правого контактів, як це спостерігається у макроструктурах.

Такий збіг зумовлено перерозподілом зарядів між елементами структури, що контактують. Але у мезоскопічних структурах рівні Фермі не збігаються, унаслідок чого між квантовою точкою і контактами виникає різниця потенціалів $\Delta\phi$ (рис. 3.18, а):

$$\Delta E = E_{F_0} - E_{F_L} = E_{F_0} - E_{F_R} = q\Delta\phi.$$

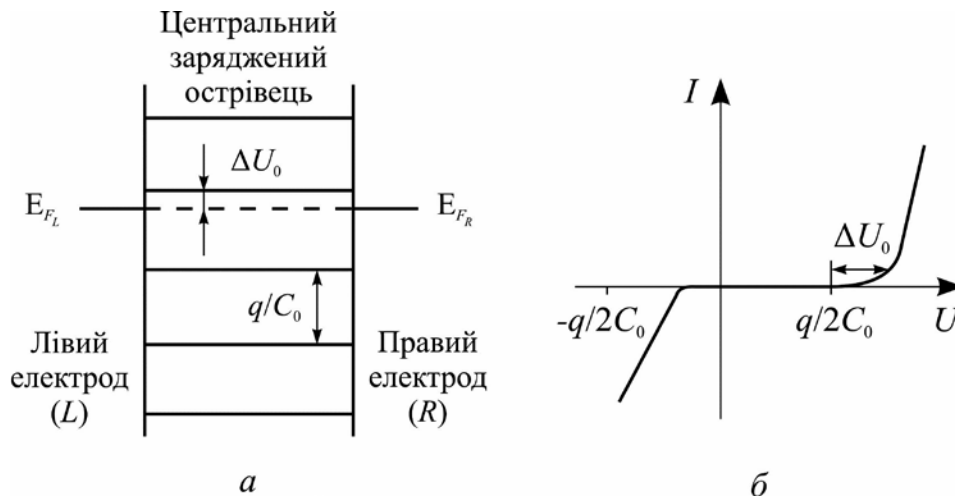


Рис. 3.18. Зміщення між рівнями Фермі квантового острівця і тунельних переходів (а) та асиметрія вольт-амперної характеристики (б)

Різниця потенціалів виникає внаслідок того, що перерозподіл зарядів між контактами й квантовою точкою змінює положення рівня Фермі не безперервно, а дискретно з інтервалом q/C_0 .

У макроскопічних структурах ємність макроелемента (острівця) C_0 досить велика, а значення q/C_0 дуже мале і ним можна знехтувати. Тому відбувається повне вирівнювання рівнів Фермі між контактами й острівцем. У мезоскопічних структурах рівні Фермі й острівця розміщуються близько один до одного, але значення $\Delta\phi$ може бути досить помітним. Це призводить до асиметрії вольт-амперної характеристики (рис. 3.18, б).

Одноелектронний транзистор. Ідея одноелектронного транзистора (*SET*) полягає в керуванні потоком одиничних електронів за допомогою третього електрода (заслону).

Модель одноелектронного транзистора показано на рис. 3.19. Стік і витік транзистора пов'язані з квантовою точкою тунельними переходами,

а заслін відділено від точки діелектриком, щоб через нього не тунелювали електрони. Квантова точка виконує роль каналу МДН-транзистора. Кількість електронів у квантовій точці визначається зовнішньою напругою, яка прикладається до заслону.

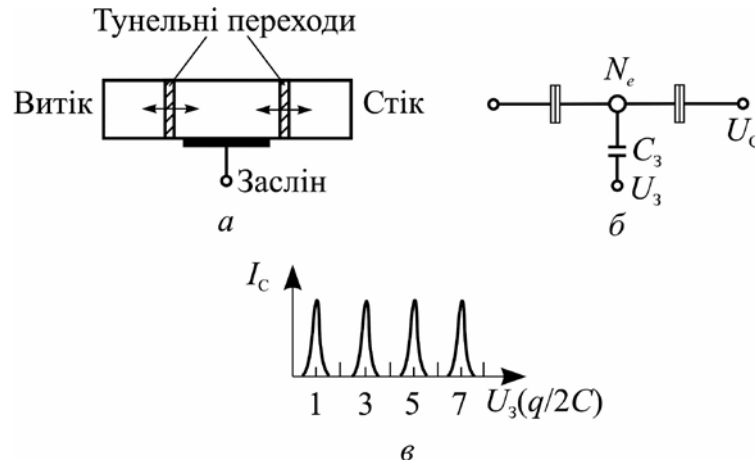


Рис. 3.19. Одноелектронний транзистор: *a* – спрощена модель; *б* – еквівалентна схема; *в* – залежність струму від напруги на заслоні

Припустімо, що між стоком і витком прикладена напруга менша, ніж $q/2C_0$, а напруга на заслоні дорівнює нулю. Тунелювання електрона через подвійний перехід за таких умов буде неможливим через кулонівську блокаду.

У разі збільшення напруги на заслоні U_3 така ситуація зберігається доти, доки не почне виконуватися умова, яка впливає із рівняння (3.4):

$$q/2 = (-qn + C_3U_3), \quad (3.6)$$

де qn – заряд електронів у квантовій точці; C_3U_3 – наведений заряд на обкладинці конденсатора C_3 напругою на заслоні.

У разі виконання умови (3.6) електрони можуть тунелювати у квантову точку і їх кількість дорівнюватиме $n + 1$. Заряд квантової точки змінюється дискретно від $q/2$ до $-q/2$. У разі збільшення напруги на заслоні до деякого значення ще один електрон перейде у квантову точку і її заряд стрибком зміниться від $-q/2$ до $q/2$ і т.д. У результаті такого процесу виникають кулонівські осциляції, зумовлені проходженням дискретних зарядів через тунельний бар'єр. На вольт-амперній характеристиці $I_c = f(U_3)$ будуть спостерігатися гострі піки на відстані ΔU_3

один від одного (рис. 3.19). Відсутність струму між двома послідовними піками свідчить про те, що кількість електронів у квантовій точці не змінюється, унаслідок чого в системі не виникає будь-яких потоків.

Наявність або відсутність електрона у квантовій точці відповідають логічній «одиниці» й логічному «нулю», що дає змогу використовувати одноелектронні транзистори для реалізації схем дискретної логіки. Дуже перспективними такі транзистори можуть бути як комірки одноелектронної пам'яті, що дозволить істотно збільшити її ємність і зменшити енергію живлення.

Головними перевагами одноелектронних приладів порівняно з відомими біполярними й польовими напівпровідниковими транзисторами є набагато менші розміри й розширені функціональні можливості. Але за умови *відтворюваності* характеристик одноелектронних приладів виникають труднощі у зв'язку з появою неконтрольованого заряду поблизу острівця. Такий заряд виникає внаслідок захоплення домішкових атомів діелектричним оточенням острівця. Заряд домішки поляризує острівець і змінює таким чином умови для кулонівської блокади в ньому. Крім того, працездатність одноелектронних транзисторів зазвичай обмежена потребою застосовувати *низькі температури*. Для того щоб такі транзистори працювали за кімнатної температури, розмір квантової точки має бути набагато меншим за 10 нм. Це призводить до технологічних труднощів реалізації квантових точок. Також одноелектронні транзистори мають високий вихідний імпеданс через високий опір тунельних переходів, який повинен бути набагато більшим ніж $h/e^2 = 25,8$ кОм.

3.6. Прилади на нанотрубках

Специфічні властивості вуглецевих нанотрубок відкривають перспективи їх практичного використання – від електродів батарейок до різноманітних електронних пристроїв та арматурних волокон для зміцнення композитів. Проблема практичного використання цих унікальних матеріалів нині на початковій стадії вирішення. Тому в цьому розділі тільки побіжно окреслені ті

можливі сфери використання, які вже доволі переконливо демонструються на рівні лабораторних розробок передових технічних компаній світу.

Якщо вздовж осі вуглецевої нанотрубки прикласти електричне поле, то з її кінців відбувається дуже інтенсивна емісія електронів, тобто спостерігається ефект польової емісії. Така польова емісія може знайти різні практичні застосування. Одне з них – удосконалення плоских панельних дисплеїв. Екрани телевізорів і комп'ютерних моніторів для створення кольорової картини зображення використовують керовану електронну гармату для опромінення люмінесцентного екрана, що випромінює світло потрібних кольорів. Електронну гармату можна замінити тонкою плівкою, сформованою з нанотрубок. Таку плівку розміщують на підкладці з електронними керувальними пристроями, зверху на неї наносять діелектричний прозорий шар, покритий люмінофором. У результаті одержують високоефективний плоский дисплей. Інше можливе практичне застосування (вже випробовується) польової емісії – створення освітлювальних вакуумних ламп, таких самих яскравих, як і звичайні лампи, але набагато ефективніших і довговічніших.

Експерименти показали високі емісійні характеристики нанотрубок: густина струму автоелектронної емісії за напруженості поля 500 В/м досягає за кімнатної температури $0,1 \text{ А/см}^2$. Це також уможливорює прикладне використання нанотрубок в електроніці. Важливий приклад застосування нанотрубок – це емітери з багат шарових або одношарових нанотрубок, виготовлені з різних матеріалів (вуглецю, кремнію, арсеніду галію або нітриду бору, вкриті сріблом, титаном, платиною або золотом), які використовуються у вакуумній електроніці як новий тип польових катодів (рис. 3.20). Основною перевагою таких емітерів є на-

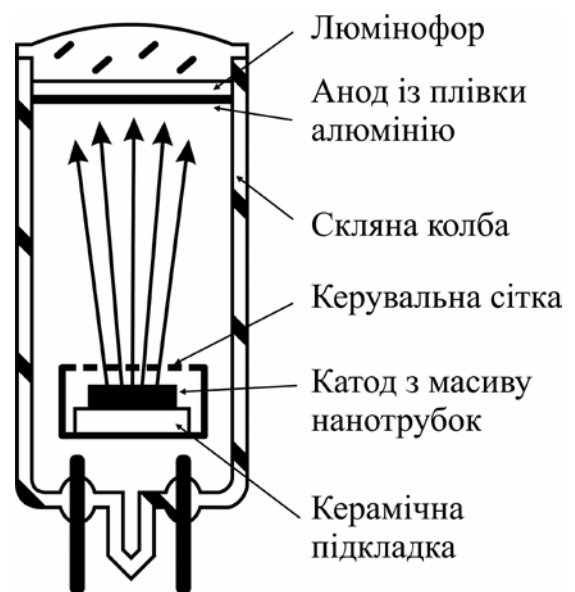


Рис. 3.20. Схема світлодіода з катодом з нанотрубок

нометрова кривизна їх вістря. Завдяки сильній концентрації поля поблизу верхівок нанотрубок чи нанопроводів нанорозмірний катод забезпечує надвисокі коефіцієнти підсилення поля й наднизькі порогові напруження.

Нанотрубки в електронних пристроях. Використання порожнистих нанотрубок, усередині яких можна переміщувати металеві наночастинки та фіксувати їх положення за допомогою електричних або магнітних імпульсів, дозволить домогтися надвисокої щільності запису даних. Надвисока щільність досягається завдяки тому, що одна нанотрубка здатна фіксувати не тільки два положення наночастинки (наявність або відсутність), а значно більше положень частинки (фактично координату частинки в трубці).

Геометрія нанотрубки обмежує електрони у вузьких смугах у просторі станів графіту. Залежно від зміни діаметра нанотрубки під час її термічного розширення електрони можуть переходити у вільний стан, що робить нанотрубку провідною аж до металічної провідності. Якщо такий стан у точці Фермі не досягається, то нанотрубка є напівпровідником і може мати провідність як *n*-, так і *p*-типу.

Малі розміри, можливість в умовах синтезу досягати необхідної електропровідності, механічна міцність і хімічна стабільність роблять нанотрубки перспективним матеріалом для виробництва робочих елементів у мікроелектроніці. Теоретичні розрахунки показали, що якщо в бездефектній одношаровій нанотрубці з кіральністю (8,0) створити дефект у вигляді пари п'ятикутник-семикутник, то кіральність трубки в околі існування дефекту стає рівною (7,1). Нанотрубка з кіральністю (8,0) є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,2 еВ, тоді як нанотрубка з кіральністю (7,1) є вже напівметалом, у якому забороненої зони немає. Таким чином, мікроділянку нанотрубки з упровадженим дефектом можна розглядати як гетероперехід метал-напівпровідник, що може становити основу напівпровідникового елемента дуже малих розмірів.

Проводяться експерименти з конструювання польових транзисторів на основі напівпровідникових вуглецевих нанотрубок, розміщених між золо-

тими електродами. Такі пристрої могли б бути перемикальними елементами комп'ютера. Схематично цей пристрій показано на рис. 3.21.



Рис. 3.21. Схема польового транзистора на основі вуглецевої нанотрубки

Система з таким польовим транзистором може бути в стані «увімкнено» або в стані «вимкнено» залежно від того, тече чи не тече електричний струм по нанотрубці між золотими витоком і стоком. Установлено, що приклавши невелику напругу до заслону, яким є кремнієва підкладка, можна змінити провідність нанотрубки більш ніж у 10^6 разів, що порівнянно з відповідними значеннями для кремнієвих польових транзисторів. Час перемикання такого пристрою буде неймовірно малим, а тактова частота сягатиме терагерців, що в тисячу разів більше від тактової частоти наявних процесорів.

Схему польового транзистора, у якому роль каналу виконує нанотрубка діаметром 1,5 нм і довжиною 100 нм і як підзаслонний діелектрик використовується шар Al_2O_3 завтовшки декілька нанометрів, показано на рис. 3.22.

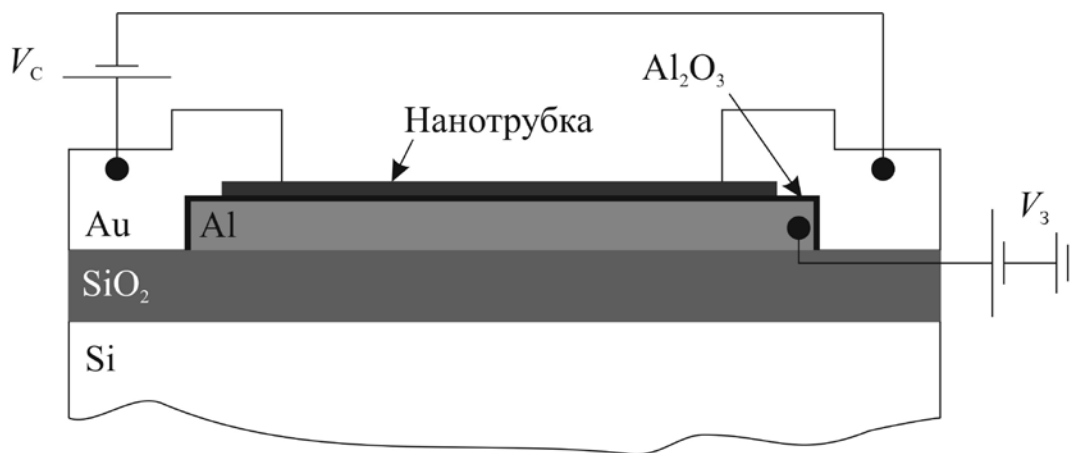


Рис. 3.22. Схема одного з польових транзисторів на нанотрубці

Світловипромінювальні пристрої на нанотрубках інтенсивно досліджуються. За допомогою нанотрубок, що випромінюють світло широкого спектра, можливе експериментальне вивчення перехідного стану між тер-

модинамічними та квантовомеханічними системами, який поки що є маловивченим. Значний інтерес становлять випромінювання й поглинання квантів світла одношаровими нанотрубками в інфрачервоному діапазоні.

Найпростіший випромінювач – це електропровідна нанотрубка, що міститься у вакуумі й до кінців якої приєднано електроди. Якщо пропустити крізь нанотрубку струм, вона почне нагріватися й випускати фотони. Мінімальні розміри вуглецевої нанотрубки-лампочки, досягнуті натепер: ширина – 1,4 нм, довжина – 13 нм. Світло, випромінюване нанотрубкою, можна побачити неозброєним оком, оскільки людське око здатне розрізняти окремі кванти світла.

Електролюмінесценція вуглецевих нанотрубок має чимало незвичайних властивостей. Наприклад, випромінюване світло сильно поляризується вздовж осі трубки. Випромінювані фотони мають енергією, що залежить від діаметра й кіральності одностінних нанотрубок (оскільки ширина їх забороненої зони залежить від цих характеристик). Довжина ділянки електролюмінесценції визначається довжиною ділянки нанотрубки, у якій відбувається рекомбінація носіїв заряду. У коротких діодах або польових транзисторах ділянка випромінювання охоплює всю нанотрубку. У довгих пристроях випромінювання локалізовано в просторовій ділянці, де спостерігається найбільше перекриття концентрацій електронів і дірок. Ділянку цього перекриття можна переміщувати, змінюючи потенціал заслону, оскільки відносний внесок електронів і дірок у сумарний електричний струм у каналі визначається потенціалом заслону.

Біполярна інжекція носіїв у нанотрубку може мати ряд важливих застосувань в оптоелектроніці. Інжектвані з різних кінців нанотрубки електрони й дірки просторово обмежені нанотрубкою і рекомбінують під час зіткнення, при цьому можлива випромінювальна рекомбінація. Змінюючи напругу заслону польового транзистора, можна переміщати ділянку рекомбінації в просторі. Таким чином, на ефекті рекомбінації можна створити електрично-контрольоване одномолекулярне джерело світла.

Світлочутливі пристрої на основі нанотрубок перебувають в стадії розроблення. Оптоелектронні пристрої пам'яті найпростіше створювати на основі комбінації польового транзистора з каналом з композиту вуглецевих нанотрубок і покритого fotocутливим полімером. У разі опромінення полімеру ультрафіолетовим випромінюванням у системі нанотрубка–полімер виникає фотострум, причому електричний заряд зберігається у приймальнику–нанотрубці. Операції зчитування і стирання заряду реалізуються додаванням напруги через заслін до каналу транзистора. Оптичний спектр відгуку приладу можна змінювати, використовуючи полімер з різним поглинанням.

Ідею потовщення світлочутливого покриття за допомогою нашарування молекул, а також розроблення механізмів концентрації світла активно опрацьовують учені.

Світлочутливі пристрої на основі нанотрубок мають ряд переваг порівняно з використовуваними нині фотоелементами. Пристрої на нанотрубках дуже компактні і тому забезпечують високу роздільність, яка фактично визначається діаметром нанотрубки і становить близько 1 нм. Щоб домогтися високочутливої реєстрації світлової картини, достатньо сфокусувати слабкий пучок некогерентного світла в межах видимого діапазону.

Технологія чипів на основі вуглецевих нанотрубок відповідає сучасним вимогам виробництва електроніки: можливі друк чипів на гнучких полімерних основах і низька собівартість виробництва. Вуглець слабо впливає на біологічні тканини, і це робить новий світлочутливий матеріал придатним для виготовлення штучної сітківки. По суті, світлочутливі нанотрубки, що розпізнають видиме світло, відкривають можливості створення штучного зору.

Важливим завданням розробників комп'ютерної техніки є збільшення кількості перемикачів на чипі. Підхід до його вирішення полягає у використанні перемикачів меншого розміру, тонших проводів, які їх з'єднують, і щільнішого пакування елементів на чипі. Однак якщо зменшити

поперечний розмір металевих з'єднувальних проводів, то підвищиться їх опір, а отже, виділятиметься велика кількість тепла, що зумовить перегрівання аж до можливого плавлення і випаровування провідників.

Вуглецеві нанотрубки, діаметр яких становить усього нанометри, мають надзвичайно низький опір, що дозволяє пропускати по них великі струми без істотного нагрівання. Це дає змогу застосовувати їх як з'єднувальні проводи. Дуже висока теплопровідність нанотрубок уможлиблює їх використання і як тепловідводи, що швидко виносять з чипа надлишкове тепло.

У сучасних процесорах на площі 1 см^2 розміщено близько 10^8 перемикачів. На базі нанотрубок на квадратному сантиметрі чипа можна розмістити 10^{12} перемикальних елементів. Швидкість перемикання таких пристроїв очікується у 100 разів вищою, ніж у нинішнього покоління інтелівських чипів.

Вуглецеві нанотрубки можна використовувати для виготовлення батарейок. Літій, який є носієм заряду у деяких батарейках, можна впроваджувати у трубки. Щільність заповнення трубок атомами літію може бути доведена до одного атома Li на шість атомів C.

Одиночні нанотрубки можна використовувати як найтонші зонди для дослідження поверхні з малою шорсткістю (на нанометровому рівні). У цьому разі використовується надзвичайно висока механічна міцність нанотрубки. Модуль пружності E уздовж поздовжньої осі нанотрубки дорівнює приблизно 7000 ГПа, тоді як зонди, виготовлені з найміцнішої іридієвої сталі, досягають значення 520 ГПа. Крім того, одношарові нанотрубки можуть пружно подовжуватися аж на 16 %. Щоб наочно подати таку властивість матеріалу в макроскопічному масштабі, наприклад, залізної спиці довжиною 30 см, то її треба подовжити під навантаженням на 4,5 см, причому після зняття навантаження вона б знову повернулася до вихідної довжини. Така «наделастичність» становить інтерес для практичних застосувань. Наприклад, мікрозонд із нанотрубки з **надпружними властивостями** у разі перевищення певного зусилля буде згинатися пружно і тим самим забезпечувати контакт із поверхнею.

Високі значення модуля пружності вуглецевих нанотрубок дозволяють створити композиційні матеріали, що забезпечують високу міцність в умовах надвисоких пружних деформацій. З такого матеріалу можна виготовити надм'яку й надміцну тканину.

Для багатьох технологічних застосувань приваблива висока питома поверхня матеріалу нанотрубок. Нанотрубки в процесі зростання спонтанно створюють орієнтовані спіралеподібні структури, що приводить до появи значної кількості порожнин нанометрового розміру. У результаті питома поверхня матеріалу з нанотрубок досягає значення 600 м^2 на 1 см^2 реальної площі. Це дає змогу використовувати такий пористий матеріал в апаратах хімічної технології.

Нанотрубки можна також використовувати як електроди для електрохімічних конденсаторів великої питомої ємності. Матеріалом для електродів, наприклад, можуть бути нанотрубки довжиною 20 мкм, що входять до складу пучків діаметром 2 мкм.

Натепер методи створення нанотрубок – це емпіричні, часто дуже вдалі знахідки. Однак їх можливості щодо виготовлення нанотрубок заданих діаметра й довжини обмежені. Систематичні дослідження дозволяють удосконалювати механізми формування й керованого зростання нанотрубок, а також знизити вартість нанотрубок.

Для практичного використання нанотрубок в наноелектроніці потрібно ще вирішити ряд проблем, пов'язаних із квантуванням електричного й магнітного полів у таких одновимірних структурах, якими є нанотрубки. В одношаровій нанотрубці очікується втілення ідеї створення гетероструктур у вигляді дефекту п'ятикутник-семикутник.

Розглядались в основному властивості тільки вуглецевих нанотрубок. Однак нанотрубки можна виготовляти і з інших матеріалів, таких як GaN, GaAs, Al₂O₃, BN, сегнетоелектрики тощо. Використання орієнтованих стовпчиків таких нанотрубок чи нанодротів як наногенератора п'єзоелектричного струму, що працюють на механічному вигині чи тер-

моелектричному ефекті, дозволить застосувати випадкові вібрації або температурні коливання для живлення різноманітних надмалих пристроїв. Розроблено технології виготовлення нанотрубок з нецентросиметричних діелектриків і широкозонних напівпровідників. Установлено, що перехід до нанорозмірів і моношарів приводить до підвищення п'єзоелектричного й піроелектричного ефектів.

Нанотрубки й нанострижні придатні для створення інших різноманітних енергетичних пристроїв, наприклад, наногенератора струму (рис. 3.23). Верхній електрод такого наногенератора складається з пластини, поверхня якої покрита масивом пірамідальних наноштирів (наприклад, кремнієвих, покритих платиною). Нижній електрод, що є підкладкою, являє собою пластину з масивом нанострижнів (наприклад, з п'єзоелектричних ZnO або CdS).

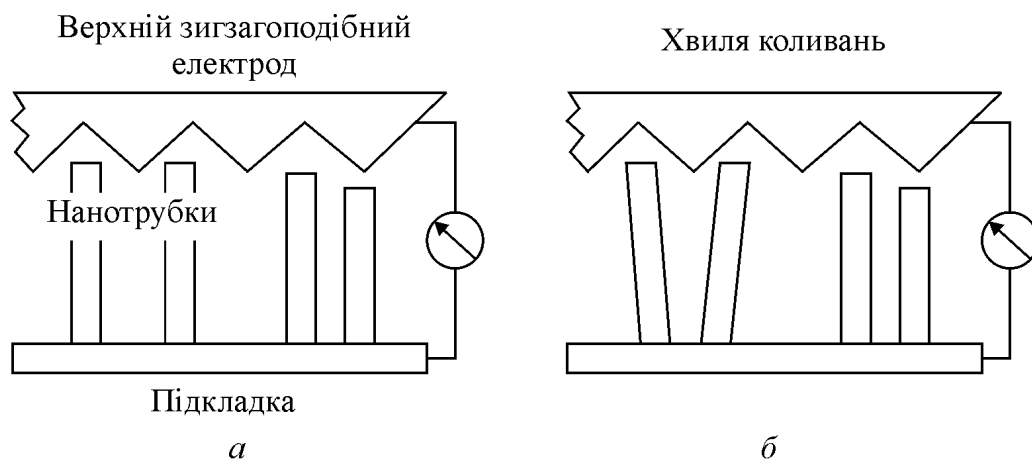


Рис. 3.23. Принциповий пристрій наногенератора струму

Механічний або акустичний вплив на поверхню електрода зумовлює контакт електрода з вершинами нанострижнів, які згинаються, генеруючи при цьому електричний заряд, що переходить на верхній електрод. Такий генератор може продукувати струм декілька наноамперів. Цього достатньо для живлення різних пристроїв, що мають нанометрові розміри.

Використовуючи піроелектричний ефект, можна створити генератор змінного струму на основі піроелектричних нанодротів, який не буде містити рухомих частин. Фундаментальні особливості нанотрубки як

нової фази речовини залишаються її характеристичною ознакою. Ті чи інші їхні параметри можуть змінюватися залежно від базового матеріалу. Так, наприклад, ширина забороненої зони нанотрубки, вирощеної на основі гексагонального GaN, зменшується зі зменшенням діаметра трубки; у випадку ж кубічної модифікації GaN вона залишається майже постійною в широкому діапазоні зміни її діаметра.

Висока механічна міцність вуглецевих нанотрубок та їх керована електропровідність дозволяють використовувати їх як зонди у сканувальному тунельному мікроскопі. Такий зонд підвищує граничну роздільну здатність приладів подібного типу. У засобах масової інформації час від часу порушується тема «космічного ліфта»: з вуглецевих нанотрубок пропонується зробити головний компонент усієї конструкції – надміцний кабель завдовжки 100 тисяч кілометрів.

3.7. Магнітна наноелектроніка

В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, або, як тепер її називають, – *спінтроніка*, яка займається вивченням і практичним застосуванням ефектів та пристроїв, що використовують *спіни електронів*. Спінтроніка вивчає магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

У сучасних інформаційних технологіях оброблення інформації й обчислення проводяться в інтегральних мікроелектронних схемах, а зберігається інформація на магнітних дисках. Застосування магнітних напівпровідників дало б змогу розміщувати процесор і пам'ять на одному чипі, виключивши порівняно повільні канали введення–виведення інформації, що значно підвищило б швидкодію. Ще одна перевага – магнітні напівпровідники, які були б здатні сприймати й підсилювати оптичні сигнали, уможливили б пряме перетворення інформації з оптичного виду в електронний без процесу детектування.

3.7.1. Спінтроніка

Специфічні явища, пов'язані зі спін-залежним перенесенням носіїв заряду у твердотільних структурах, і електронні прилади на їх основі об'єднані загальним науково-технічним напрямом – спінтроніка (*spintronics*). Спін електрона нарівні з його зарядом використовується для електронного оброблення інформації.

Спінтроніка сформувалась як самостійний напрям тільки наприкінці ХХ ст. у результаті нагромадження фундаментальних знань і виготовлення перших електронних приладів зі спін-залежним транспортом носіїв заряду методами мікроелектронної технології і нанотехнології, яка швидко розвивається. Інтерес до спінтронних електронних приладів викликаний тим, що вони, як очікується: 1) повинні мати кращі властивості порівняно з їх звичайними напівпровідниковими аналогами; 2) забезпечать базу для реалізації квантових обчислень і заснованих на них квантових комп'ютерів.

Спінові ефекти виявляються через особливості перенесення заряду електронами в мікроелектронних і наноелектронних структурах під впливом магнітного поля. Їх головною характеристикою є магнітоопір (*magnetoresistance*), який визначають як зміну електричного опору матеріалу або структури, зумовлену магнітним полем. Значення магнітоопору виражається як відношення $\Delta R/R_0$ у відсотках, де ΔR – зміна опору; R_0 – опір за відсутності магнітного поля (див. підрозд. 2.6.5). Додатний магнітоопір відповідає збільшенню опору в разі прикладення магнітного поля, у той час, як від'ємний магнітоопір – зменшенню опору. Магнітоопір характеризує спінові ефекти за умов дифузійного та балістичного транспорту носіїв заряду й тунелювання спін-поляризованих електронів.

Таким чином, спінтроніка – це напрям наноелектроніки, у якому для оброблення інформації поряд із зарядом використовується спін електрона. У сучасній електроніці вже є пристрої, що працюють на спінових явищах. Це, наприклад, головки, що зчитують інформацію з магнітних дисків (випускаються фірмою ІВМ) і новий тип магнітної пам'яті – *MRAM* (*magnetic*

random access memory), магнітна пам'ять з довільною вибіркою. Ці пристрої працюють з використанням ефекту гігантського магнітоопору.

Напівпровідникова спінтроніка. Створені пристрої на основі ефектів гігантського магнітного опору й тунельного магнітного опору працюють на металах, у той час, як сучасні технології орієнтовані на напівпровідники. Розроблено ряд інших спінтронних приладів, що потребують спін-поляризованого струму, але створення ефективної інжекції з феромагнітного металу в напівпровідник має великі труднощі. Тому важливе значення має розроблення напівпровідникової спінтроніки, сумісної із сучасною технологією чипів.

Для напівпровідникової спінтроніки потрібні матеріали нового типу – магнітні напівпровідники. Виявлено, що феромагнітних властивостей можна надати сполукам $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ за допомогою легування їх іонами заліза, кобальту, марганцю. Однак технологія такого легування утруднена через низьку розчинність зазначених домішок у кристалах $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$. Крім того, необхідні характеристики такі матеріали мають лише за низьких температур. Тому розробляються і досліджуються властивості нових магнітних напівпровідників, робоча температура яких вища за кімнатну, наприклад GaMn, GaCr та ін.

Принцип дії існуючих спінтронних приладів ґрунтується як на ефекті гігантського магнітоопору, так і на спін-залежному тунелюванні. Намагніченість в них змінює напрям під дією або власного (внутрішнього) магнітного поля, або зовнішнього магнітного поля. Перелік можливих спінтронних приладів може бути досить великим, але більшість запропонованих і теоретично обґрунтованих приладів усе ще очікує технологічних доробок і експериментальних досліджень.

3.7.2. Зчитувальна головка на гігантському магнітоопорі

Багатошарові структури, складені із шарів немагнітного матеріалу, що чергуються, між протилежно намагніченими феромагнітними матеріалами, демонструють значну зміну опору в разі поміщення їх у магнітне

поле. Це явище називають ефектом гігантського магнітоопору (*giant magnetoresistance effect*).

Ефект може бути як поздовжнім (*current-in-plane*), якщо електричний струм протікає в площині шарів, так і поперечним, якщо струм є перпендикулярним до шарів (*current-perpendicular-to-plane*).

Таким чином, у нанорозмірних пристроях з великим магнітоопором імітується природна властивість антиферомагнетиків – гальмувати електронне перенесення заряду.

У феромагнетиках, де у всіх елементарних комірках кристала магнітне поле напрямлене паралельно, електронний транспорт полегшений; символ феромагнетика – ($\uparrow\uparrow$). Внутрішнє магнітне поле поляризує спін електрона, що рухається у феромагнетиках, за умови що напрямок спіну під час руху електрона не змінюється. Водночас у разі переміщення в антиферомагнетиках, символом якого є ($\uparrow\downarrow$), електрон змушений був би під час свого руху змінювати орієнтацію спіну, і тому антиферомагнетик схильний до діелектризації – підвищеного електричного опору.

Феромагнітні наночастинки з протилежною намагніченістю технологічно можуть бути отримані, наприклад, осадженням цих шарів у зовнішніх магнітних полях, що мають протилежну орієнтацію. Таким чином, може бути отриманий деякий «аналог антиферомагнетика»: без магнітного поля електричний опір буде найбільшим, якщо магнітні моменти в шарах, що чергуються, напрямлені протилежно. Переміщення електронів, що мають спін, який відповідає намагніченості одного шару, утруднене у матеріалі з протилежною намагніченістю, оскільки в ньому відсутні прийнятні для них енергетичні стани. Тому електричний опір такої наноструктури є **максимальним**. Навпаки, коли магнітні моменти шарів орієнтовані в одному напрямку із зовнішнім магнітним полем, переміщення спін-поляризованих електронів полегшене, і електричний опір наноструктури стає **мінімальним**.

У спінтроніці використовується та обставина, що навіть невелике магнітне

поле, прикладене ззовні, переорієнтує магнітні шари в однаковому напрямку, наприклад, зі стану високого опору ($\uparrow\downarrow$) у стан низького опору ($\uparrow\uparrow$).

Магнітне поле, необхідне для досягнення паралельності всіх станів намагнічування багат шарової наноструктури (найменший опір), зазвичай називають *полем насичення*. В умовах низьких температур опір може зменшитися в декілька разів. Найбільш яскраво цей ефект спостерігається в багат шарових структурах Fe–Cr і Co–Cu. Ефект магнітоопору підсилюється зі збільшенням кількості шарів і досягає свого максимуму приблизно для 100 шарів у разі товщини кожного шару кілька нанометрів.

Взаємна орієнтація магнітних моментів двох сусідніх магнітних шарів залежить від товщини проміжного немагнітного шару. Фактично орієнтація магнітних моментів шарів коливається між феромагнітною – паралельною ($\uparrow\uparrow$) і антиферомагнітною – антипаралельною ($\uparrow\downarrow$), і ця орієнтація є *функцією товщини проміжного немагнітного шару*. Це явище називають осцилюючою обмінною взаємодією.

У результаті такого зв'язку магнітоопір коливається зі зміною товщини немагнітного шару. Ефект гігантського магнітоопору спостерігається тільки для тих значень товщини немагнітного шару, для яких обмінний зв'язок із проміжним шаром достатній для антипаралельного вибудовування магнітних моментів різних шарів.

Зі збільшенням напруженості магнітного поля магнітоопір поступово зменшується. Це зумовлено тим, що магнітне поле, яке має тенденцію вирівнювати моменти магнітних паралельних шарів, повинно перебороти обмінний зв'язок, за якого для певної товщини немагнітного шару переважає антипаралельна орієнтація моментів. Повне вибудовування магнітних моментів в одному напрямку досягається тільки в полі насичення, що дорівнює за значенням полю обмінного зв'язку.

Товщину шарів зазвичай вибирають виходячи з того, щоб у кожному шарі відстань, на якій електрон зберігає певну орієнтацію спіну, була набагато більшою від товщини цього шару. Така умова виконується за

товщини шару меншої ніж 10 нм. Електрон повинен мати змогу пройти через декілька шарів, перш ніж орієнтація його спіну зміниться. У межах цієї довжини кожна магнітна межа поділу може діяти як фільтр для спіну. Чим більша кількість меж, з якими взаємодіє електрон, тим сильніший ефект фільтрування. Це і пояснює підвищення гігантського магнітоопору зі збільшенням кількості шарів.

Спін-залежне розсіювання електронів на межі поділу зумовлюється неузгодженістю кристалічних ґраток контактувальних матеріалів, а також залежить від ступеня узгодження рівнів Фермі й зон провідності на цих межах. Тонкошарова структура, що складається з двох феромагнітних шарів, зазвичай розглядається як *спіновий заслін*. Він конструюється так, що магнітний момент одного феромагнітного шару є стійким до реверсування прикладеного зовнішнього магнітного поля, у той час, як магнітний момент іншого шару за цих же умов дуже легко реверсується.

Цей магнітом'який шар діє як заслін, чутливий до впливу зовнішнього магнітного поля. Типове значення зміни опору становить приблизно 1 % на ерстед. Спінові заслони, виготовлені методами традиційної мікроелектронної технології, використовуються для вимірювання магнітних полів, магнітного запису інформації та для інших застосувань у магнітних приладах.

Метод, найбільш часто використовуваний для досягнення зустрічної орієнтації магнітних моментів двох магнітних плівок у структурі спінового заслону, полягає в тому, що послідовно осаджуються два феромагнітні матеріали, які по-різному реагують на магнітні поля, наприклад, кобальт (Co) і пермалой ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Коерцитивне магнітне поле пермалою набагато менше, ніж кобальту. Припустімо, що в плівковій структурі пермалой і кобальт спочатку були намагнічені в одному й тому самому напрямку – стан низького опору ($\uparrow\uparrow$). Якщо до них прикладається обернене магнітне поле з напруженістю, вищою за коерцитивну силу пермалою, але меншою ніж коерцитивна сила кобальту, то досягається стан з антипаралельними ($\uparrow\downarrow$) магнітними орієнтаціями – тобто стан високого опору.

Зчитувальна головка на магнітоопорі – прилад, який називають також спін-вентильною головкою відтворення, став першим спінтронним приладом, який у промислових масштабах почали виробляти у фірмі *IBM*, починаючи з 1997 р. Завдяки ефекту *гігантського магнітоопору* розміри головки, що зчитує магнітні біти, які записані на поверхні магнітних дисків або магнітних стрічок у вигляді по-різному орієнтованих магнітних ділянок (доменів), натепер зведено до мінімуму і становлять 10–100 нм.

Принцип зчитування інформації з магнітного диска з використанням ефекту гігантського магнітоопору показано на рис. 3.24. Цифрова інформація (у вигляді бітів) зберігається на магнітних дисках або стрічках у вигляді орієнтованих доменів. Лінії вектора індукції магнітного поля \vec{B} показано на рис. 3.24. Там, де стикаються головні частини двох протилежно намагнічених доменів ($\leftarrow \rightarrow$), некомпенсовані додатні полюси генерують магнітне поле (рис. 3.24, б). Це поле напрямлене за межі носія інформації перпендикулярно до поверхні домену. У тому місці, де стикаються «хвостові» частини двох доменів, стінки містять некомпенсовані, від’ємні полюси. Останні утворюють стік для магнітних силових ліній потоку, що повертається в носій інформації, яким є від’ємна стінка домену. Протилежний випадок ($\rightarrow \leftarrow$) показано на рис. 3.24, в.

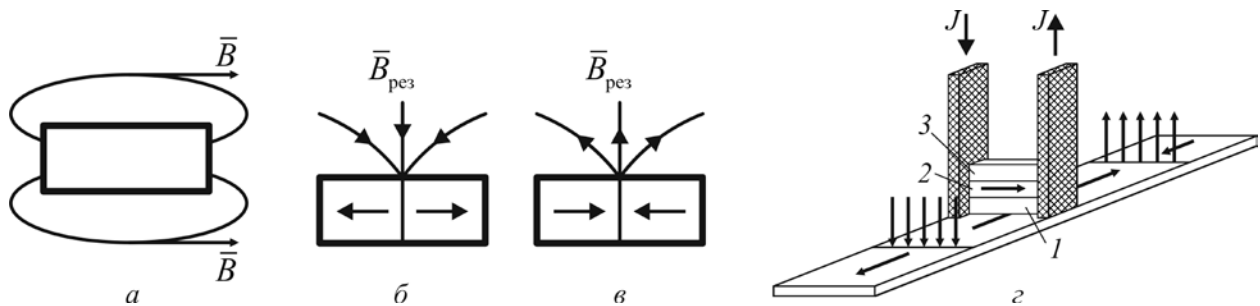


Рис. 3.24. Принцип зчитування: а – напрямок ліній вектора магнітної індукції одного домену; б, в – індукція на межі двох доменів; г – схематичне зображення головки, що зчитує інформацію з магнітного носія

Головка, що зчитує записану магнітну інформацію, «відчуває» зміни напрямку магнітного поля на стінках доменів, коли переміщується магнітний носій інформації. Якщо перший напрямок ототожнити з логічним нулем, то

другий буде означати логічну одиницю. Для різних матеріалів ділянка між-доменної стінки становить від десяти до декількох десятків нанометрів.

Схему головки, що зчитує інформацію, записану на магнітній стрічці, зображено на рис. 3.24, *г*: 1 – шар NiFe, 2 – прошарок Cu (2 нм) і 3 – шар Co (2,5 нм). Стрілки на стрічці позначають напрямок намагніченості доменів. Намагніченість шару Co (магнітотвердого матеріалу) напрямлена стабільно перпендикулярно до площини стрічки, наприклад, вгору. Намагніченість магнітом'якого шару NiFe набуває напрямку \bar{B} на кожному стику $\uparrow\uparrow$ або $\downarrow\downarrow$ відносно шару Co. Відповідно струм у головці J зростає або зменшується.

Чутливим елементом головки може бути також типовий спін-вентиль, що складається з двох шарів – шару з легко змінюваною намагніченістю (яка обертається) й шару з фіксованою намагніченістю. Магнітний момент у магнітом'якому шарі паралельний площині носія інформації, що несе магнітні домени. Магнітний момент у магнітотвердому шарі перпендикулярний до площини носія інформації. Коли головка проходить над додатною стінкою домену, магнітне поле підвищує намагніченість наноструктури. Коли головка проходить над від'ємною стінкою домену, магнітний момент зменшується. Як тільки напрямок намагніченості в «м'якому» шарі реагує на поля доменів, зміна електричного опору спін-вентильної наноструктури зчитується струмом, що проходить через цю структуру.

Такі головки дозволили отримувати дуже високі щільності запису на твердих носіях – до 100 Гбіт на квадратний дюйм.

До відкриття ефекту гігантського магнітоопору для намагнічування малих ділянок носія (режим запису) і наступного визначення напрямку намагніченості (режим зчитування) використовували індукційні котушки. Головки нового типу набагато досконаліші від індукційних, тому ємність магнітних дисків збільшилася на два порядки. Таким чином, досягнення спінтроніки істотно підвищили швидкодію комп'ютерів і щільність запису інформації.

3.7.3. Енергонезалежна пам'ять на тунельному магнітоопорі

Після зміни орієнтації магнітних моментів елемент може зберігати намагніченість до нового перемикання, і тому його можна використовувати як елемент пам'яті. Такі елементи застосовуються у магнітній пам'яті *MRAM*.

Спін-залежне тунелювання забезпечує значну ефективність такої пам'яті, схематично показаної на рис. 3.25. Запам'ятовувальний пристрій з довільним порядком вибірки сформовано з двох ортогональних у площині масивів паралельних феромагнітних доріжок, розділених у просторі тонким ізолювальним шаром. Кожне перетинання доріжок діє як магнітний тунельний перехід. Коли напрямки намагніченості двох протилежних феромагнітних ділянок вирівнюються зовнішнім магнітним полем, тунельний опір стає нижчим, ніж у випадку, коли вони протилежно напрямлені. Для практичного застосування в пристроях пам'яті необхідна зміна опору принаймні на 30 %.

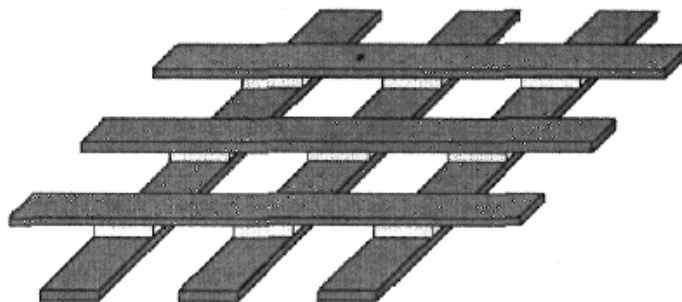


Рис. 3.25. Фрагмент запам'ятовувального пристрою з довільним порядком вибірки, побудований з елементів на тунельному магнітоопорі

3.7.4. Спін-вентильний транзистор

Цікавим приладом спінтроники є *спіновий польовий транзистор*. Принципову схему приладу показано на рис. 3.26, *а*. Це трьохелектродний прилад, аналогічний транзистору з металевою базою. Як і в традиційному польовому транзисторі, вузький канал поміщено між витоком і стоком. Над каналом розміщено третій електрод – заслін. Тут витік і стік – феромагнетики, намагнічені в одному напрямку (горизонтальні стрілки), а канал – напівпровідник з *2D* електронним газом.

Струм, що входить у канал із джерела, спін-поляризований. Якщо напруги на заслоні немає, то струм вільно проходить у стік (стан низького опору). Якщо на заслін подається напруга, то спін електронів струму прецесує (показано похилими стрілками в каналі). Підбираючи напругу на заслоні, можна регулювати змінювання орієнтації спінів електронів під час проходження каналу. Якщо в кінці каналу спіни електронів мають орієнтацію, показану на рис. 3.6.3, *a*, то електрони відбиваються від краю стоку. У цьому стані транзистор має високий опір. Таким чином, опір спінового польового транзистора може керуватися електричним полем заслона.

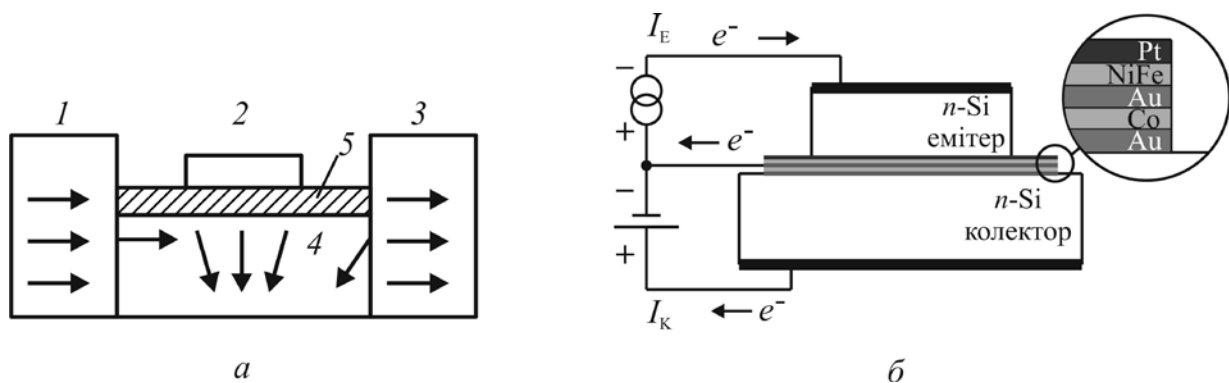


Рис. 3.26. Спін-вентильний транзистор: *a* – схематичне зображення; *б* – одна з можливих реалізацій з Si–Pt емітером, Si–Au колектором і NiFe–Au–Co спін-вентильною базою;
 1 – витік, 2 – заслін, 3 – стік, 4 – канал, 5 – підзаслонний діелектрик

Варіант реалізації спін-вентильного транзистора показано на рис. 3.26, *б*. Базова область транзистора містить металевий, багатошаровий спіновий вентиль між двома областями кремнію *n*-типу провідності, що діють як емітер і колектор. У такій структурі гарячий електрон проходить через спін-вентильну базу, щоб потрапити з емітера в колектор. Базу спроектовано як обмінну м'яку спін-вентильну систему, у якій наявні два феромагнітні матеріали: NiFe і Co. Вони мають різні коерцитивні сили й розділені прошарком з немагнітного матеріалу (Au).

Шари NiFe і Co внаслідок різниці коерцитивних сил дозволяють утворювати чітко виражену паралельну й антипаралельну орієнтацію намагніченості в широкому інтервалі температур. Їх можна індивідуально перемикаєти відповідним магнітним полем. На межі поділу між металевою

базою і напівпровідниками формуються бар'єри Шотткі. Для того щоб створити бажаний високоякісний бар'єр з випрямним ефектом, і на емітерному, і колекторному боці розміщують тонкі прошарки Pt і Au. Крім того, вони відокремлюють магнітні шари від безпосереднього контакту з кремнієм. Оскільки контакт Si–Pt утворює високий бар'єр Шотткі, його використовують як емітер. Колекторний діод Шотткі формується так, що він має більш низьку висоту бар'єра порівняно з емітерним діодом. Для виготовлення такого спін-вентильного транзистора використовують спеціально розроблену методику, що включає осадження металу на дві кремнієві пластини і їх наступне з'єднання в умовах ультрависокого вакууму.

Транзистор працює таким чином. Між емітером і базою встановлюється такий струм, за якого електрони інжектуються в базу перпендикулярно до шарів спін-заслона. Інжектовані електрони мають пройти через Si–Pt бар'єр Шотткі, і тому вони входять у базу як нерівноважні гарячі електрони. Енергія гарячих електронів визначається висотою емітерного бар'єра Шотткі, що становить зазвичай 0,5–1 еВ залежно від комбінації метал–напівпровідник. Як тільки гарячі електрони перетнуть базу, вони піддаються впливу як непружного, так і пружного розсіювання, що змінює і їх енергію, і розподіл їх моментів.

Електрони тільки тоді здатні увійти у колектор, коли вони набули достатньої енергії для подолання енергетичного бар'єра колектора. Висота цього бар'єра повинна бути трохи меншою, ніж емітерного. Однаково важливо і те, щоб момент появи гарячого електрона був узгоджений з доступними станами в колекторі. Частина зібраних у колекторі електронів і, отже, струм колектора істотно залежать від розсіювання в базі, яке є спін-залежним. Це регулюється перемиканням бази з узгодженого за намагніченістю низькоомного стану в антиузгоджений високоомний стан. Повне розсіювання керується зовнішнім магнітним полем, що змінює вирівнювання двох феромагнітних шарів спін-вентилля.

Такий спін-вентильний транзистор перспективний для пристроїв магнітної пам'яті та датчиків магнітного поля.

3.8. Молекулярна електроніка (молектроніка)

У молекулярній електроніці виокремлюють два основні напрями: макромолекулярну електроніку або *органічну електроніку* та мікромолекулярну електроніку або просто *молекулярну електроніку* (молектроніку).

3.8.1. Макромолекулярна електроніка

Як елементи електронних схем у макромолекулярній електроніці використовують тонкі (20–200 нм) плівки *органічних матеріалів*. Площа плівок у різних пристроях може складати від декількох квадратних мікрометрів (у транзисторах) до декількох квадратних сантиметрів (у фотоелементах). Найчастіше використовують полімери. У них поєднано багато електричних і оптичних властивостей діелектриків, напівпровідників і металів із властивими полімерам легкістю, пластичністю, більш простою й дешевою технологією.

За допомогою легування електропровідність полімерів може змінюватися від малої електропровідності (діелектриків) до великої електропровідності (високопровідних металів). *Провідні полімери* застосовують у мембранах гучномовців, для антистатичних покриттів (зокрема, для комп'ютерних дисків *Hitachi*), для захисту від електромагнітного випромінювання, а також у літографії як компоненти резистів.

Полімери (наприклад, поліанілінові) мають здатність легуватися електрохімічним способом. На їх основі виробляють легкі акумуляторні батареї. Їх електрорушійна сила приблизно така сама, як і свинцевих батарей, але густина струму все ж на порядок менша.

Нелеговані полімери – це зазвичай діелектрики, але іноді вони мають властивості напівпровідників. Різні полімери можуть мати як донорні, так і акцепторні властивості. На основі *напівпровідникових полімерів* за допомогою простої і дешевої технології були створені полімерні транзистори. Компанія *Philips* уже виготовила цілком полімерний чип площею 27 мм² з розміром елементів близько 5 мкм.

Однак полімерні транзистори мають низьку рухливість носіїв заряду й непридатні для застосування на частотах понад 100 кГц. Тому полімерні інтегральні мікросхеми не можна використовувати в комп'ютерах (через низьку швидкість опрацювання інформації), але їх застосовують у кодових замках, електронних ярликах тощо, де полімери з успіхом можуть замінити кремнієві мікросхеми.

Дедалі більше полімери застосовують в оптоелектроніці (цей напрям електроніки називають *органічною оптоелектронікою*). Тут використовують нелеговані або низьколеговані полімери. Натепер створено цілком полімерні фотодіоди й сонячні елементи на полімерних *p-n*-переходах з досить високим коефіцієнтом корисної дії.

Перспективна й швидко розвивається ще одна галузь електроніки – *органічні світлодіоди*. Метою багатьох розробок є створення дешевих джерел освітлення, кольорових плоских дисплеїв і органічних світлодіодів. Ефективність органічних перетворювачів електричної енергії у світлову досягає рівня кращих неорганічних приладів. Перевагами органічних світлодіодів є низька вартість і можливість створювати великі поверхні, що необхідно, наприклад, для висвітлення панелей і стін. Органічні світлодіоди можна застосовувати у плоских кольорових дисплеях, які тонші й дешевші, ніж рідкокристалічні. Уже розроблені світлові дорожні знаки, а також плоскі дисплеї, що застосовуються в різних приладах. Розробляють й телевізійні плоскі екрани.

Принцип роботи органічного світлодіода дуже простий. Прилад складається з електропровідного полімеру як одного з електродів, напівпровідникового полімеру в центрі й другого електрода (металевого). Якщо на структуру подається напруга, негативний металевий електрод інjektує у середній прошарок електрони, а позитивний електрод інjektує дірки. Під час рекомбінації цих зарядів генерується випромінювання. Ефективність перетворення електричної енергії у світлову становить 4–20 %, що можна порівняти з параметрами кристалічних світлодіодів. Полімерні світлодіоди можна виробляти швидко, дешево й у великих кількостях.

3.8.2. Мікромолекулярна електроніка

Як елементи мікроелектронних схем можна використовувати окремі органічні молекули або навіть їх фрагменти. Ідеї молекулярної електроніки – *молектроніки* – виникли ще в 70-ті роки минулого століття, але дотепер багато технологічних труднощів ще не подолано.

Теоретично було показано, що різні молекули можуть не тільки бути ізоляторами, але й проводити струм, а також діяти як діоди, елементи пам'яті й навіть транзистори. Однак експерименти з окремими молекулами в минулі роки були надзвичайно важкими. Тільки в останні роки інтерес до молекулярних пристроїв стрімко зріс, оскільки наближається межа мініатюризації технології інтегральних мікросхем на кремнії. Тому ведеться пошук нових рішень, що сприяли б до прогресу мікроелектроніки. Також з'явилися нові експериментальні засоби в нанотехнологіях, що дають змогу як оперувати окремими молекулами, так і створювати до них контакти.

Уперше ідея використовувати органічні молекули як елементну базу мікроелектроніки виникла в 1974 р., коли вчені запропонували модель випрямляча (діода), що складається лише з однієї органічної молекули. Дві половинки цієї молекули мають протилежні властивості стосовно електрона: одна може тільки віддавати електрон (донор), а друга – тільки приймати електрон (акцептор). Якщо помістити таку асиметричну молекулу між двома металевими електродами, то вся система проводитиме струм тільки в одному напрямку.

Інтерес до молекулярної електроніки обумовлений перспективами використання окремих молекул як базових елементів електронних схем. Виникає реальна можливість створення тривимірних схем з надвисокою щільністю елементів, надзвичайно високою швидкодією та низьким енергоспоживанням.

Молекули-провідники і молекули-ізолятори. Є багато видів *молекул-провідників струму*. Роль таких провідників щонайкраще виконують довгі ланцюжкові молекули з послідовними одинарними й подвій-

ними (або потрійними) зв'язками вуглецю. Два приклади таких молекул – полієн (C_nH_{n+2}) і поліфеніленетинілен – показано на рис. 3.27.

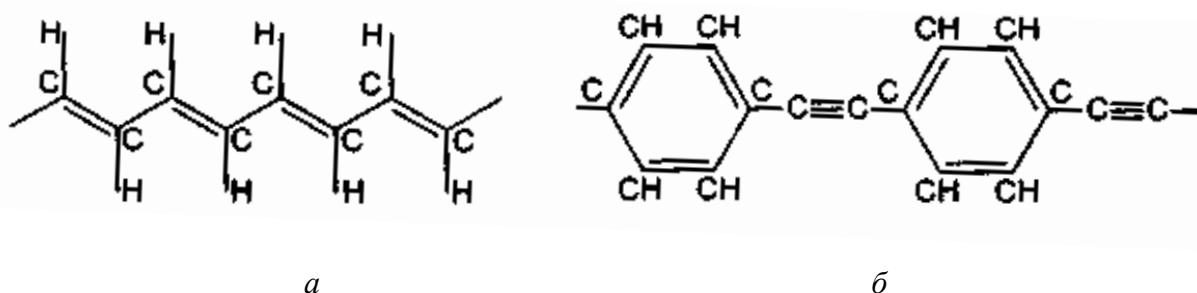


Рис. 3.27. Структура молекул полієну (а) і поліфеніленетинілену (б)

У таких молекулах «зовнішні» електрони атомів вуглецю вільно поширюються по всій молекулі. Це так звані *молекулярні* (розташовані на π -орбіталі) електрони та *делокалізовані орбіталі*, що забезпечують можливість перенесення електронів провідності вздовж усієї молекули.

Молекул з електроізоляційними властивостями дуже багато – це, наприклад, алкани C_nH_{2n+2} . У них зв'язки С–С і С–Н утворені *локалізованими* σ -орбіталями.

Натепер знайдено багато молекул, що можуть виконувати ролі діодів, транзисторів, перемикачів і логічних елементів. За допомогою таких молекул можна розробляти молекулярні інтегральні схеми. Але, якщо використовувати органічні молекули як базові елементи в межах традиційних схемотехнічних і технологічних прийомів, то ключовою проблемою стає *проблема контактів*. У будь-якому випадку для проектування молекулярних пристроїв необхідно знати електричний опір контакту «молекула – з'єднувальний провідник», а також характеристики молекул-діодів, тріодів, перемикачів. Для їх експериментального визначення треба приєднати джерело струму, амперметр і вольтметр до кінців індивідуальної молекули. Частково ці проблеми вирішено.

Контактні наноелектроди. Контакти повинні бути омичними, мати малий опір порівняно з опором самої молекули, а середовище, що оточує й підтримує саму молекулу, повинно мати електричний опір на кіль-

ка порядків більший, ніж досліджувана молекула. Тільки за таких умов можна вважати, що вимірювані характеристики самих молекул не спотворені навколишнім середовищем.

У лабораторних умовах уже реалізовано кілька методів сполучення молекул з електродами. Зокрема, якісний електричний контакт забезпечує **хімічний зв'язок** між молекулою й електродом. Експериментально встановлено, що сильний хімічний зв'язок утворюється між атомами сірки (або селену) і атомами золота (або срібла). Тому в більшості експериментів використовувалися золоті електроди й вимірювався опір органічних молекул з кінцевими групами, що містять атоми сірки. Для формування електродів, між якими розміщуються молекули, з'єднані з ними кінцями, застосовується кілька методів. Один з них показано на рис. 3.28.

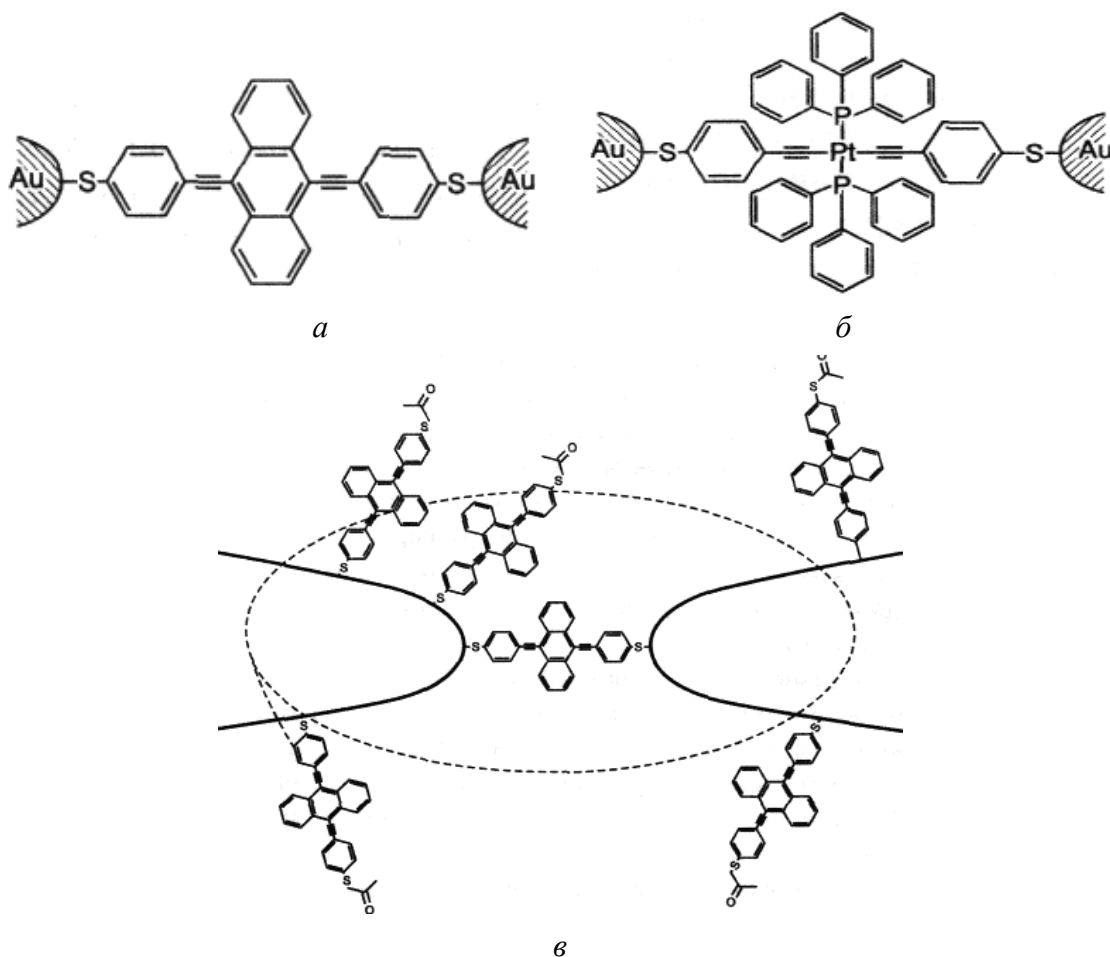


Рис. 3.28. Молекулярні структури із золотими електродами: *a* – молекула-провідник; *б* – молекула-ізолятор; *в* – молекула-провідник, з'єднана з двома електродами

Молекула-провідник (рис. 3.28, *a*) і молекула-ізолятор (рис. 3.28, *б*) мають довжину близько 2 нм, однакові кінцеві групи й однакову кінцеву симетрію. Дослідження показало, що для молекул-провідників вимірюваний опір становить близько 2 МОм. Водночас для молекул-ізоляторів опір становить близько 5 ГОм, тобто опори різняться у $2,5 \cdot 10^3$ разів. Принципову схему дослідження показано на рис. 3.28, *в*. Вважається, що тільки одна молекула розміщена між електродами. Але цілком можливо, що цих молекул може бути дві або більше.

В описаному методі немає достовірних даних про кількість молекул між електродами та інформації про реальну форму й структуру металевих контактів поблизу молекули. З більшою надійністю установити наявність між контактами єдиної молекули дозволяє метод димерів. Приклади структури молекул-димерів і реалізація контактів з ними показано на рис. 3.29.

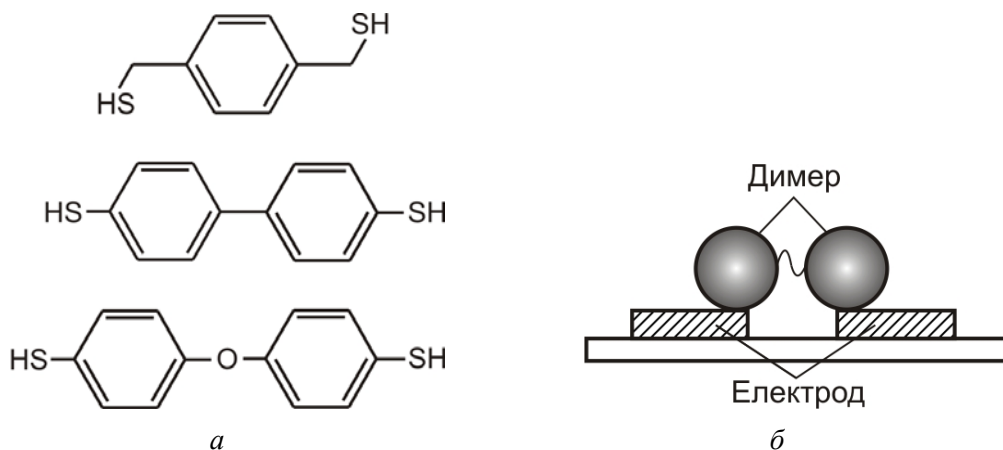


Рис. 3.29. Приклади димерів (*a*) і схема димера у контакті з двома електродами (*б*)

Отже, вже знайдено способи з'єднання кінців деяких органічних молекул з електродами. Експериментально показано, що індивідуальні молекули здатні проводити струм; експериментально виміряно опір ряду молекул. Показано, що провідність молекули залежить від її структури і вольт-амперні характеристики переходу «метал–молекула–метал» є нелінійними. Знайдено, що на кривих залежностей струму від напруги $I(U)$ спостерігаються особливості, які можна інтерпретувати як прояв кулонівської блокади (див. підрозд. 1.4).

Молекули-діоди. Як приклад молекулярного діода на рис. 3.30, *a* показано молекулу, що складається з двох фрагментів: 1 – тетраціанохінодіметан (акцептор) і 2 – тетратіофульвален (донор), з'єднаних системою метиленових містків (3).

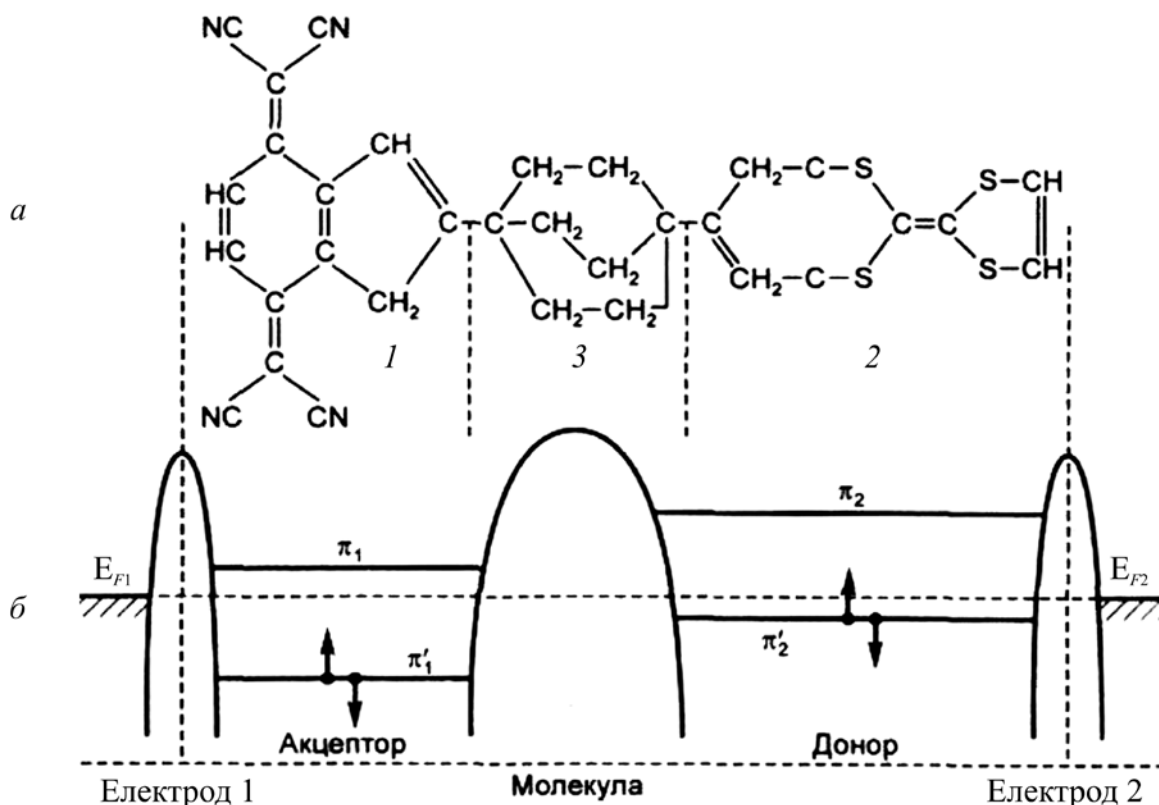


Рис. 3.30. Приклад молекулярного діода: *a* – молекулярна структура; *б* – енергетична діаграма діода за відсутності напруги між електродами

Акцептор 1 має низькорозміщену вільну орбіталь π_1 , а донор 2 – вільну орбіталь з більш високою енергією π_2 . Донор і акцептор розділені ізолювальною підгрупою 3. Молекула поміщена між двома металевими електродами з рівнями Фермі E_{F1} і E_{F2} . У металах (за низьких температур) заповнені майже всі стани до E_{F1} і E_{F2} .

Якщо на електрод 1 подати «мінус», а на електрод 2 «плюс» напруги, то рівень E_{F1} підніметься, і електрони будуть переходити з металу на вільний рівень π_1 . Рівень E_{F2} понизиться, на нього надходитимуть електрони із зайнятого рівня π_2 . Рівень π_2 звільнятиметься, і на нього почнуть тунелювати електрони, що перебувають на рівні π_1 . Струм тече від

електрода 1 до електрода 2, електрони під час руху знижують енергію на кожному рівні. Якщо змінити полярність електродів, то на вільний рівень π_2 електрони з електрода 2 надходитимуть за набагато більшої напруги, оскільки рівень π_2 розміщений високо. Таким чином, спостерігається одностороння провідність, характерна для діодів.

Молекулярні транзистори. Принципову схему одного з таких транзисторів показано на рис. 3.31. Молекулярний прилад поміщено на підкладці сильнолегованого кремнію Si, що є заслоном. Підкладку покрито шаром ізолювального SiO_2 товщиною 30 нм. На цей діоксид нанесено смужку золота шириною 200 нм і товщиною 10 нм із розривом, у якому одна з молекул прикріплена кінцями (атомами сірки) до електродів. Цей транзистор – одноелектронний: острівцем у ньому є іон кобальту. Між цим іоном і електродами є тунельні бар'єри. Струмом у каналі між витоком і стоком керує електричне поле заслону – молекулярний транзистор є аналогом польового транзистора.

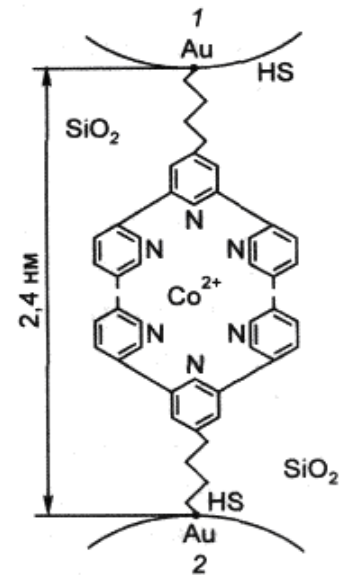


Рис. 3.31. Схема молекулярного транзистора

Якщо напруга на заслоні менша від деякого критичного значення, то на вольт-амперних характеристиках спостерігаються ділянки кулонівської блокади. За певної напруги на заслоні блокада проривається, і струм через транзистор тече навіть за дуже малої напруги між витоком і стоком. Після прориву блокади значення струму, що проходить через молекули, становить декілька десятих мікроампера за різниці потенціалів близько 0,1 В; опір транзистора – 0,1–1 ГОм.

Таким чином, за допомогою зміни напруги на заслоні молекулярний транзистор можна перемикаєти з непровідного стану в провідний. Натепер є кілька варіантів таких пристроїв і способів їх виготовлення.

Елементи пам'яті. Знайдено чимало молекул, що можуть перебувати у двох стабільних станах з різними значеннями електропровідності.

Такі молекули можна використовувати як перемикачі або як елементи пам'яті. Приклад катенованої молекули, стан якої змінюється з подачею напруги, показано на рис. 3.32. (Катенованими називають молекули, у яких одне молекулярне кільце механічно зчеплено з іншим кільцем; довжина молекули – 1 нм, ширина – 0,5 нм).

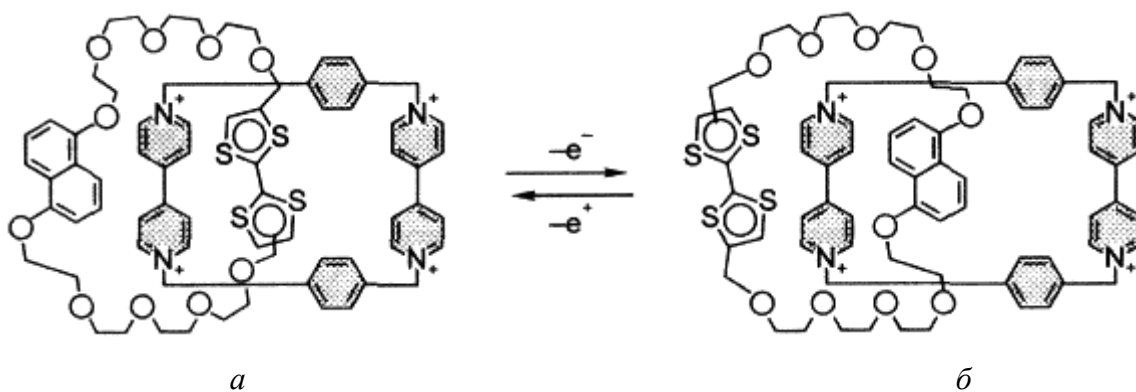


Рис. 3.32. Схематичне зображення одного з варіантів молекулярного елемента пам'яті

У розімкненому стані (рис. 3.32, *a*) молекула проводить струм значно гірше, у випадку взаємного розташування кілець, показаному на рис. 3.32, *б*. Напруга, що видаляє електрон, спричиняє окиснення. Це означає, що група, яка містить атоми сірки S, стає додатно іонізованою й електростатично відштовхується від групи, кільце якої містить іони азоту N. Це приводить до деформації кільця, розміщеного в лівій частині молекули (рис. 3.32, *a*). Молекула набуває форми, показаної на рис. 3.32, *б*. Така форма відповідає замкнутому стану, і електропровідність системи кілець збільшується.

Подача напруги зворотної полярності викликає хімічне відновлення, і молекула повертається у стан, показаний на рис. 3.32, *a*. Обидва стани (рис. 3.32, *a*, *б*) є стабільними. Під дією зовнішньої напруги перехід з одного стану в інший відбувається швидко й у зворотному напрямку. Тому така молекула може бути використана для запам'ятовування інформації: «0» – це стан, показаний на рис. 3.32, *a*; «1» – стан, показаний на рис. 3.32, *б*. Експерименти проводилися з упорядкованими моношарами таких молекул; на них подавалася напруга ± 2 В.

Відомо багато органічних молекул, здатних перемикатися під дією напруги або світла.

Елементи комп'ютерної логіки. Важливим кроком у розвитку молекулярної схемотехніки стала відмова від простого копіювання напівпровідникових схем із заміною в них звичайних транзисторів на молекулярні. Існує безліч як природних, так і синтезованих молекул, що самі по собі можуть бути логічними елементами. Їх поділяють на два типи.

Перший тип – це молекули, що мають два стійкі стани, які можна позначити як «0» і «1». Навчившись перемикати їх з одного стану в інший за допомогою зовнішніх впливів, можна створити вже готовий вентиль.

Один з таких логічних елементів – схему, що відтворює операцію «НІ – І» з двома входами, показано на рис. 3.33. Електрон буде проходити через молекулярний ланцюжок тільки в ті моменти, коли на обох входах не буде сигналу.

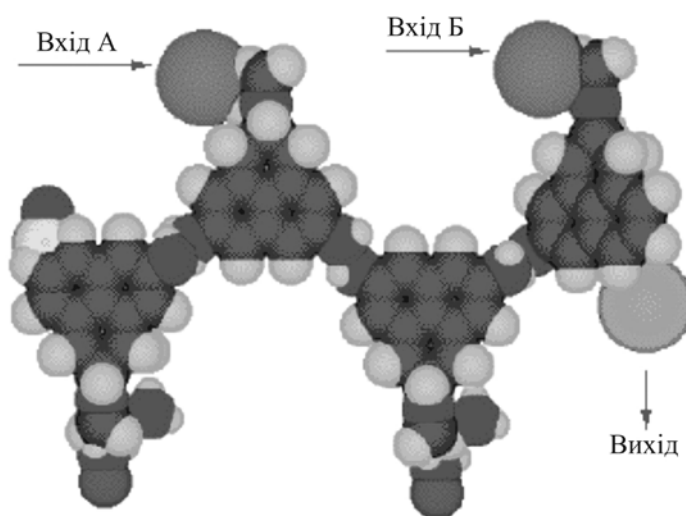


Рис. 3.33. Молекулярний логічний елемент «НІ – І» з двома входами

Молекули другого типу містять фрагменти, здатні виконувати роль керувальних груповань. Одна така молекула може працювати як логічно активний елемент «НІ – І», «НІ – АБО» та ін. (при цьому керувальні групування будуть «входами» елемента).

Досягнуто певних успіхів у виготовленні логічних вентилів на основі молекул ротаксанів. Такий вентиль складається з двох типів молекул: цик-

лічної («бусини») й лінійної («нитки»). У працюючому пристрої «бусина» може бути нанизаною на «нитку», займаючи на ній одне з двох можливих стійких положень (рис. 3.34). У робочому положенні «бусина» нанизана на «нитку». Елемент перемикається за рахунок переміщення «бусини» з положення А в положення Б (і назад). Перехід з одного положення в інше, тобто перемикання вентиля, відбувається унаслідок зміни кислотно-лужного балансу середовища. Такий перехід є відновлювальним, і ним можна керувати за допомогою електричних сигналів. У процесі перемикання значно зміщується смуга поглинання світла молекулами ротаксанів, що дає змогу зчитувати інформацію оптичним способом.

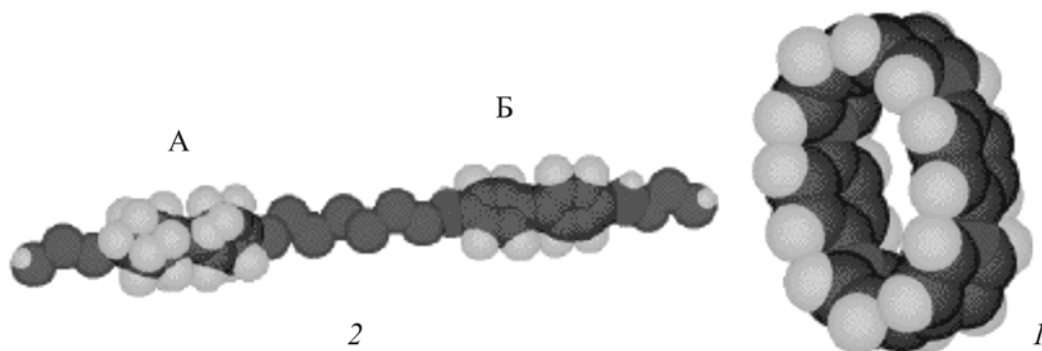


Рис. 3.34. Логічний елемент на основі молекул ротаксану:

1 – циклічний компонент, або «бусина»; 2 – лінійний компонент, або «нитка»

Молекули ротаксанів можуть бути сполучені в полімерні ланцюги різних довжин та складності, які будуть виконувати логічні функції за рахунок передавання сигналу перемиканням уздовж ланцюгів.

Як тригери зручніше використовувати такі молекули, які мають ізомерні форми. Вони характеризуються однаковою молекулярною масою і складом, але розрізняються будовою або розміщенням атомів у просторі. Деякі з них можуть змінювати форми під зовнішнім впливом.

Наприклад, молекула сполуки типу спіробензипірану, що перебуває у стані «0», може бути перемкнута у стан «1» за допомогою ультрафіолетового випромінювання, а в зворотному напрямку – за допомогою світла видимого діапазону (рис. 3.35). На основі такого тригера можна будувати як пристрої оперативної пам'яті, так і елементи, що виконують логічні

функції. Подібні фотоперемикальні системи відіграють важливу роль у процесах зорового сприйняття у тварин і фотосинтезу рослин: поглинаючи фотон, молекули родопсину й хлорофілу перебудовують свою структуру, змінюючи при цьому реакційну здатність.

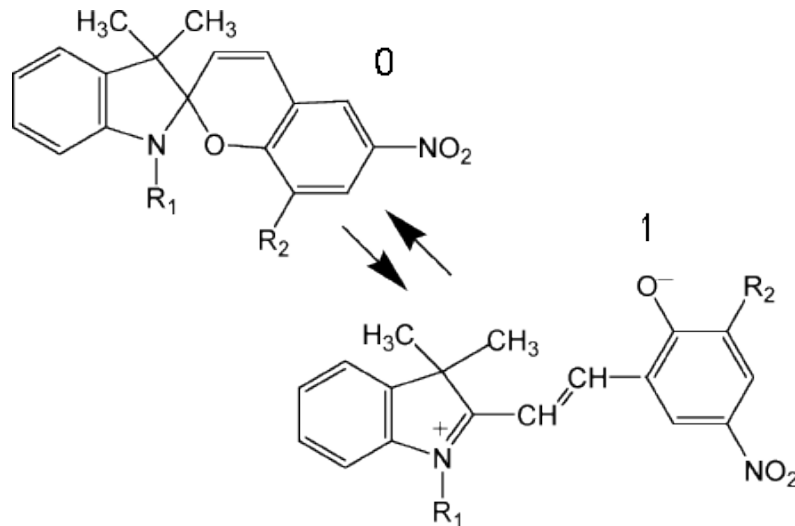


Рис. 3.35. Молекула-фотоізомер (сполука типу спіробензипірану). Перемикання молекули зі стану «0» у стан «1» (і назад) збуджується квантами світла з різними довжинами хвиль

Молекулярні інтегральні мікросхеми. Оскільки знайдені різні за електричними властивостями молекули – провідники, ізолятори, діоди, транзистори, логічні елементи й перемикачі – то на їх основі можна було б розробляти різні *молекулярні інтегральні схеми*. Фахівці передбачають появу молекулярних комп’ютерів приблизно до 2015 р. Нині уже розроблено багато варіантів схем молекулярного комп’ютера. На 1 см² поверхні можливе розміщення близько 10¹³ молекулярних логічних елементів. Це в 10⁴ разів більше від щільності елементів в сучасних чипах. Теоретично час відгуку молекулярного транзистора на зовнішній вплив сягає близько 10⁻¹⁵ с, тоді як у сучасних пристроях цей час становить близько 10⁻⁹ с. У результаті ефективність молекулярного комп’ютера порівняно із сучасними мала б підвищитися приблизно в 10¹⁰ разів. Однак ключова проблема молекулярної електроніки – це інтеграція молекул у схему. Молекулярний пристрій має являти собою складні розгалужені ланцюжки з атомних груповань. Підходи до створення базових елементів схем

добре розроблені, але можливості їх інтеграції, яка б забезпечувала роботу схеми, ще далекі від практичної реалізації.

Принцип реалізації зрозумілий – це має бути процес *самосполучення* (або *самоскладання*), заснований на молекулярному розпізнаванні взаємно доповняльних структур. Такий принцип сполучення передбачає природа для створення складних функціональних структур типу ДНК. Натепер вже розроблено технології деяких простих процесів самоскладання. Молекули ДНК можуть бути приєднані до неорганічних і органічних частинок. Це дасть змогу створити «гібридні» пристрої. Наприклад, розроблено способи приєднання нанодротів до вільних кінців ДНК. Створено ДНК-чипи і ДНК-матриці – пристрої, у яких ланцюжки ДНК закріплені на твердотільній підкладці (скляній, кремнієвій і т. ін.).

ДНК-матриці можуть містити від 10^2 до 10^4 сайтів (ділянок) на поверхні чипа. Розмір таких сайтів становить 10–100 мкм, причому кожен сайт містить від 10^6 до 10^9 амінокислотних послідовностей ДНК. ДНК-чипи уже використовуються в мікробіологічних дослідженнях. Розробляються електронно-активні матриці ДНК, що створюють регульовані електричні поля на кожному сайті. Поля, що утворюються під час реакції гібридизації ДНК, направляють самоскладання молекул ДНК на визначених сайтах на поверхні чипа. Такі активні пристрої здатні переносити заряджені молекули (ДНК, РНК, білки й ін.) із заданого сайту на поверхню пристрою або навпаки (технологія керованого ДНК-самоскладання). Ця технологія дає змогу здійснювати самоскладання молекулярних ланцюжків (двовимірних і тривимірних). Відомі також інші методи самоскладання агрегатів молекул на твердотільних підкладках.

Контрольні запитання

1. Наведіть приклади приладів з елементами нанорозмірних структур.
2. За якими ознаками гетеропереходи можна віднести до наноструктур?
3. Нарисуйте енергетичну діаграму біполярного транзистора з гетеропереходом, емітером якого є широкозонний напівпровідник.
4. Чому дорівнює коефіцієнт інжекції гетеротранзистора?
5. Які переваги мають гетеротранзистори порівняно з біполярними транзисторами з гомопереходами?
6. Які матеріали використовують для утворення гетеротранзисторів?
7. Наведіть загальну характеристику польових гетеротранзисторів.
8. Що являє собою польовий гетеротранзистор із селективним легуванням?
9. Поясніть, чому рухливість електронів у провідному каналі ПТГСЛ значно вища за рухливість у звичайних МДН-транзисторах?
10. Напишіть формулу граничної частоти ПТГСЛ.
11. За яких умов електрони називають гарячими?
12. Що собою являє транзистор з балістичною інжекцією гарячих електронів?
13. Зобразіть структуру й енергетичну діаграму балістичного транзистора на гарячих електронах.
14. Поясніть, чому балістичні транзистори мають високий коефіцієнт підсилення за струмом і граничну частоту?
15. Що таке транзистор з перенесенням заряду у просторі?
16. Зобразіть структуру транзистора з перенесенням заряду у просторі. Поясніть механізм утворення від'ємного диференціального опору у транзисторі.
17. Поясніть сутність резонансно-тунельного ефекту.
18. Зобразіть квантову структуру з подвійним бар'єром; поясніть механізм проходження електричного струму через таку структуру.
19. Наведіть приклади приладів на резонансно-тунельному ефекті. Охарактеризуйте принцип їх роботи.

20. Зобразіть структуру й поясніть роботу транзистора з проникною базою.
21. Поясніть механізм кулонівської блокади.
22. Поясніть принцип роботи одноелектронного транзистора.
23. Де застосовуються вуглецеві нанотрубки?
24. Що таке спінтроніка?
25. Опишіть принцип реалізації гігантського магнітоопору.
26. Як діє енергонезалежна пам'ять на тунельному магнітоопорі
27. Опишіть принцип дії спін-вентильного транзистора.
28. Де застосовують макромолекулярну молектроніку?
29. Як працюють молекули-діоди?
30. Поясніть принцип дії молекулярного транзистора.
31. Поясніть принцип дії перемикальних пристроїв на молекулярних структурах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кравченко А. Ф. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности / А. Ф. Кравченко, В. Н. Овсянко. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. – 448 с.
2. Золотухин И. В. Основные направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
3. Воронов С. А. Физическое материаловедение / С. А. Воронов, Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко. – К.: НТУУ «КПИ», 2004. – 194 с.
4. Драгунов В. П. Основы нанoeлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – М.: Физматкнига, 2006. – 494 с.
5. Заячук Д. М. Нанорозмірні структури і надгратки / Д. М. Заячук. – Л.: Львівська політехніка, 2006. – 220 с.
6. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 415 с.
7. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Л.: Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
8. Лозовский В. Н. Нанотехнология в электронике / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, С. В. Лозовский. – М.: Лань, 2008. – 327 с.
9. Поплавко Ю. М. Фізичне матеріалознавство. Ч. 2. Діелектрики / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, С. О. Воронов, Ю. І. Якименко. – К.: НТУУ «КПИ», 2007. – 390 с.
10. Waser Rainer. Nanoelectronics and information technology. – Wiley-VCH, 2005. – 1001 p.
11. Hari Singh Nalva. Nanostructured materials and nanotechnology. – Academic Press, 2002. – 834 p.