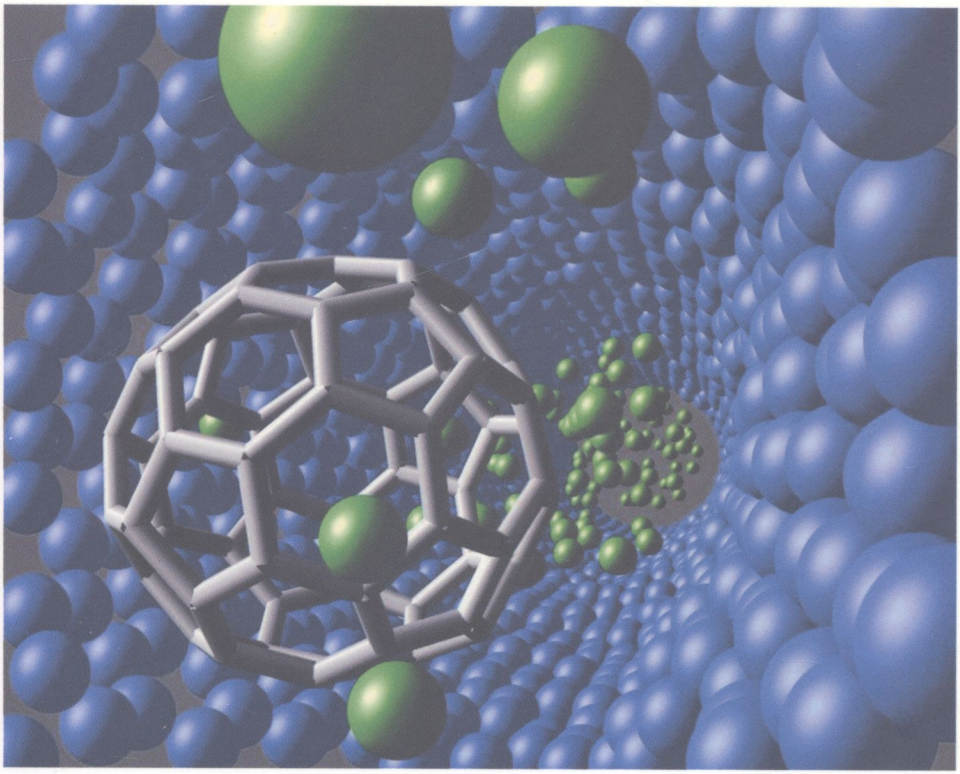
620.3(075)
Н19

О. М. НАЗАРОВ, М. М. НИЩЕНКО

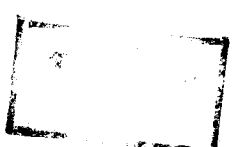
НАНОСТРУКТУРИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Національний авіаційний університет

О. М. Назаров, М. М. Нищенко

НАНОСТРУКТУРИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ



Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

НТБ ВНТУ
467697
620.3(075) Н19 2012
Назаров О.М. Наноструктури та нанотехнолс

Київ 2012

УДК 53.086 (075.8)
ББК В371.13я7
Н 192

Рецензенти:

В. А. Скришевський — д-р фіз.-мат. наук, проф.
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка);

В. М. Уваров — д-р фіз.-мат. наук, проф., чл.-кор. НАН України
(Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України);

Л. Ю. Куницька — канд. фіз.-мат. наук, доц.
(Національний авіаційний університет)

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
(лист № 1/11–10601 від 17.11.2010 р.)

Назаров О. М.

Н 192 Наноструктури та нанотехнології : навч. посіб. / О. М. Назаров, М. М. Нищенко. — К. : НАУ, 2012. — 248 с.

ISBN 978-966-598-785-7

Викладено основи фізики нанорозмірних структур і систем. Розглянуто фізичні принципи побудови і роботи приладів, що використовують нанорозмірні робочі шари або нановключення різних матеріалів. Подано основні технології отримання нанокластерів, наноструктур і наносистем, що будуються з різного класу матеріалів.

Для студентів вищих навчальних закладів.

467697

УДК 53.086 (075.8)
ББК В371.13я7

© Назаров О. М.,
Нищенко М. М., 2012
© НАУ, 2012

SBN 978-966-598-785-7

НТБ ВНТУ
м. Вінниця

ЗМІСТ

Передмова 9
Вступ 11

ЧАСТИНА І
ВЛАСТИВОСТІ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК І НАНОСТРУКТУР 13

Розділ 1. Типи наноструктур та їх атомна будова 13
1.1. Загальні ознаки наноматеріалів 13
1.2. Критерії визначення і фізичні ознаки наноструктур 14
1.3. Елементи низькорозмірних структур 17
Запитання та завдання для самоконтролю 19

Розділ 2. Квантово-розмірні системи 19
2.1. Квантове обмеження в нескінченному прямокутному потенціалі 19
2.2. Енергетичні стани в обмеженому прямокутному потенціалі 23
2.3. Щільність станів у низькорозмірних системах 25
2.3.1. Щільність станів для тривимірного простору (немає обмеження) 26
2.3.2. Щільність станів для двовимірного простору (квантова яма) 27
2.3.3. Щільність станів для одновимірного випадку (квантова нитка) 28
2.3.4. Нульвимірний випадок (квантова точка) 29
Запитання та завдання для самоконтролю 29

Розділ 3. Кластери, їх атомна будова і технологія одержання 30
3.1. Основні поняття та ознаки наночастинок 30
3.2. Технології отримання нанокластерів 31
3.2.1. Способи отримання нанокластерів 31

3.2.2. Джерела одержання кластерів ... 31
3.2.3. Ліганд-стабілізація ... 32
3.2.4. Формування кластерних систем шляхом газофазного синтезу (конденсації пари) ... 33
3.3. Структура і форма малих частинок конденсату ... 35
3.4. Динамічні властивості атомів у кластерах ... 39
3.5. Кластерні моделі ... 41
3.5.1. Термодинамічна модель ... 41
3.5.2. Модель желе ... 44
Запитання та завдання для самоконтролю ... 47

Розділ 4. Властивості ізольованих кластерів ... 47
4.1. Основні властивості нанокластерів ... 47
4.1.1. Кластери металів ... 47
4.1.2. Кластери напівпровідників і молекул ... 48
4.1.3. Поверхнева енергія наночастинок ... 48
4.2. Механічні властивості нанокластерів ... 50
4.3. Оптичні властивості нанокластерів ... 54
4.3.1. Поглинання світла наночастинками ... 54
4.3.2. Затухання світла у наночастинках ... 57
4.3.3. Екстинкція в металевих наночастинках ... 58
4.4. Магнітні властивості кластерів ... 61
4.4.1. Основні поняття ... 61
4.4.2. Суперпарамагнетизм ... 62
4.5. Застосування нанокластерів ... 68
Запитання та завдання для самоконтролю ... 69

Розділ 5. Вуглецеві наноструктури ... 69
5.1. Електронна структура атома вуглецю та його електронні зв'язки ... 69
5.2. Графіт ... 73
5.2.1. Структура графіту ... 73
5.2.2. Одержання графіту ... 75
5.2.3. Властивості графіту ... 75
5.2.4. Застосування графіту ... 80
5.3. Графен ... 81
5.3.1. Структура графену ... 81
5.3.2. Основні властивості графену ... 81
5.3.3. Одержання графену ... 81

5.3.4. Електронні властивості графену 82
5.3.5. Рухливість носіїв заряду та ефективна маса в графені 83
5.4. Фулерени та їх похідні 86
5.4.1. Основні поняття 86
5.4.2. Утворення фулеренів та їх будова 86
5.4.3. Структура зв'язків у фулерені 87
5.4.4. Властивості фулеренів 87
5.4.5. Похідні фулерену 92
5.5. Вуглецеві нанотрубки 94
5.5.1. Основні поняття 94
5.5.2. Будова та електронна структура 94
5.5.3. Методи одержання вуглецевих нанотрубок 97
5.5.4. Дефекти будови вуглецевих нанотрубок 101
5.5.5. Властивості вуглецевих нанотрубок 105
5.5.6. Застосування вуглецевих нанотрубок 118
Запитання та завдання для самоконтролю 119

ЧАСТИНА ІІ
ВЛАСТИВОСТІ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМ 120

Розділ 6. Розмірні ефекти і наноприлади на базі систем метал – діелектрик – напівпровідник 120
6.1. Основні поняття про розмірні ефекти 120
6.2. Закони масштабування приладів типу метал – діелектрик – напівпровідник 123
6.2.1. МДН транзистор, найпростіший розгляд його вольт-амперної характеристики 124
6.2.2. Принципи масштабування 126
6.2.3. Фундаментальні фізичні обмеження 128
6.2.4. Обмеження, пов'язані із властивостями матеріалу 129
6.2.5. Обмеження, пов'язані із функціонуванням приладу 131
6.2.6. Імпіричний закон Мура. Перспективи розвитку мікроелектронних приладів 132
Запитання та завдання для самоконтролю 134

Розділ 7. Технології для створення наноелектронних приладів 135
7.1. Літографічні методи для схем нового покоління 135
7.1.1. Ультрафіолетова фотолітографія 135
7.1.2. Електронна літографія 139
7.1.3. Іонна та рентгенівська літографії 142
7.1.4. Наноімпринт 143
7.1.5. Маніпуляція з атомами 146
7.2. Методи отримання тонких і супертонких плівкових напівпровідникових та діелектричних матеріалів 147
7.2.1. Епітаксія із парогазової суміші 147
7.2.2. Молекулярно-променева епітаксія 149
7.2.3. Осадження атомних шарів 150
7.3. Плазмові технології в сучасній електроніці 153
7.3.1. Головні поняття про процеси в плазмі 154
7.3.2. Розряд у газі при постійній напрузі. Тліючий розряд 155
7.3.3. Плазмовий розряд при змінній напрузі 156
7.3.4. Методи плазмового травлення 158
7.3.5. Плазмово-прискорене осадження з газової фази (PECVD) 160
7.4. Іонна імплантація і методи відпалу дефектів імплантації 161
7.4.1. Обладнання і головні параметри іонної імплантації 161
7.4.2. Розподіл іонів у матеріалі 163
7.4.3. Формування дефектів у процесі іонної імплантації та їх відпал 166
Запитання та завдання для самоконтролю 170

Розділ 8. Квантово-розмірні гетероструктури і прилади на їх основі 170
8.1. Основні поняття. Модель Андерсона 170
8.2. Селективно-легований гетероперехід і селективно-легований польовий транзистор 172
8.3. Напівпровідникові надгратки 177

8.4. Гетеробіполярний транзистор 178
8.5. Транзистори на гарячих (балістичних) носіях 181
8.6. Транзистор із проникною базою 183
8.7. Резонансно-тунельний діод 184
Запитання та завдання для самоконтролю 186

Розділ 9. Системи кремній на ізоляторі — основа сучасної наноелектроніки 187
9.1. Позитивні якості приладів і інтегральних схем, виготовлених на основі структур системи кремній на ізоляторі 187
9.2. Технології отримання систем кремній на ізоляторі 191
9.2.1. Структури кремнію на сапфірі 191
9.2.2. Зонна перекристалізація полікристалічного кремнію 193
9.2.3. Створення внутрішніх діелектричних шарів за допомогою іонного синтезу 194
9.2.4. Створення структур КНІ методом спікання пластин 197
9.3. Транзистори КНІ часткового збіднiння 202
9.3.1. Кінк-ефект 204
9.3.2. Ефект паразитного біполярного транзистора 205
9.3.3. Релаксаційні процеси у струмі каналу транзистора під час прикладання до затвора східчастої напруги 206
9.3.4. Методи пригнічення ефектів плаваючого потенціалу у плівці 207
9.4. Транзистори КНІ повного збіднiння 208
9.4.1. Основні поняття, порогова напруга 208
9.4.2. Особливості роботи КНІ транзисторів повного збіднiння 211
9.4.3. Багатозатворні КНІ транзистори 214
9.5. Квантово-розмірні транзистори КНІ 216
Запитання та завдання для самоконтролю 220

Розділ 10. Одноелектронні прилади 221
10.1. Основні елементи одноелектронних приладів 221
10.2. Одноелектронний транзистор 225
10.2.1. Кулонівська блокада під час проходження заряду крізь два тунельних бар'єри 225
10.2.2. Кулонівська блокада в одноелектронному транзисторі 228
10.3. Одноелектронна пам'ять 231
10.3.1. Елементи енергонезалежної пам'яті на наноструктурованому кремнієвому каналі 231
10.3.2. Елементи енергонезалежної пам'яті з нанокристалітами в ролі плаваючого затвора 233
10.4. Технології одержання одноелектронних приладів і елементи схем одноелектронної логіки 236
10.4.1. Сучасні одноелектронні транзистори та їх параметри 236
10.4.2. Елементи одноелектронної логіки 240
Запитання та завдання для самоконтролю 242

ПІСЛЯМОВА 243

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 244

ПЕРЕДМОВА

Цей навчальний посібник є результатом удосконалення навчального матеріалу, який автори протягом останніх десяти років викладали у межах курсу лекцій «Електроніка і нанотехнології» та «Наноструктури і нанотехнології» для магістрів спеціальності «Прикладна фізика» спочатку у Національному технічному університеті «Київський політехнічний інститут», а потім у Національному авіаційному університеті.

Галузь нанофізики і нанотехнологій останніми роками розвивається дуже швидко, і науковий та педагогічний світ насичується монографіями і підручниками, що описують головні питання, напрями і технології, які пропонує нам нанофізика. Водночас як в Україні, так і в країнах СНД кількість підручників із нанофізики ще недостатня, щоб розкрити усі важливі питання, які виникають під час роботи на цьому комплексному напрямі.

Підручники, які на цей час вийшли з друку в Україні, концентрують увагу більше на оптичних властивостях наноструктур, як, наприклад, у виданні Київського національного університету імені Тараса Шевченка В. В. Покропивного, Л. В. Поперенка «Фізика наноструктур», 2008, або на фізичних, оптичних властивостях і технології виготовлення багатошарових нанорозмірних систем типу надґраток, що працюють на тунельному ефекті, як у навчальному посібнику Д. М. Зайчука «Нанотехнології і наноструктури», видавництво «Львівська політехніка», Львів, 2009.

Метою цього навчального посібника є поєднання систематики і знань із матеріалознавства наночастинок і наноструктур із знаннями, технологічними методами і фізикою наноелектронних приладів, які стрімко захоплюють ринок сучасної інтегральної мікроелектроніки. З огляду на це навчальний посібник поділено на дві основні частини: 1) властивості і технологія отримання наночастинок і наноструктур; 2) властивості і технологія отримання наноелектронних систем.

У першій частині розглянуто систематику наночастинок і наносистем, головні квантово-розмірні ефекти, фізико-хімічні властивості і технології отримання наночастинок, нанокластерів і вугле-

цевих наноструктур, починаючи з кластерів та завершуючи фуле-ренами і вуглецевими нанотрубками.

У другій частині розглянуто технології і фізику наноструктурованих і нанорозмірних приладів, де використано як елемент наночастинки, нанокластери та нанорозмірні напівпровідникові і діелектричні шари; систематично подано технології отримання і фізичні властивості нанорозмірних приладів, що виготовляються на базі систем кремній на ізоляторі (КНІ), які в сучасному світі електроніки є базовими для створення різних нанорозмірних систем і приладів наноелектроніки на основі комплементарних систем метал-оксид-напівпровідник (КМОН), але здебільшого розглядаються у монографіях з цього питання, які дотепер ще не опубліковані українською чи російською мовою.

Посібник призначений для студентів бакалаврського рівня, які вивчають магістерський курс на фізико-технічних спеціальностях університетів. Але водночас посібник може бути корисним для спеціалістів, що працюють у галузі матеріалознавства і мікроелектроніки, а також для усіх, хто зацікавлений у поглибленні своїх знань мікросвіту і принципів роботи елементів сучасних приладів, якими користуються у повсякденному житті: переносні комп'ютери — ноутбуки; мобільні телефони; флеш-пам'ять і т. ін.

Для засвоєння матеріалу посібника необхідні попередні знання із загальної і квантової фізики, фізики твердого тіла, фізики напівпровідників і напівпровідникових приладів.

Розділи 1–5, а також вступ написано доктором фіз.-мат. наук, професором М. М. Нищенко, розділи 6–10 і післямова написано доктором фіз.-мат. наук, професором О. М. Назаровим.

ВСТУП

Матеріали в наноструктурному стані мають комплекс рідкісних властивостей, які не можуть бути одержані в мікро-, а тим більше у макроскопічному стані. Унікальність наноструктур полягає в тому, що їх властивості стають залежними від форми та розмірів: по-перше, за рахунок утворення на їх межах потенціальних бар'єрів, які обмежують рух носіїв заряду в одному, двох або трьох напрямках і задають електронним процесам і явищам переважно квантовий характер при домінуючій ролі поверхні поділу; по-друге, за рахунок сильної і нелінійної залежності рівноважної концентрації дефектів і властивостей від розмірів наноструктур.

Ефекти розмірного квантування викликають суттєву трансформацію електронної структури таких об'єктів, що може спостерігатись вже при кімнатних температурах. Зокрема, неперервний електронний спектр стає дискретним. Унаслідок цього фізичні величини, параметри і характеристики наноструктур, матеріалів і систем на їх основі досягають рекордних значень або мають якісно нові властивості. Характерними прикладами таких систем є молекулярні кристали — фулерити, нанокластери та матеріали з нанопорами (0D), вуглецеві нанотрубки (1D і 2D), графен (2D) тощо. Їх можна використовувати як адсорбенти, каталізатори, сенсори, комутаційні перемикачі підсилювачів, елементи пам'яті, матеріали для емітерів, перетворювачів енергії тощо.

До квантово-механічних ефектів у нанорозмірних структурах належать не тільки квантово-розмірні обмеження, але й інтерференція, балістичний транспорт (уздовж потенціальних бар'єрів) і тунелювання (крізь бар'єри), у тому числі резонансне (одноелектронне). Ці фундаментальні фізичні ефекти визначають електричні, оптичні, магнітні та інші властивості наноструктур.

Наноматеріали — матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм, і мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики.

Нанотехнології — сукупність методів і засобів перестановок атомів і молекул з метою отримання необхідних наноструктур із заданими параметрами. Нанотехнології забезпечують можливість контрольованим способом утворювати і модифікувати об'єкти, які включають компоненти за розмірами меншими ніж 100 нм, що мають принципово нові якості і дозволяють їх інтегрувати у самодостатні функціонуючі системи великого масштабу. Нанотехнологія — це міждисциплінарна

сфера науки, *в якій встановлюються закономірності фізико-хімічних процесів* у просторових областях нанометрових розмірів з метою керування окремими атомами і молекулами при створенні наноструктур та процес одержання і використання матеріалів на їх основі з принципово новими фізичними, хімічними і біологічними властивостями.

Наносистеми — повністю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально завершені системи та пристрої, характеристики яких кардинальним чином відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених за традиційними технологіями.

«Сировиною» для нанотехнологій є окремі атоми, молекули, молекулярні системи і нанорозмірні шари атомів, а не звичайні в традиційній технології мікронні або макроскопічні об'єми матеріалу.

Виникнення нанотехнології — це результат розвитку фундаментальної науки, а перспективи можливого використання нанотехнологій торкаються практично всіх напрямків діяльності людства. Дослідження останніх двох десятиріч відкрили важливу роль нанотехнологій у різних галузях науки і техніки (інформаційних технологіях, медицині, фізиці, хімії, матеріалознавстві, біології, екології тощо). Відбувається якісний стрибок, оскільки нанотехнологічний підхід означає напрямлене регулювання властивостями об'єктів на надмолекулярному і наноструктурному рівнях, що не було реалізовано раніше.

Найбільш перспективними є два підходи.

1. **Атомна збірка** — це *абсолютна* технологія і в цьому сенсі її можна порівняти з цифровим записом інформації, який дає точний запис інформації та її відтворення. Ідея атомної збірки запропонована в 1960 р. Р. Фейнманом і полягає в тому, що необхідну наноструктуру збирають з окремих атомів, розташовуючи необхідний атом у потрібному місці. Ця фантастична ідея стала реальністю із створенням скануючого тунельного мікроскопа.

2. **Самоорганізація.** Підходи самоорганізації (колективної поведінки атомів з утворенням упорядкованої структури) скорочують наші зусилля, але такі процеси реалізуються у вузькому діапазоні умов і при повному дотримуванні всіх законів нелінійної термодинаміки, тобто за наявності великої кількості обмежень. Регулюючи розміри, форму і склад наноструктур, можна у певних межах задавати таким матеріалам цілковито нові властивості або відомі, але якісно кращі, які зумовлюють рекордні параметри і характеристики елементів і пристроїв на їх основі. Це означає, що головним для розвитку нанотехнологій повинен бути професійний науковий підхід, що потребує великих зусиль, знань та вміння користуватись спеціальним обладнанням.

Частина I

ВЛАСТИВОСТІ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК І НАНОСТРУКТУР

Розділ 1
ТИПИ НАНОСТРУКТУР ТА ЇХ АТОМНА БУДОВА

1.1. Загальні ознаки наноматеріалів

Наноматеріали — це широкий клас матеріалів, які можуть існувати у вигляді як ізольованих індивідуальних наноструктур (кластерів), особливо в момент одержання, так і у вигляді тонких плівок, стрічки, компактованого порошку, композиту з матрично ізольованими або тунельно, магнітно, електрично зв'язаними наноструктурами чи кластерами у формі сфери, еліпса, голки, нанотрубки або у вигляді багатогранників (ікосаедрів). Багато з наноматеріалів є складними мікрооб'єктами, які наноструктуровані на поверхні (наприклад, квантові точки) або в об'ємі. Такі наноструктури можна розглядати як особливий стан речовини, тому що їх властивості не ідентичні властивостям як ізольованих атомів (молекул), так і мікро- або макроскопічної речовини.

Загальні ***ознаки*** *наноматеріалів, які відрізняють їх від традиційних і добре відомих матеріалів, можна визначити таким чином.*

1. Усі наноматеріали складаються з частинок розмірами меншими за 10–100 нм, які не виявляються неозброєним оком. Це означає, по-перше, що на одиниці площі можна розмістити більше функціональних пристроїв, по-друге, дозволяє вводити їх для діагностики або лікування у будь-який орган або локальну ділянку тіла людини.

2. Наноматеріали характеризуються великою площею поверхні або меж поділу, що дозволяє на багато порядків прискорити взаємодію з оточуючим середовищем, в якому вони перебувають (ад-

сорбція, каталіз, дифузія), хімічні або біохімічні реакції. Наприклад, фотокаталітичний розклад води на водень і кисень, поглинання домішок, токсинів і бактерій нанофільтрами, перенесення ліків, ферментів та нанопоглиначів випромінювання до патологічних (дефектних) клітин з метою їх подальшого вибіркового знищення НВЧ- або ІЧ-випромінюванням.

3. У наноматеріалах проявляються квантово-механічні ефекти, що дає можливість створювати прилади, основою яких є квантові точки, ями, дроти, надґратки тощо. Характерною особливістю таких квантово-розмірних структур є відсутність дефектів.

1.2. Критерії визначення і фізичні ознаки наноструктур

Перехід від дискретного електронного енергетичного спектра, властивого ізольованим атомам і молекулам, до зонного електронного енергетичного спектра, характерного для твердого тіла, відбувається через малі атомні агрегати — кластери, які є проміжними за розмірами. Відмінною ознакою кластерів є немонотонна залежність властивостей від кількості атомів у кластері.

Порошки — двофазні системи, які являють собою тверді частинки дисперсної фази, що розподілені в повітрі або іншому газовому середовищі. Як правило, до порошків відносять більшість сипучих матеріалів, для яких сила взаємодії між частинками стає порівнянною або меншою за їх вагу. Але термін «порошки» можна застосовувати і до високодисперсних систем з розмірами частинок у межах від 0,001 до 1000 мкм. Дисперсні фази в реальних системах мають різноманітну форму: сфери, голки, луски, циліндри тощо. Крім того, дисперсну фазу можуть утворювати покриття, плівки, мембрани, нитки, капіляри, волокна, пори і т. ін.

Нанокластери — дисперсні фази величиною 1 нм і менше. Кластери (від англ. *cluster* — букв. пучок, рій, скупчення) — це групи близько розташованих, тісно зв'язаних один з одним атомів, молекул, іонів. Найменша кількість атомів у кластері дорівнює двом. Верхній межі кластера відповідає така кількість атомів, коли додавання ще одного атома вже не змінює властивостей кластера: електричні, магнітні, оптичні, теплофізичні і кристалографічні характеристики, а також межі фазових рівноваг тощо. Залежно від форми наночастинок цьому критерію відповідають частинки з 10^3–10^5 атомів.

Типи наноструктур:

Наноструктури можуть існувати у вигляді:

- кластерів (частинок), порошків;
- покриттів, тонких плівок, мембран;
- стрічок, дротів, ниток;
- компактних матеріалів;
- пор, каналів, капілярів, волокон, каркасів;
- поверхневих наноструктур.

До впорядкованих штучно створених наноструктур належать квантово-розмірні структури: 0D — квантові точки; 1D — квантові дроти; 2D — квантові ями, надґратки.

Окрему групу наноструктур становлять вуглецеві (каркасні) наноструктури: графен, фулерени та їх похідні, вуглецеві нанотрубки.

На основі вказаних вище наноструктур формуються нанокомпозити: компактовані кластери і наночастинки; ізольовані наноструктури; електрично, магнітно і тунельно зв'язані наноструктури; колоїдні системи.

Критерії для визначення поняття наноматеріалів:

1) критичний розмір (< 100 нм);

2) розмірний ефект (залежність структури і властивостей від розміру);

3) кореляційний радіус;

4) квантово-механічні ефекти в нанорозмірних структурах.

Поведінку рухомих носіїв заряду (електронів і дірок) у нанорозмірних структурах визначають чотири групи фундаментальних квантових явищ: квантове обмеження, балістичний транспорт, квантова інтерференція і тунелювання.

Квантове обмеження. Запирання електрона з ефективною масою m^* відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга приводить до збільшення його імпульсу на величину $\hbar/L$ і кінетичної енергії на величину (блакитний зсув):

$$\Delta E = \hbar^2 k^2 / 2\, m^* = (\hbar^2 / 2\, m^*)\, (\pi^2 / L^2).$$

Для невеликих самостійних об'єктів (наноструктур) відстань між дозволеними енергетичними рівнями ($\Delta E > 0{,}05$ еВ) більша, ніж у масивному матеріалі ($\Delta E \sim 10^{-22}$ еВ). У першому випадку

електрон у стані термодинамічної рівноваги не може подолати цей енергетичний бар'єр, а в другому — бар'єр долається тими ж електронами. Це і зумовлює відмінність фізичних властивостей цих систем. Такі малі об'єкти можна розглядати як квантові точки.

Інтерференція. Взаємодія електронних хвиль у наноструктурах може супроводжуватись інтерференцією, яка аналогічна світловим хвилям. Завдяки наявності заряду електрона існує можливість керувати поширенням електронних хвиль за допомогою електростатичного або електромагнітного полів.

Тунелювання, у тому числі резонансне і одноелектронне. Енергетичні і геометричні особливості наноелементів збільшують імовірність тунелювання електронів крізь потенціальний бар'єр. Рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\Psi}{dx^2}=(E-U)\,\Psi(x)$$

показує збільшення ймовірності тунелювання електрона при зменшенні товщини бар'єра x і при збільшенні різниці енергій електрона E і висоти бар'єра U (рис. 1.1).

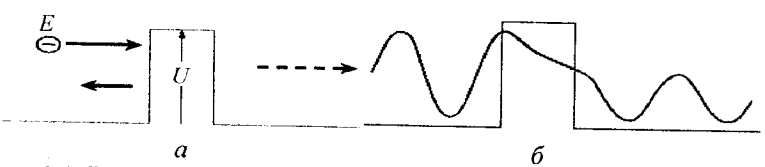


Рис. 1.1. Взаємодія електрона з прямокутним потенціальним бар'єром висотою U (*а*); хвильова функція електрона, який тунелює крізь прямокутний потенціальний бар'єр (*б*)

Балістичний транспорт. Відбувається тоді, коли електрони рухаються вздовж провідника без будь-якого розсіяння на домішках і фононах; фактично електрони не розсіюються на дефектах у провіднику та енергію не втрачають. У той час як провідність звичайного провідника обернено пропорційна до його довжини і прямо пропорційна до поперечного перерізу, у випадку ідеального одновимірного провідника в балістичному режимі вона не залежить ні від його довжини, ні від його товщини і дорівнює **кванту провідності** $G_0 = 2e^2/h = 12{,}9$ (кОм$^{-1}$) — ***граничному значенню провідності, що відповідає вільному перенесенню електронів, які делокалізовані по всій довжині провідника.***

Вона визначається тільки фундаментальними константами — зарядом електрона і постійною Планка.

Кореляційний радіус. При розмірі кластера, який наближується до кореляційного радіуса чи лінійних розмірів того або іншого фізичного явища чи процесу, виникають ефекти, які приводять до незвичайних властивостей і характеристик наноструктур і матеріалів на їх основі. До таких критичних розмірів можуть бути віднесені:

- довжина екранування Дебая для електростатичних явищ;
- довжини вільного пробігу електрона для електропровідності і фонона для теплопровідності;
- довжина когерентності у надпровідниках;
- розмір магнітного домену для переходу в суперпарамагнітний стан;
- критичний розмір зародку твердої фази при кристалізації або фазовому переході;
- радіус петлі Франка — Рида для ковзання дислокації;
- розмір екситону;
- довжина хвилі де Бройля.

1.3. Елементи низькорозмірних структур

Потенціальні бар'єри, які характерні для низькорозмірних структур, впливають на їх властивості. Реальні межі поділу вносять додаткові квантові ефекти, які слід враховувати.

Вільна поверхня кожного твердого тіла являє собою природний потенціальний бар'єр. Висота і просторова конфігурація такого бар'єра визначається розташуванням атомів твердого тіла на поверхні і поблизу неї. Вільна поверхня — один з найважливіших елементів низькорозмірних структур. Адсорбовані на поверхні атоми та молекули утворюють нетипові для твердого тіла зв'язки. У результаті атомна структура і відповідно електронні властивості поверхневого шару набувають суттєвих відмінностей від властивостей, типових як для об'єму, так і для його поверхні, у тому числі і реконструйованої. Коли дві вільні поверхні розташовуються близько одна до одної (в квантовій ямі або плівці), властивості таких структур кардинально змінюються.

Міжфазні межі поділу утворюються між матеріалами з різними фізичними властивостями.

НТБ ВНТУ
м. Вінниця

Для виникнення потенціального бар'єра на межі поділу необхідно, щоб при однаковому хімічному складі вони відрізнялися типом основних носіїв заряду (*p* і *n*) або при однаковому типі основних носіїв заряду їх концентрація була суттєво різною.

Надґратки — твердотільна періодична структура, в якій на носії заряду діє додатковий (одновимірний) потенціал з періодом, меншим за довжину вільного пробігу електронів.

У цьому випадку монокристалічна плівка одного матеріалу може мати постійні ґратки монокристалічної підкладки з іншого матеріалу. Коли обидва матеріали мають ідентичні або дуже близькі постійні ґратки, вони утворюють псевдоморфні надґратки. Таких матеріалів дуже мало, але в межах деякої малої товщини епітаксіальної плівки можливим є осадження атомів на позиції, які відповідають розташуванню атомів у монокристалічній підкладці, навіть якщо це розташування відрізняється від рівноважного розташування атомів в об'ємному матеріалі плівки. При цьому утворюється напружена надґратка, структура якої доскональна. Напруження у такій плівці зростають у міру зростання її товщини. При досягненні деякої критичної товщини вони будуть релаксовані шляхом утворення дислокацій невідповідності, звільнюючи накопичену в напруженому стані енергію і знижуючи повну енергію системи.

Кристалічна ґратка матеріалу, який наноситься, набуває свого природного вигляду, і тому надалі при нанесенні матеріалу на підкладку плівка росте вже з релаксованою ґраткою.

Критична товщина плівки залежить від величини неузгодженості постійних ґраток і модулів пружності матеріалів плівки і підкладки при температурі осадження. Для створення якісних потенціальних бар'єрів на надґратках бажана мінімальна невідповідність параметрів ґраток плівки і підкладки.

Прикладами матеріалів для створення псевдоморфних надґраток і гетеропереходів на їх основі є напівпровідники для бінарних сполук — SiGe, для трикомпонентних — AlGaAs, в яких практично не виникають напруження.

Висота потенціального бар'єра на межі поділу при цьому визначається різницею ширини заборонених зон, яка досягає 0,8 еВ, що визначає їх широке застосування під час створення нано- та оптоелектронних приладів.

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Які основні підходи застосовують у нанотехнологіях для створення наноструктурних матеріалів і систем?
2. Які загальні ознаки наноматеріалів, що відрізняють їх від традиційних, добре відомих матеріалів?
3. Визначте поняття «нанокластери».
4. Які існують типи наноструктур?
5. За якими критеріями можна визначити матеріали, що належать до наноструктур?
6. Назвіть відомі фізичні ефекти та явища, які є характерними для наноструктур.
7. Назвіть квантово-механічні ефекти, які визначають властивості нанорозмірних структур.
8. Що таке кореляційний радіус?
9. Що таке надґратка?

Розділ 2
КВАНТОВО-РОЗМІРНІ СИСТЕМИ

Квантове обмеження виникає, коли вільний рух носіїв заряду (електронів або дірок) в одному з напрямків виявляється обмеженим потенціальними бар'єрами, які утворюють наноструктуру. Воно змінює спектр дозволених енергетичних станів і впливає на перенесення носіїв заряду крізь наноструктуру. Транспорт носіїв заряду може відбуватися як паралельно, так і перпендикулярно до потенціальних бар'єрів. У випадку руху носіїв уздовж потенціальних бар'єрів домінуючими ефектами виявляються балістичний транспорт і квантова інтерференція. Проходження ж носіїв заряду крізь потенціальні бар'єри відбувається винятково шляхом їх тунелювання, що і забезпечує перенесення носіїв з однієї наноструктури в іншу.

2.1. Квантове обмеження в нескінченному прямокутному потенціалі

Кінетична енергія вільного електрона, який рухається у тривимірній ґратці (3D), становить

$$E = \frac{1}{2m^*}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right),$$

де m^* — ефективна маса електрона (у твердих тілах вона, як правило, менша ніж маса покою електрона m_0); p_x, p_y і p_z — просторові компоненти квазіімпульсу.

У хвильовому уявленні маємо:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right),$$

де $\hbar$ — зведена стала Планка $(\hbar = h/2\pi)$; k_x, k_y, k_z — просторові компоненти хвильового вектора.

Щільність електронних станів при цьому є неперервною функцією енергії:

$$N_{3D}(E) = \frac{m^*\sqrt{2m^*E}}{\pi^2\hbar^3}.$$

Для квантової ями шириною L з нескінченно високими потенціальними бар'єрами хвильова функція електрона обертається в нуль на межах потенціальної ями, тобто при $x = 0$ і $x = L$ (рис. 2.1). Такій умові відповідає лише обмежений набір хвильових функцій. Це — стоячі хвилі з довжиною λ, яка визначається співвідношенням:

$$\lambda_n = 2L/n, \text{ де } n = 1, 2, \ldots .$$

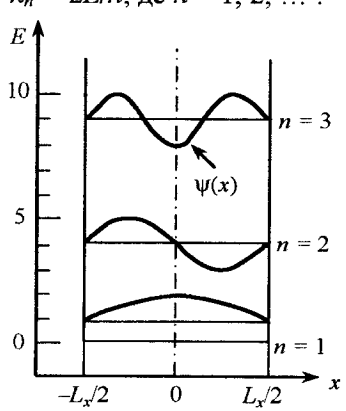


Рис. 2.1. Енергетичні рівні E (в одиницях $\pi^2\hbar^2/\left(2m_e^*L_x^2\right)$) та власні функції $\psi(x)$ для електрона, захопленого у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі

Відповідні дозволені значення хвильового вектора дискретні і дорівнюють $k_n = 2\pi/\lambda_n = n\pi/L$.

У результаті дозволені енергетичні стани електрона в ямі теж стають дискретними

$$\mathring{A}_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2}, \; n = 1, \; 2, \; 3, \ldots . \tag{2.1}$$

Ціле число n є квантовим числом, яке визначає квантовий стан. Електрон у квантовій ямі може займати тільки дискретні енергетичні рівні E_n. Найнижчий стан має енергію

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}.$$

Ненульова мінімальна енергія є характерною ознакою квантово-механічної системи, тоді як у класичній системі енергія частинки на дні ями дорівнює нулю. Окрім того, дозволені значення енергії для електрона є квантованими і пропорційні n^2.

Розв'язок рівняння Шредінгера для одновимірного випадку має вигляд:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + E\psi = 0,$$

де m і E — маса і повна енергія електрона відповідно.

Його розвязок є

$$\psi(x) = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x},$$

що являє собою суперпозицію двох хвиль у квантовій ямі.

Вони поширюються у протилежних напрямках уздовж осі x. Таким чином, їх сума дає стоячу хвилю. Рух електрона в потенціальній ямі описується набором хвильових функцій:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{\pi x}{L} n. \tag{2.2}$$

У результаті одержуємо те саме рівняння для дискретних енергетичних станів електрона E_n з ненульовою мінімальною енергією при $n = 1$.

Принцип невизначеності теж дає висновок про ненульове значення мінімальної енергії електрона в потенціальній ямі. Для того

щоб задовольнити принцип невизначеності $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ для випадку $\Delta x = L$, невизначеність імпульсу повинна бути $\Delta p \geq \hbar/2L$, що відповідає мінімальній зміні енергії $\Delta E = (\Delta p)^2/2m^* = \hbar^2/8m^*L^2$, яка (з точністю до множника $\pi^2/4$) відповідає наведеному вище виразу для E_1.

Обмеження руху електронів (дірок) у низькорозмірній структурі, яке внаслідок квантово-хвильової природи приводить до ненульового мінімального значення їх енергії і дискретності енергії дозволених станів, називають квантовим обмеженням. У твердих тілах квантове обмеження може бути реалізовано у трьох просторових напрямках: в одному напрямку — у двовимірних (2D) структурах (квантових ямах); у двох напрямках — в одновимірних (1D) структурах (квантових дротах); у трьох напрямках — у нульвимірних (0D) структурах (квантових точках).

Три перших рівня енергії і відповідні їм хвильові функції $\psi(x)$ зображено на рис. 2.1. Таким чином, електрон у квантовій ямі утримується потенціальними стінками і може мати лише ті значення енергії, які випливають із співвідношення (2.2).

З рівняння також видно, що у потенціальній квантовій ямі дозволено тільки ті траєкторії електронів, для яких імпульс електрона P_n і ширина квантової ями L пов'язані співвідношенням:

$$P_n L = \pi \hbar n.$$

Ця умова дуже схожа на умови квантування електронних орбіт Бора ($P_n r = n\hbar$). Ширина квантової ями (L) тотожно дорівнює половині довжини орбіти (πr) електрона в моделі Бора ($L = \pi r$). В обох випадках енергія та імпульс електрона квантуються і набувають дискретних можливих значень, стан з мінімальною енергією ($n = 1$) називають основним, а стани, які розташовані вище цього рівня, — збудженими.

Найменше можливе значення E_1 одержуємо при $n = 1$. Найнижчий електронний рівень енергії в квантовій ямі має зсув вгору відносно дна зони провідності тривимірного напівпровідника внаслідок ефекту розмірного квантування на величину ΔE. Щоб електрон перейшов на інший рівень, він повинен отримати деяку кількість енергії. Кількість рівнів у ямі залежить від її ширини і глибини, і може статися так, що в ямі не виявиться жодного рівня. Це свідчить про те, що зв'язаного стану при даних параметрах не існує.

Візьмемо за нульове значення енергію, яка відповідає вершині валентної зони у напівпровідниках. Тоді для електронів і дірок запишемо:

$$E_e(k) = E_g + \hbar^2 / 2m^* \left(n^2\pi^2 / L^2 + k_x^2 + k_y^2 \right);$$

$$E_h(k) = \hbar^2 / 2m^* \left(n^2\pi^2 / L^2 + k_x^2 + k_y^2 \right).$$

Маємо звичайний квадратичний закон дисперсії для кінетичної енергії електронів, які вільно рухаються у площині x, y. Але для електронів у напрямку розмірного квантування z енергія має лише ті значення, які випливають із співвідношення (2.1).

Співвідношення ($P_n L = \pi \hbar n$) для випадку $n = 1$ нагадує формулу де Бройля $P\lambda = h = 2\pi \hbar$. Звідси $L = \lambda/2$.

2.2. Енергетичні стани в обмеженому прямокутному потенціалі

У реальних випадках потенціал, який захоплює електрон (дірку) в квантовій ямі, має обмежений потенціал V_0. У цьому випадку потенціал $V(z)$ набуває вигляду:

$$V(z) = 0 \quad \text{при} \quad 0 < z < L;$$

$$V(z) = V_0 \quad \text{при} \quad \begin{cases} z \le 0, \\ z \ge L. \end{cases}$$

Рівняння Шредингера має такий самий вигляд, як і у випадку нескінченно глибокого прямокутного потенціалу, але енергетичні стани носіїв заряду в потенціальній ямі глибиною V_0 мають зсув у бік менших значень.

На рис. 2.2 зображено найнижчі енергетичні рівні і власні функції електрона, який захоплено прямокутною потенціальною ямою з глибиною V_0. Видно, що хвильові функції електронів у бар'єрах для всіх станів монотонно спадають на відміну від хвильових функцій електрона, який знаходиться в нескінченно глибокій квантовій ямі.

Як показано на рис. 2.2, хвильова функція відмінна від нуля за межами потенціальної ями. Це означає, що хвиля проходить деяку відстань всередині стінки і ймовірність знайти електрон за класичними межами, тобто за межами потенціальної ями, має скінченне значення.

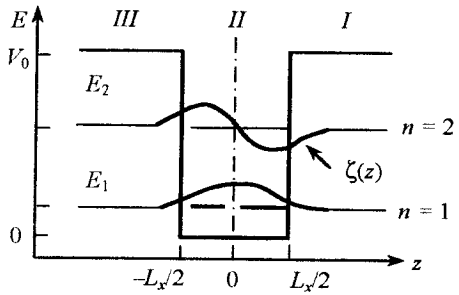


Рис. 2.2. Найнижчі енергетичні рівні та власні функції електрона, захопленого у прямокутній потенціальній ямі глибиною V_0

Кількість рівнів енергії залежить від ширини потенціальної ями L, висоти потенціального бар'єра V_0 та ефективної маси електрона m^*. Якщо ми будемо збільшувати ширину ями, кількість рівнів енергії в ямі буде зростати. При цьому рівні будуть розташовуватись все ближче і ближче один до одного. Коли яма стане нескінченно широкою, тобто досягне мікронних розмірів, енергетичний спектр стане неперервним. При поступовому зменшенні ширини квантової ями енергія основного стану зростає (відносно дна квантової ями) до тих пір, поки вона залишається меншою за енергію eV_0.

На рис. 2.3 наведено приклад квантування енергії носіїв у зоні провідності і валентній зоні для тонкого шару напівпровідника, позначеного літерою B.

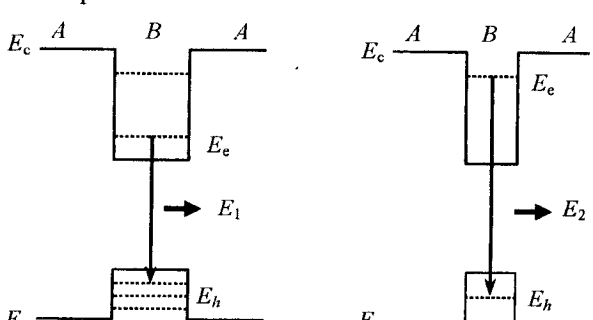


Рис. 2.3. Приклад формування квантових рівнів у зоні провідності і валентній зоні у тонкому шарі напівпровідника B під час зменшення його товщини

Зменшення товщини шару матеріалу B приводить до появи рівнів розмірного квантування (E_c та E_v — краї зони провідності і валентної зони відповідно, E_e та E_h — рівні розмірного квантування для електронів і дірок).

Енергетичний спектр визначає спектр випромінювання і, таким чином, енергія випроміненого фотона (E_1 та E_2 на схемах зліва і справа), який виникає при рекомбінації електрона і дірки, визначається вже не тільки ширинами заборонених зон матеріалів A і B, але й шириною шару (потенціальної ями), тому $E_2 > E_1$. Рівнів енергії для дірки в менш глибокій потенціальній ямі більше, ніж для електрона, тому що ефективна маса дірки більша, ніж ефективна маса електрона. При $E_1 > eV_0$ розмірне квантування енергії електрона в потенціальній ямі не може відбуватись, тому що висота бар'єра для електрона занадто мала, і потенціальна яма вже не захоплює електрони. Слід зауважити, що навіть при $E_1 < eV_0$ за рахунок тунелювання електрон може стати делокалізованим.

2.3. Щільність станів у низькорозмірних системах

Щільність станів визначає максимальну кількість електронів, які можуть розміститися в даному інтервалі енергій, а розподіл електронів за енергіями визначає їх властивості.

Наявність хвильових властивостей у електрона виключає можливість розрізняти два стани

$$x, y, z, P_x, P_y, P_z \quad \text{і} \quad x + dx,\ y + dy,\ \ldots\ ,$$

якщо добуток $dxdydzdP_xdP_ydP_z$ виявляється меншим за h^3 (співвідношення невизначеності), тобто:

$$d\tau = dxdydzdP_xdP_ydP_z < h^3,$$

де $h = 2\pi\hbar$ — стала Планка.

У квантовій статистиці за елементарну комірку шестивимірного фазового простору беруть об'єм, який дорівнює

$$d\tau = h^3.$$

Різним елементам фазового простору $d\tau$ будуть відповідати різні квантові стани. Припускаємо, що для вільних електронів потенціальна енергія однакова в усіх точках, унаслідок чого їх розподіл в об'ємі V є рівномірним. У цьому випадку замість шестивимірного фазового простору використовують тривимірний простір імпульсів

$$P_x P_y P_z,$$

який розбивають на елементарні комірки (елемент фазового об'єму) розміром

$$d\tau = h^3/V,$$

де V — об'єм твердого тіла.

Кожній такій комірці відповідає окремий квантовий стан, який відрізняється від інших станів. У класичній статистиці не роблять ніяких обмежень на величину цих комірок і вважають, що вони можуть бути нескінченно малими. Вважають, що у випадку квантової статистики фізичний зміст мають лише комірки розміром не меншим ніж h^3 для шестивимірного фазового простору і h^3/V для тривимірного простору імпульсів.

Згідно з принципом Паулі у твердому тілі в кожному квантовому стані з енергією E може знаходитись не більше двох електронів, які відрізняються один від одного напрямком спінів. Це означає, що кожна комірка h^3/V імпульсного простору, яка відповідає даному квантовому стану, може вмістити не більше двох електронів. Визначимо щільність станів для різного просторового обмеження.

2.3.1. Щільність станів для тривимірного простору (немає обмеження)

Кількість комірок N або кількість квантових станів $G_x(E)$ у такому випадку набуває вигляду:

$$N = G_x(E) = \Delta P_x \Delta P_y \Delta P_z / (h^3/V),$$

де h^3/V — об'єм елементарної комірки; V — об'єм зразка; $V_p(E) = \Delta P_x \Delta P_y \Delta P_z$ — об'єм імпульсного простору, тобто області в координатах $P_x\, P_y\, P_z$, для якої енергія електрона

$$\left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right)\Big/2m^*$$

менша, ніж значення E. Ця область являє собою сферу радіусом $R = \left(2m^*E\right)^{1/2}$ та об'ємом

$$V_p(E) = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi\left(2m^*E\right)^{3/2}.$$

Тоді кількість станів $G_x(E)$ для тривимірного випадку утворюється додаванням усіх станів з енергіями від 0 до E та дорівнює

$$G(E) = \frac{V_p(E)V}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\sqrt{2}}{3}\frac{(m^*E)^{3/2}V}{\pi^2\hbar^3}.$$

При цьому щільність станів поблизу заданої енергії визначається похідною $G_x(E)$ по енергії. Враховуючи два протилежних напрямки спіну електрона, одержуємо кінцеву формулу для тривимірного випадку:

$$g_{3D} = \frac{2dG}{VdE} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\frac{m^{*3/2}}{\hbar^3}\sqrt{E}.$$

2.3.2. Щільність станів для двовимірного простору (квантова яма)

Для кожного з квантових рівнів з енергією E_i повна кількість станів є

$$G_i(E) = \frac{S_p(E)S}{(2\pi\hbar)^2},$$

де S_p і S — площа імпульсного простору і зразка відповідно.

Кількість станів $G_x(E)$ для двовимірного випадку визначається додаванням усіх станів з енергіями від 0 до E.

Площа імпульсного простору $S_p(E)$ визначається радіусом P:

$$S_p(E) = \pi P^2 = 2\pi m^* E,$$

тоді

$$G_i(E) = \frac{2\pi m^*(E - E_i)S}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{m^*(E - E_i)S}{2\pi\hbar^2}.$$

Щільність станів на одиницю площі визначається сумою за всіма рівнями, енергія E_i яких лежить нижче значення E. З урахуванням двох протилежних спинів електрона

$$g_{2D}(E) = \frac{2}{S}\sum_i \frac{dG_i}{dE} = \sum_i \frac{d}{dE}\frac{m^*(E - E_i)}{\pi\hbar^2} = \sum_i \frac{m^*}{\pi\hbar^2}.$$

Кожному дискретному рівню E_i в квантовій ямі відповідає набір можливих станів, які відрізняються компонентами імпульсу P_x і P_y. Тому слід мати на увазі не енергетичні рівні, а двовимірні підзони розмірного квантування з номером n (рис. 2.4).

У двовимірному випадку залежність щільності станів $g_{2D}(E)$ від енергії E_i має вигляд горизонтальних сходів.

2.3.3. Щільність станів для одновимірного випадку (квантова нитка)

Визначимо, наскільки повинні відрізнятись імпульси двох електронів, щоб їх могли вважати такими, які належать до різних квантових станів. Нехай розмір зразка вздовж осі x дорівнює L_x. Із співвідношення невизначеності випливає, що при цьому невизначеність імпульсу P_x становить $2\pi\hbar/L_x$. Тому різними можуть вважатись стани із значеннями імпульсу, які відрізняються на $2\pi\hbar/L_x$. Для кожного рівня E_i квантового дроту довжиною L кількість станів $G_x(E)$ з урахуванням двох напрямків імпульсу відносно центра імпульсного простору маємо:

$$G_i(E) = \frac{L_p L}{2\pi\hbar} = \frac{2\sqrt{2m^*(E-E_i)}L}{2\pi\hbar}.$$

Щільність станів на одиницю довжини з урахуванням двох спінів різного напрямку

$$g_{1D} = \frac{2}{L}\sum_i \frac{dG_i}{dE} = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi\hbar}\sum_i \frac{1}{\sqrt{E-E_i}}.$$

Графік залежності $g(E)$ для квантового провідника (1D) наведено на рис. 2.4.

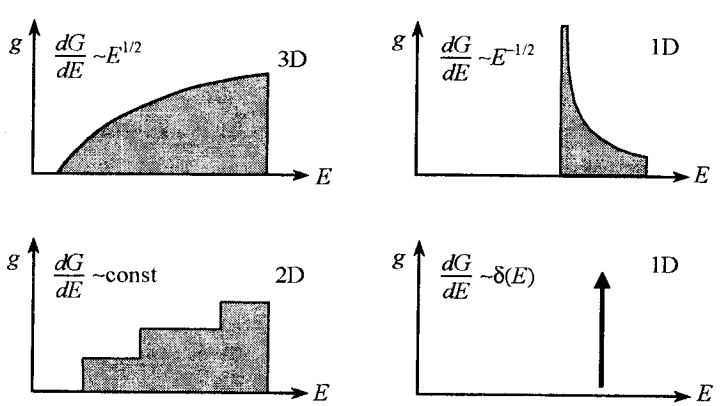


Рис. 2.4. Щільність станів в об'ємному об'єкті, квантовій ямі, квантовому дроті і квантовій точці

2.3.4. Нульвимірний випадок (квантова точка)

Щільність станів $g(E)$ для квантової точки (0D) має вигляд δ-функції (рис. 2.4).

Таким чином, з рис. 2.4, де схематично показано функції щільності станів $g(E)$ для всіх випадків, видно, що вони мають якісно різний характер.

У тривимірному випадку щільність станів монотонно зростає з енергією. У двовимірному випадку — має вигляд горизонтальних сходів, у квантових дротах — необмежено зростає кожного разу, коли наближуємось зверху до енергії чергового квантового рівня, а для квантових точок — набуває вигляду δ-функції.

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Визначте поняття «квантове обмеження» і «розмірне квантування».
2. Наведіть формулу, яка дає змогу визначити положення енергетичних рівнів електронів у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі.
3. Як пояснити ненульове значення мінімальної енергії електрона в квантовій ямі?
4. Що означає блакитний зсув для напівпровідникових наноструктур? Наведіть приклади цього явища.
5. Як впливає зменшення ширини квантової ями на положення енергії основного і збудженого станів?
6. Як кількість рівнів у квантовій ямі залежить від ширини і глибини квантової ями?
7. Наведіть графік залежності щільності електронних станів у двовимірних наноструктурах.
8. Наведіть графік залежності щільності електронних станів для одновимірного простору.

Розділ 3
КЛАСТЕРИ, ЇХ АТОМНА БУДОВА І ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ

3.1. Основні поняття та ознаки наночастинок

Під наночастинками розуміють частинки з розмірами ≤ 30 – – 10 нм із кількістю атомів 10^3–10^4. Вони можуть складатися з ще менших одиниць — кластерів — мінімальних будівельних «цеглинок» речовини.

Нанокластери — надмалі частинки, які містять у собі десятки, сотні або тисячі атомів. Властивості кластерів кардинально відрізняються від властивостей макроскопічних об'ємів матеріалів того ж складу.

Кластери часто називають *новою фазою речовини*, тому що завдяки дискретній структурі їх електронних спектрів і великих значень відношення поверхня/об'єм вони виявляють нові характерні властивості, які відмінні від властивостей як окремих складових їх частинок, так і об'ємної речовини. Саме на рівні кластерів активно виявляються різноманітні квантові ефекти.

У деяких випадках встановлено граничну кількість атомів, починаючи з якої в кластері виявляються деякі характеристики макроскопічної речовини. Наприклад, у кластерах гелію надтекучість починає виявлятися тоді, коли кількість частинок N у кластері становить $N \geq 60 - 100$. Але у більшості випадків ця межа умовна, тому що різні властивості рідини або твердого тіла починають виявлятись за різної кількості частинок у кластері.

Фізичні ознаки наночастинок і характерні явища в них наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Фізичні ознаки наночастинок

Характерні особливості наночастинок	Фізичні фактори, які є специфічними для малих частинок
Розмір менший за 30–10 нм	Тиск Лапласа (капілярне стиснення)
Висока (більше 2 %) частка поверхневих атомів	Структурні та електронні магічні числа

Закінчення табл. 3.1

Характерні особливості наночастинок	Фізичні фактори, які є специфічними для малих частинок
Розмірне квантування енергії електронів, дірок: – слабке квантування при $\delta << kT$; – сильне квантування при $\delta >> kT$; (де δ — середня відстань між рівнями)	Ефект блакитного зсуву (зростання ширини забороненої зони) зі зменшенням розмірів. Резонансне (одноелектронне) тунелювання
Фазові переходи в нерівноважні стани при зменшенні розмірів	Зниження температур фазових переходів I і II роду
Залежність концентрації дефектів від розмірів	Надтвердість і надпластичність
Звуження спектра коливальних мод	Зниження температур плавлення і Дебая
Особливості електростатики наночастинок	Кулонівські блокада і вибух

3.2. Технології отримання нанокластерів

3.2.1. Способи отримання нанокластерів

Газові безлігандні кластери одержують переважно трьома способами: за допомогою надзвукового сопла, газової агрегації і випаровування з поверхні твердого тіла або рідини.

Схема одержання кластерів: джерело кластерів → діафрагма → → іонізація за допомогою електронних або фононних зіткнень → → розділення за масами у мас-спектрометрі → регістрація детектором.

3.2.2. Джерела одержання кластерів

Комірка Кнудсена, в якій тверде тіло або рідина нагріваються до тиску пари, який відповідає більшій довжині пробігу, ніж розмір отвору витікання атомів, молекул або кластерів. Розмір отвору повинен бути малим, щоб не порушувати термодинамічну рівновагу між газом і конденсованою фазою в комірці. Продукти витікання з комірки можуть містити мономери, димери, тримери і т. ін. Крім того, слід відмітити, що їх інтенсивність експоненціально спадає зі збільшенням розміру кластера.

Надзвукове сопло. Газ розширюється із зони високого тиску крізь малий отвір діаметром D = 0,1–1 мм у вакуум. При тиску $P = 10^6$ Па (10 бар) середній пробіг молекул всередині камери на багато порядків менший ніж D, що зумовлює багато зіткнень під час руху і розширення газу в камері і приводить до стану, який близький до рівноваги. У разі витікання газу із сопла температура його різко знижується на відстані вже декількох сантиметрів, що веде до утворення кластерів з окремих атомів і молекул.

Якщо P_∞ — тиск пари над плоскою поверхнею рідини, то при P_∞ конденсація відбувається нескінченно довго. Для одержання конденсації за час роботи сопла необхідно отримати пересичення пари $\Phi = P_к/P_\infty$, яке визначається тиском $P_к > P_\infty$. Кластер з радіусом r має більший тиск пари P_r порівняно з плоскою поверхнею. Вираз для співвідношення тиску пари у кластері із радіусом кластера має вигляд:

$$\ln\frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma m}{kT\rho r},$$

де σ — поверхневий натяг краплі або кластера; ρ — густина; m — молекулярна або атомна вага.

При $P_r = P_k$ і пересиченні Φ одержуємо критичний радіус кластера

$$r_k = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln\Phi}.$$

У результаті кластери за розмірами меншими ніж r_k випаровуються, а більшими — починають зростати. Подібний процес характерний для атомної конденсації і забезпечує експоненціальне зменшення кількості утворених кластерів за їх розмірами, при цьому кластер-кластерні зіткнення і кластерна конденсація є рідкісними процесами. Збільшення тиску в камері приводить до появи більшої кількості більших кластерів за розміром за рахунок кластер-кластерних зіткнень.

3.2.3. Ліганд-стабілізація

Структура ізольованої наночастинки може відрізнятись від ліганд-стабілізованої групи. *Ліганд-стабілізацією називають приєднання неметалевих іонних груп до металевих атомів або груп*. Не

завжди металеві наночастинки можуть розглядатись як ізольовані об'єкти. Деякі наночастинки, наприклад алюміній, мають високу реакційну здатність. Якщо таку частинку привести у контакт із повітрям, то вона одразу окиснеться киснем повітря і покриється шаром оксиду Al_2O_3. Цей шар може досягати товщини 3–5 нм. Наночастинки можуть бути одержані також у рідких середовищах, що виключає контакт із повітрям. У такому випадку молекули розчинника можуть зв'язуватись із поверхнею наночастинки або може бути додана поверхнево-активна речовина (ПАР), наприклад олеїнова кислота. ПАР покриває наночастинки і перешкоджає їх агрегації. Такі металеві частинки називаються пасивованими, оскільки вони покриті шаром іншої речовини.

3.2.4. Формування кластерних систем шляхом газофазного синтезу (конденсації пари)

Простим і поширеним способом одержання кластерів і наночастинок є випаровування металу, сплаву або напівпровідника при контрольованих температурах в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари на охолодженій поверхні. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, яка випарена в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію внаслідок зіткнень з атомами газу і утворюють кластери. Обладнання, де використовують принцип випаровування — конденсацію, відрізняється засобами подачі випаровуваного матеріалу, засобами постачання енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збору одержаного порошку. Постачання енергії може здійснюватись безпосередньо нагріванням металу в тиглі, пропусканням електричного струму крізь дріт, за допомогою електродугового розряду в плазмі, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагріванням. Випаровування і конденсація може відбуватись у вакуумі, нерухомому інертному газі, потоці газу, струмені плазми. Охолодження може здійснюватись як за рахунок розширення, так і завдяки контакту з холодною інертною атмосферою, підкладкою.

Основні закономірності утворення кластерів і нанокристалічних частинок за методом випаровування і конденсації такі:

- утворення частинок відбувається в зоні конденсації, яка тим більша, чим менший тиск газу. Внутрішня межа зони конденсації

розташована поблизу випарника, а її зовнішня межа зі зменшенням тиску віддаляється від випарника і може вийти за межі камери при тиску, який дорівнює декільком сотень паскалів. Зовнішня межа знаходиться на відстані приблизно 0,1 м;

• у разі збільшення тиску газу до декілька сотень паскалів середній розмір частинок швидко збільшується, а потім поступово наближається до граничного значення в області тисків біля 2500 Па:

• за однакового тиску газу розмір частинок збільшується зі збільшенням молекулярної маси інертного газу;

• для об'ємних конденсатів більш характерні частинки сферичної форми, а для поверхневого конденсату частинки мають огранювання;

• метали, які мають більш високу температуру плавлення, утворюють частинки меншого розміру.

Механізми зародження кластерів. Існує дві точки зору на механізм початкової стадії зародження частинок.

1) **Термодинамічна**, згідно з якою в переохолодженій (пересиченій) парі спонтанно виникають стійкі зародки, радіус яких $r_{кр}$ визначають з умов термодинамічної рівноваги фаз з урахуванням мікроскопічного поверхневого натягу. В цьому випадку енергія кристалізації витрачається на утворення поверхні.

2) **Кінетична**, згідно з якою димери утворюються при потрійному зіткненні атомів, причому один з них забирає теплоту конденсації і розсіює в газовому середовищі або віддає стінкам камери. До димеру може приєднатись третій атом і так далі. Головну роль у процесі зростання частинок відіграє більш холодний газ — носій (буферний газ), який здатний отримувати і розсіювати теплоту конденсації. Утворення стійких димерів повинно починатися на деякій відстані від випарника, який задає внутрішню межу зони конденсації.

Коли зростаючий кластер досягає форми метастабільного ізомеру (тетраедр, п'ятикутова біпіраміда, ікосаедр тощо), її подальше зростання уповільнюється внаслідок труднощів закріплення атомів, які надходять на щільноупаковані грані. В результаті може статися так, що енергетично більш вигідним буде не подальше збільшення розмірів кластерів, а поява нових зародків кластерів, які швидко адсорбують вільні атоми. Первинні метастабільні кластери, які ди-

фундують у газі, об'єднуються під час зіткнення з більш великими частинками. Цей процес закінчується на зовнішній межі зони конденсації, де температура газу знижується настільки, що охолоджені частинки вже не можуть коагулювати. У результаті на поверхню підкладки осідають аерозольні частинки, які мають дуже вузький розподіл за розмірами. Зі збільшенням тиску газу зона агрегації звужується і наближується до випарника. При тиску газу, більшому ніж декілька торр, поблизу випарника утворюється хмара аерозольних частинок, які розносяться по об'єму камери конвекційними потоками газу. Коли експериментальні точки лягають на симетричну гауссову криву розподілу частинок за розмірами, то в процесі конденсації переважає пошарове зростання частинок за рахунок адсорбції атомів. Наявність на експериментальній кривій довгого «хвоста» у бік великих частинок (добре апроксимується логарифмічним нормальним розподілом) пов'язують з процесом коалесценції на всіх стадіях їх росту.

3.3. Структура і форма малих частинок конденсату

Виготовлені в нормальних умовах аерозольні частинки металів, сплавів і хімічних сполук із середнім розміром ≤ 50 нм мають сферичну або майже сферичну форму. Це свідчить про однорідну коагуляцію близьких за розмірами кластерів різної орієнтації. Такі частинки мають невпорядковану структуру. Після прогрівання або тривалого зберігання зразків інтенсивність дифракційних ліній на рентгенограмах і електронограмах значно зростає (відбувається впорядкування). В осадах легкоплавких металів спостерігається суміш кристалічної і аморфної фракцій. Припускається, що сферичні частинки осідають на підкладку з газу, а частинки з гранями виростають на підкладці.

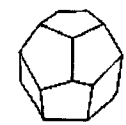
У табл. 3.2 наведено зображення правильних багатогранників (всі його грані є рівні багатокутники). Серед кластерів простих речовин особливе місце займають металеві кластери, параметри яких наведено в табл. 3.3.

Якщо кількість атомів у частинці менша за 13 (розмір < 0,8 нм), реалізується тільки така щільна упаковка, коли кожний атом є поверхневим. Починаючи з $N = 13$, з'являється можливість утворення таких щільноупакованих структур, де всередині поліедра (наприк-

лад, ікосаедра) може бути розташований атом металу так, щоб виникли два сорти атомів — внутрішні і поверхневі. Атом у поверхневому шарі має менше сусідів, ніж в об'ємі, і всі вони розташовані по один бік від нього. Це порушує рівновагу і симетрію розподілу сил і мас та призводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней (порівняно з їх значеннями у макрокристалах), а також до деформацій зсуву.

Таблиця 3.2

Кластерні сполуки правильних (платонівських) поліедрів

Поліедр	Тетраедр	Куб	Октаедр	Ікосаедр	Додекаедр
					
Вид грані	трикутний	квадратний	трикутний	трикутний	п'ятикутний
Кількість вершин	4	8	6	12	12
Кількість ребер	6	12	12	30	30
Кількість граней	4	6	8	20	12
Кількість ребер, які сходяться у вершині (кількість міжатомних зв'язків у кластерах)	3	3	4	5	3

Поверхневі атоми мають менші координаційні числа (КЧ), ніж внутрішні, їх електронна оболонка сильно поляризована, а їх зв'язки напрямлені лише в один бік — всередину частинки. Для таких частинок стає більш стійкою конфігурація атомів, яка має вісь симетрії 5-го порядку, що неприпустимо для макрокристалів (табл. 3.2). За такої конфігурації кожен із поверхневих атомів має

по п'ять сусідів і тим самим збільшує своє КЧ, у той час як для гексагональної щільної упаковки (ГЩУ) і гранецентричної кубічної (ГЦК) структури число сусідів у поверхневих атомів дорівнює тільки чотирьом. Розрахунки показали, що для 13-атомного кластера ікосаедрична структура має на 17 % меншу енергію, ніж ГЦК-структура. Тому остання для вказаної кількості атомів переходить в ікосаедричну. Такі упаковки відповідають мінімуму енергії з $N = 13$ (один внутрішній атом), $N = 55$ (два внутрішніх шари) і $N = 147$ (три внутрішніх шари) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Систематизація металевих кластерів залежно від кількості атомів у кластері

Типи металевих частинок	Кластерні сполуки металів			Колоїдні метали, черні
Кількість атомів	3–12	13–150	151–21100	—
Середній діаметр, нм	0,55–0,80	0,8–2,0	2–10	10–30
Частка поверхневих атомів, %	100	92–63	63–15	15–2
Кількість внутрішніх шарів	0	1–3	4–18	> 18

Частинки з розмірами від 2 до 10 нм з кількістю внутрішніх шарів від 4 до 18 мають порівняно однакову кількість атомів на поверхні і в об'ємі. Це найбільш цікава і найменш досліджена область об'єктів. Частинки таких розмірів одержують за методом газофазної нуклеації парів металів або стабілізацією в полімерній матриці.

Частинки розмірами від 10 до 30 нм належать до перехідної області, де в центрі кластера з'являється все більша (> 18) кількість внутрішніх шарів, упаковка яких починає відповідати структурі даного компактного металу.

Збільшення розмірів частинок приводить до збільшення енергії пружної деформації пропорційно об'єму і в деякий момент вона досягає і може перевищити значення поверхневої енергії, яка відповідає за стійкість ікосаедричних структур. У частинках виникає

два типи упаковки атомів — внутрішня кристалічна і зовнішня ікосаедрична, що неминуче веде до виникнення внутрішніх пустот і пружних деформацій. Існує критичний розмір частинок, вище за який пентагональні структури стають менш стабільними, ніж кристалічні. Вважають, що переходу від ікосаедричної до кристалічної структури перешкоджає необхідність перебудови оточення все більшої кількості атомів. Цим пояснюють збереження пентагональних форм для відносно великих (10–30 нм) металевих частинок. Експериментально спостерігали ікосаедричні частинки діаметром 40 нм і навіть більше. Але аерозольні частинки більшості речовин розміром ≥ 20 нм мають вже стабільну структуру масивного кристала.

Збільшення розміру кластера супроводжується певною структурною перебудовою (своєрідним фазовим переходом), у результаті якого поступово зникають відмінності фізичних властивостей кластера і компактного металу. Ці відмінності були спричинені високим значенням співвідношення поверхневої енергії в кластері до об'ємної. Вони перш за все торкаються зміни теплофізичних властивостей кластерів.

Температура плавлення і температура Дебая малих частинок нижчі, ніж масивного металу. Слід зауважити, що деякі частинки взагалі втрачають кристалічну структуру і стають аморфними. Це спостерігається на малих частинках Cd, Se, Fe, Cr.

Коливання поверхневих атомів у кластері відбуваються з більшою амплітудою і меншою частотою, ніж в об'ємі компактного зразка, що зумовлено зміною фононного спектра і збільшенням теплоємності кластера порівняно з масивним зразком. Розрахунки показують, що для частинок таких розмірів правильне огранювання, яке характерне для кристалів, усе ще нестабільне і має тенденцію до утворення частинок кулеподібної форми, ребра і вершини в яких округляються.

Частинки з розмірами більшими ніж 30 нм мають частку поверхневих атомів меншу за 2 %, і відповідний вплив поверхневої енергії є невеликим. Але деякі властивості таких частинок все ще відрізняються від властивостей компактного металу, хоча внутрішня структура, як правило, відповідає будові кристалів даного металу.

3.4. Динамічні властивості атомів у кластерах

При збільшенні температури речовини амплітуда коливань атомів зростає, а частота коливань у кластері ω залишається майже без зміни. Зростання амплітуди коливань веде до збільшення кінетичної і потенціальної енергії атомів. Коливання атомів майже повністю визначають теплові властивості кластерів: теплоємність, теплопровідність, теплове розширення, температуру плавлення. Найбільш важливими і характерними параметрами руху є середньоквадратичне зміщення атомів $\langle x^2 \rangle$ у кластері.

У випадку дебаївської моделі щільність фононних станів визначається як

$$g(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3},$$

а частоти коливань змінюються від нуля до максимально можливого значення ω_D.

За високих температур ($T >> \theta_D$)

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M\omega^2},$$

де $M\omega^2$ — силова константа.

Згідно з цим рівнянням під час зменшення сил міжатомного зв'язку збільшується середньоквадратичне зміщення атомів $\langle x^2 \rangle$.

Модель Ейнштейна побудовано на припущенні, що всі атоми, які утворюють кристалічну ґратку, незалежно здійснюють коливання з однаковою частотою ω_E. Щільність фононних станів для цієї моделі $g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$, де δ — дельта-функція; ω_E — ейнштейнівська частота і середньоквадратичне зміщення має вигляд:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_E} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right).$$

Особливості фононного спектра кластерів зумовлено наявністю відносно великої частки поверхневих атомів, які на поверхні кластера слабкіше зв'язані з кристалічною ґраткою, ніж в об'ємі, тому частоти їх коливань нижчі.

У результаті у коливному спектрі кластера з'являється велика частка низькочастотних коливань, що збільшує $\langle x^2 \rangle$.

Разом з тим кластери характеризуються граничними довжинами хвиль фононів, які зумовлені розміром кластера, тобто фононний спектр стає дискретним для малих кластерів і втрачає частину низькочастотних коливань, що викликає, навпаки, зменшення $\langle x^2 \rangle$. Якщо уявити кластер у вигляді сфери, який складається з двох частин — поверхневого шару і внутрішнього ядра, то кожній із частин можна приписати характерну ейнштейнівську частоту $(\omega_E)_s$ і середньоквадратичне зміщення атомів $\langle x^2 \rangle_s$ для поверхні та $(\omega_E)_v$ і $\langle x^2 \rangle_v$ для внутрішнього ядра. Згідно з критерієм Ліндемана плавлення речовини починається, коли $\langle x^2 \rangle_m \sim 0{,}01\, a^2$ (a — середня відстань між атомами). При цьому необхідно враховувати різницю у температурі плавлення поверхневого шару кластера і внутрішнього ядра.

Унаслідок зменшення кількості зв'язків для поверхневих атомів $\langle x^2 \rangle_s$ стає більшим, ніж $\langle x^2 \rangle_v$.

На рис. 3.1 наведено температурні залежності цих величин. У зв'язку з різними значеннями $\langle x^2 \rangle_s$ і $\langle x^2 \rangle_v$ значення $\langle x^2 \rangle_m$, при якому починається плавлення, буде відповідати різним температурам плавлення для поверхневих $(T_m)_s$ і внутрішніх атомів $(T_m)_v$. Ми бачимо, що окрім зон, які відповідають твердому і рідкому станам системи, з'являється деяка проміжна зона, яка відповідає існуванню одночасно твердого і рідкого станів.

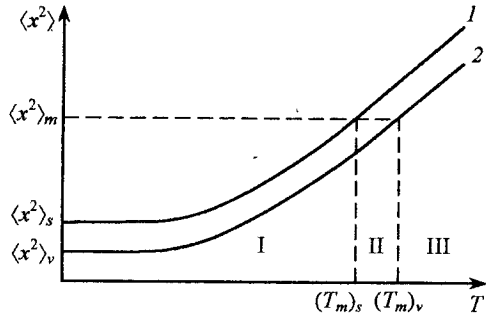


Рис. 3.1. Температурні залежності $\langle x^2 \rangle$ для атомів, які розташовані на поверхні (*1*) і всередині ядра кластера (*2*): $\langle x^2 \rangle_m$ — середньоквадратичне зміщення, яке відповідає критерію Ліндемана; $(T_m)_s$ і $(T_m)_v$ — температури плавлення поверхневого шару і ядра кластера; I — область, яка відповідає твердому тілу; II — перехідному стану тверде тіло – рідина; III — рідині

3.5. Кластерні моделі

3.5.1. Термодинамічна модель

Стан кластерів, які утворюються в результаті нуклеації у порах речовини або у твердотільних реакціях, визначається вільною енергією $G = f(\alpha, \mu, R)$. Різниця вільних енергій кластера в рідкому і твердому станах становить:

$$\Delta G(\alpha, \mu, R) = 4\pi R^2 \Delta\alpha + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \Delta\mu,$$

де $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_s)$ — різниця поверхневих енергій; $\Delta\mu = (\mu_l - \mu_s)$ — різниця хімічних потенціалів для рідкого і твердого станів кластера.

Очевидно, що при плавленні $\Delta\alpha < 0$, а $\Delta\mu > 0$. Залежність $G = f(R)$ наведено на рис. 3.2.

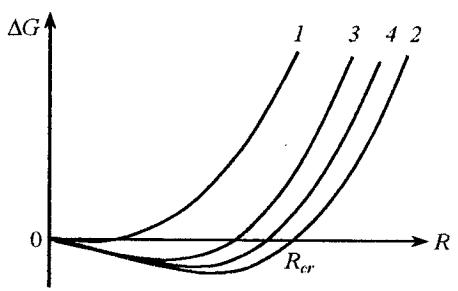


Рис. 3.2. Зміна вільної енергії Гіббса залежно від розміру кластера:
1 — для ансамблю окремих атомів у твердому тілі;
2 — для ізольованого кластера; *3*, *4* — для системи
взаємодіючих кластерів, які перебувають у твердому і рідкому станах

Критичний розмір кластера, який відповідає переходу з твердого у рідкий стан ($\Delta G = 0$), можна знайти з рівняння

$$4\pi\Delta\alpha + \frac{4}{3}\pi R_{cr}\rho\Delta\mu = 0,$$

звідки

$$R_{cr} = -\frac{3\Delta\alpha}{\rho\Delta\mu} \quad (\Delta\alpha < 0). \tag{3.1}$$

Мінімум енергії знаходимо з умови $dG/dR = 0$, тоді

$$R_{\min} = -\frac{2\Delta\alpha}{\rho\Delta\mu}. \qquad (3.2)$$

Коли $R < R_{cr}$, кластер перебуває у рідкому стані. З рівняння (3.2) випливає, що перехідний стан тверде тіло — рідина не може реалізуватись для окремих атомів ($\Delta\alpha = 0$), коли кластер ще не утворився. Величина $\Delta\alpha$ повинна мати максимальне значення для вільного кластера, а міжкластерні взаємодії приведуть до її зменшення, отже, і до зменшення величини R_{cr}. Різниця поверхневих енергій $\Delta\alpha$ і R_{cr} визначає область можливих флуктуацій твердого ($R > R_{cr}$) і рідкого ($R < R_{cr}$) станів.

З термодинаміки відомо, що для однокомпонентної системи (N = const) термодинамічний потенціал Гіббса:

$$G = N\mu(p, T),$$

де N — число молекул (кількість речовини).

Для закритої системи (N = const)

$$dG = Nd\mu,$$

або в розгорнутому вигляді:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp,$$

де $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$.

Для відкритої системи (рідина знаходиться в рівновазі зі своєю парою) і $N \neq$ const маємо повний диференціал:

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} dN,$$

де $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}$.

Тоді повний диференціал запишемо у вигляді:

$$dG = Nd\mu + \mu dN,$$

де $Nd\mu = -SdT + Vdp$.

Враховуючи викладене вище, стабільність кластера можна характеризувати відповідною для даної різниці потенціалів $\Delta\mu$ =

$= (\mu_l - \mu_s) = f(p,T)$ зміною тиску $\delta p = (p_0 - p)$ або температури переохолодження $\delta T = (T_0 - T)$.

Зміна цих параметрів зумовлює рівновагу фаз при заданому розмірі кластера (p_0 і T_0 — тиск у середовищі і температура плавлення масивного тіла).

Якщо функцію $\Delta\mu = f(p, T)$ розкласти в ряд у точці p_0 та врахувати, що $\partial\mu_l / \partial p = V_l$, $\partial\mu_s / \partial p = V_s$ (V_l та V_s — молекулярні об'єми кластера в рідкому і твердому станах), одержимо

$$\Delta\mu \approx -(V_l - V_s)\,\delta p.$$

Скористаємось рівнянням Клапейрона–Клаузіуса, згідно з яким для двофазної (твердої і рідкої) рівноважної однокомпонентної системи тиск є функцією температури:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{q}{T_0}\frac{1}{V_l - V_s},$$

де q — прихована теплота фазового переходу.

З останніх двох рівнянь одержуємо:

$$\Delta\mu \approx -q\frac{\delta T}{T_0}.$$

Підставимо це рівняння в (3.1), отримаємо залежність зміни температури фазового переходу в кластері від його радіуса:

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx \frac{3\Delta\alpha}{\rho q R}.$$

Ця залежність свідчить про зниження температури плавлення при зменшенні розмірів кластера. Зниження температури плавлення аж до кімнатної зі зменшенням розмірів кластера спостерігали за допомогою електронографічного методу для кластерів золота (рис. 3.3) з радіусом більшим за 1 нм, а також для малих частинок In, Cu, Al, Ag.

Зі зменшенням кількості атомів температура плавлення знижується:

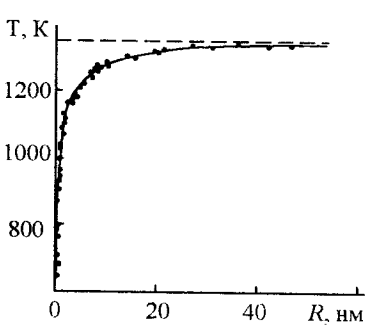


Рис. 3.3. Залежність температури плавлення від розміру частинок Au

кристаліти золота розміром 3 нм плавляться вже при кімнатній температурі, тоді як «масивне» золото — при 1337 К.

Точки плавлення плівок Pb, Sn і Bi також значно нижчі, ніж температура плавлення масивних зразків; у них спостерігається дуже велике переохолодження зі зниженням температури, яке може досягати 20–30 %. За оцінками температура плавлення наночастинок прямує до 0 К, коли їх радіус стає меншим за 0,5–0,6 нм. Температури плавлення масивних кристалів і малих частинок розміром меншим за 10 нм майже не розрізняються. Це важливо, наприклад, тому, що зниження температури плавлення $T_{пл}$ наночастинок приводить до зниження температури спікання кераміки нанометрових частинок до 0,3–0,5 $T_{пл}$, а розміром 1 мкм — до 0,8 $T_{пл}$.

3.5.2. Модель желе

Властивості кластерів лужних металів описуються за допомогою моделі желе. Суть цієї моделі полягає в тому, що кластер, який містить N атомів, розглядається як дві квазінезалежні підсистеми: система валентних електронів і система позитивних іонів остова. Узагальнені валентні електрони рухаються в середньому електричному полі, яке створене всіма іонами кластера. Складна іонна структура не враховується, позитивні іони остова замінюються середнім фоном некомпенсованого заряду з однорідним і сферично-симетричним розподілом $n(r)$. Розрахований у рамках звичайної електростатики потенціал, утворений рівномірно зарядженим шаром радіусом R, залежно від відстані до центра шару r має вигляд:

$$V(r)=\frac{Ne^2}{2R}\left[3-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right], \quad r\le R, \tag{3.3а}$$

$$V(r)=\frac{Ne^2}{r}, \quad r>R. \tag{3.3б}$$

У виразах (3.3а) і (3.3б) Ne — повний заряд шару (у випадку одновалентних лужних металів кількість вільних електронів дорівнює кількості атомів у кластері N). Радіус кластера R змінюється залежно від кількості атомів N у кластері за законом $R=r_sN^{1/3}$, де r_s — середня відстань між атомами в об'ємному металі. Виконані в рамках моделі желе розрахунки дозволили пояснити оболонкову

структуру кластерів і визначити зростання потенціалу іонізації кластера порівняно з масивним тілом. Вираз для роботи виходу електрона в моделі желе (крапельна модель) кластера має вигляд:

$$W(R,z)=W_{\infty}+\frac{\left(z+\frac{3}{2}\right)e^2}{R},$$

де W_{∞} — робота виходу електрона для масивного металу; z — заряд кластера (сфери); R — радіус кластера.

Для нанокластерів спостерігається стрибкоподібна залежність потенціалу іонізації від кількості атомів зі стрибками у точках, які відповідають так званим магічним числам. У рамках моделі желе узагальнені електрони знаходяться в центральносиметричному полі, де енергетичні стани частинки (як і в атомі) характеризуються трьома квантовими числами: n_r, l, m. Тільки в нанокластері головне квантове число n замінюється на радіальне квантове число n_r, яке пов'язане з першим співвідношенням $n = n_r + l$.

Електрони з однаковими значеннями n_r і l мають однакові енергії та утворюють оболонку (або підоболонку). У випадку, коли кількість атомів у кластері N відповідає заповненню чергової електронної оболонки, енергія зв'язку системи збільшується подібно потенціалу іонізації в атомах із замкненими оболонками. При цьому розміри електронної хмари можуть суттєво перевищувати розміри іонного остова, особливо для металевих кластерів з невеликими N. Таким чином, металеві кластери мають електронну «шубу», яка екранує кластер від зовнішніх дій. Саме тому делокалізовані електрони, які утворюють оболонки, і визначають властивості металевих кластерів як квантових систем (рис. 3.4).

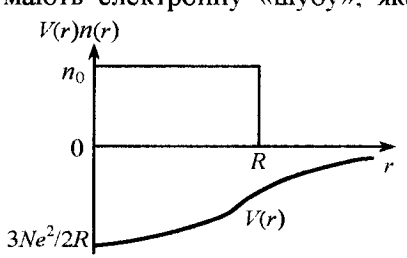


Рис. 3.4. Щільність розподілу позитивного заряду $n(r)$ і утворений ним потенціал $V(r)$ для металевого кластера в рамках звичайної моделі желе

Розрахунки електронної структури металевих кластерів у межах моделі желе дозволили пояснити факт найбільшої стійкості кластерів лужних і рідкоземельних металів з магічними числами атомів у кластері, при яких енер-

гія зв'язку атомів у кластері збільшується. Ці магічні числа, які дорівнюють N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90,..., відповідають заповненню електронних оболонок: $1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, $1g^{18}$, $2d^{10}$, $1h^{22}$, де числа 1, 2, 3,... означають радіальне квантове число n_r, літери s, p, d, f, g, h,... відповідають орбітальним числам l = 0, 1, 2,..., а числа над літерами показують можливу кількість електронів в оболонці.

Кількість атомів у кластері, яка відповідає кількості електронів у заповнених оболонках, називають магічним числом. Електронні магічні числа відповідають найбільш стійким електронним конфігураціям кластерів із заповненими оболонками. Вони визначені експериментально шляхом вимірювання іонізаційного потенціалу і спорідненості до електрона. Слід зауважити, що електронні магічні числа не збігаються з геометричними магічними числами: 13, 55, 147, які називаються структурними. Стабільність і реакційна здатність кластерів зумовлені двома рядами магічних чисел, один з яких пов'язаний з геометричним фактором (щільною упаковкою), а інший — з електронною оболонковою будовою, як у кластерів лужних металів.

Магічні числа існують навіть для дуже великих кластерів, зокрема для наночастинок золота розміром до 10 нм. При цьому ступінь дефектності поверхні кластерів з магічними числами атомів мінімальна, в той час як у інших вона може бути значною. Цей факт покладено в основу уявлень про електронну структуру кластера. Добре відомо, що серед атомів і атомних ядер найбільш стійкими виявляються ті системи, в яких певні рівні енергії (оболонки) були заповненими.

Таким чином, на основі експериментально одержаної залежності електронної структури металевих кластерів від кількості атомів N було зроблено висновок про певну схожість внутрішньої структури металевих кластерів, атомів і атомних ядер, які виявляють періодичний характер зміни властивостей зі збільшенням кількості атомів. Така поведінка пояснюється делокалізацією валентних електронів металу з утворенням зони провідності. Виявилося, що саме ці узагальнені електрони відповідають за подібну енергетичну структуру кластера.

У кластерах, які мають скінченні і досить малі розміри, ці електрони розташовані в обмеженому просторі. Позитивно заряджені

іони створюють потенціальну яму, де утворюється нова система дискретних рівнів. Енергетичний спектр узагальнених електронів визначається розмірами і формою кластера та взаємним розташуванням атомів у ньому. Коли всі стани певного рівня енергії заповнюються електронами (утворюється замкнена оболонка), кластер являє собою найбільш компактну систему з найбільшою енергією зв'язку. Розрахунки показують, що міжатомні відстані, які відповідають рівноважним положенням атомів у металевих кластерах (наприклад 0,20 нм для Na-Na), менші за середній радіус зовнішньої 3*s*-оболонки ізольованого атома Na, який дорівнює $\langle r \rangle = 0{,}22$ нм. Це означає, що 3*s*-електрони кластера натрію стають загальними для всіх його атомів, тому що їх хвильові функції ще більше перекриваються.

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Які характерні ознаки наночастинок?
2. Що таке структурні та електронні магічні числа?
3. Яку будову та які характерні ознаки мають ікосаедри?
4. Наведіть класифікацію наночастинок.
5. Поясніть середньоквадратичне зміщення і залежність силової константи від температури.
6. Яка залежність температури плавлення від розмірів наночастинок?

Розділ 4
ВЛАСТИВОСТІ ІЗОЛЬОВАНИХ КЛАСТЕРІВ

4.1. Основні властивості нанокластерів

4.1.1. Кластери металів

Кількість атомів (молекул) у кластері визначає його стан, форму і властивості. Кластер на початку росту може «поводитися» як рідина. Перехід до кристала (фазовий перехід) регламентується кількістю атомів у кластері, яка визначається сортом кластера, наприклад, для Na критична кількість $N_{кр} = 1500$. Електрони атомів металу, які становлять ядро кластера, не колективізовані на відміну від делокалізованих електронів тих же металів у компактному зразку.

Вони формують дискретні енергетичні рівні. При переході від масивного металу до кластера, а потім до атома (молекули) спостерігається перехід від делокалізованих *s*- і *d*-електронів, які формують зону провідності масивного металу, до локалізованих електронів, які утворюють дискретні енергетичні рівні в кластері, а потім до молекулярних орбіталей. Поява дискретних електронних смуг у кластерах металів, розмір яких лежить в області 1–4 нм, супроводжується одноелектронними переходами (кулонівська блокада).

4.1.2. Кластери напівпровідників і молекул

Напівпровідникові і молекулярні кластери також демонструють деякі унікальні властивості. У напівпровідникових кластерах з'являються дискретні рівні енергії у валентній зоні і зоні провідності та зростає енергетична щілина між ними порівняно з масивними зразками. У результаті оптичні переходи між цими рівнями набувають більшу енергію. При цьому чим менший розмір кластера, тим більша енергія оптичного переходу. Це — *ефект блакитного зсуву частоти випромінювання* у разі зменшення розміру кластера. Поява дискретних рівнів у кластерах характеризує їх як квантові точки з нульовою розмірністю.

Безлігандні кластери одержано майже для всіх елементів Періодичної системи. За специфічними властивостями їх можна поділити на такі групи:

- кластери лужних і перехідних металів;
- вуглецеві кластери;
- кластери інертних газів;
- ван-дер-ваальсові кластери.

4.1.3. Поверхнева енергія наночастинок

Найбільш стабільними, отже, і рівноважними, є кластери, що складаються з певної кількості атомів. Ці кількості мають назву *магічні числа*. Щоб інтерпретувати властивості кластерів, слід враховувати, що зі зменшенням розмірів кластери втрачають свої металеві властивості. Тобто характер хімічного зв'язку в кластері та його властивості залежать від його розмірів. Зокрема, кластери золота стають металевими, коли кількість атомів знаходиться в інтервалі від 150 до 500, кластери ртуті — в інтервалі від 20 до 70 атомів, кластери

натрію — від 10 до 300 атомів, кластери заліза на підкладці GaAs неметалеві у випадку 13 атомів і металеві, якщо 35 атомів.

Розвинена поверхня ізольованих наночастинок дає великий внесок у їх властивості. Поверхнева енергія впливає на термодинамічні умови фазових перетворень. У наночастинках можуть виникати фази, які не існують у даній речовині в масивному стані. Зі зменшенням розміру частинок внесок поверхневої енергії (F_s) у вільну енергію $F = F_v + F_s$ (F_v — об'ємний внесок) збільшується. Якщо в масивних зразках при деякій температурі фаза 1 є стійкою, тобто $F_v^{(1)} < F_v^{(2)}$, то у разі зменшення розміру з урахуванням F_s може виявитися, що

$$F_v^{(2)} + F_s^{(2)} \le F_v^{(1)} + F_s^{(1)},$$

і при досить малих розмірах частинок стійкою буде фаза 2.

З цієї умови виходить, що для зменшення повної енергії системи може виявитися більш вигідною така деформація кристала, за якої поверхнева енергія буде зменшуватись. Подібне зменшення може відбуватися за рахунок зміни кристалічної наноструктури частинки порівняно із кристалічною структурою масивного зразка.

Поверхнева енергія мінімальна для щільноупакованих структур, тому для нанокристалічних частинок найбільш переважними є ГЦК або ГЩУ структури, що і спостерігається експериментально. Якщо поверхнева енергія є суттєвою порівняно з об'ємною, то для зниження повної енергії системи може виявитися вигідною деформація кристала, яка зводиться до зміни постійної ґратки і може привести до зміни кристалічної структури відносно до масивних зразків. Така зміна повинна вести до збільшення об'ємної енергії частинки, але вона може бути скомпенсована виграшем у поверхневій енергії, якщо поверхневий натяг у новій структурі менший, ніж у структурі масивних зразків.

Частинки Nb, Mo, W і Ta з розмірами 5–10 нм мають ГЦК структуру замість нормальної об'ємоцентричної конфігурації (ОЦК). Деякі частинки взагалі втрачають кристалічну будову і стають аморфними: вочевидь, аморфізація знижує поверхневу енергію, що спостерігалось на малих частинках Cd, Se, Fe і Cr. Наприклад, кластери золота з кількістю атомів меншою за 100 не є металами.

Порівняння відносної стабільності різних структурних модифікацій показало, що для кластерів, які містять менше ніж 150...300

атомів, найбільш стабільними є ікосаедричні форми. Існування стабільних ікосаедричних частинок металів з розміром меншим за 10 нм підтверджено багатьма експериментами. Кількість атомів в ікосаедричному кластері дорівнює 13, 55, 147, 309, 561 і т. д. залежно від кількості атомних шарів. Збільшення кількості атомів у кластері приводить до швидкого зростання енергії пружної деформації, яка пропорційна об'єму. У результаті в кластері більшого розміру зростання пружної енергії перевищує зменшення поверхневої енергії. Наслідком цього є дестабілізація ікосаедричної структури. Таким чином, є деякий критичний розмір, вищий за який ікосаедрична структура стає менш стабільною, ніж кубічна або гексагональна, що характерно для наночастинок розміром більше за 10 нм.

4.2. Механічні властивості нанокластерів

Об'єднання кластерів у наносистему приводить до появи численних міжфазних меж і дислокацій та пов'язаних з ними напружень. Роль міжфазних меж поділу є визначною при вивченні механічних властивостей, тепло- і електропровідності, а також магнітних характеристик наноструктур. Наносистеми характеризуються незвичайними механічними властивостями: високою мікротвердістю і надпластичністю. Це можна пояснити екстремальною залежністю густини дефектів і надлишковою енергією від розмірів нанокластера.

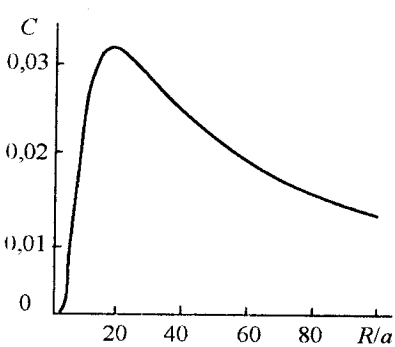


Рис. 4.1. Залежність густини дефектів C у кластері від його розмірів R/a

На рис. 4.1 наведено розрахункову залежність густини дефектів $C = f(R/a)$ від розміру кластера в одиницях R/a (де R — радіус кластера; a — товщина поверхневого шару кластера).

Видно, що концентрація дефектів зменшується зі збільшенням розміру кластера. Максимум на кривій $C = f(R/a)$ спостерігається, коли $R/a = 25$, що відповідає значенням $R = 10$–50 нм. Такі

кластери мають максимальну концентрацію дефектів. Кластери малих розмірів не дають внесок у пружні спотворення (викривлення) кристалічної ґратки, які зумовлені дислокаціями. Для наносистем, які утворені малими нанокластерами розміром $d < 10$ нм, концентрація дефектів, зокрема дислокацій, незначна, і такі системи демонструють високу міцність. Водночас у наносистемах, які сформовані з кластерів проміжних розмірів ($10 < d < 100$ нм), кількість дислокацій максимальна, що забезпечує їх рекордну пластичність.

Відомо, що міцність металів нелінійно залежить від концентрації дислокацій (рис. 4.2). Можливі два основних способи збільшення міцності: 1) створення металів і сплавів з бездефектною структурою; 2) збільшення концентрації дефектів, у тому числі і дислокацій, а також структурних перешкод, які гальмують рух дислокацій.

З рис. 4.2 видно, що мінімальна міцність визначається деякою критичною густиною дислокацій a, яка має порядок величини $10^6 - 10^8 \text{см}^{-2}$. Умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$ таких металів становить $10^{-5} - 10^{-4} G$, де G — модуль зсуву.

Якщо кількість дефектів менша за величину a, то опір деформаціям стрімко зростає, і міцність наближується до теоретичного значення, яке дорівнює $G/2\pi$.

Такого значення досягають ниткоподібні монокристали, так звані «вуса» (табл. 4.1). Вони ростуть по одній гвинтовій дислокації вздовж осі, що забезпечує одержання тонкої (діаметром 1–2 мкм) нитки довжиною в декілька міліметрів. Їх міцність близька до теоретичної. Величина модуля нормальної пружності «вусів» практично не відрізняється від такої ж величини модуля для монокристалів, тому що пружні модулі залежать тільки від величини сил міжатомного зв'язку, яка однакова для ідеальної та дефектної ґраток.

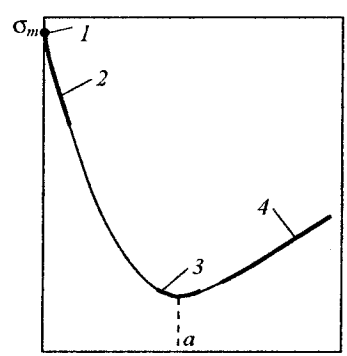


Рис. 4.2. Залежність міцності металів σ від густини дислокацій у металі:
1 — теоретична міцність;
2 — міцність «вусів»; *3* — чисті невпорядковані метали;
4 — сплави, зміцнені легуванням, наклепом, термічною і термомеханічною обробкою

Таблиця 4.1

Порівняльна міцність σ ниткоподібних і масивних металічних кристалів

Метали	Міцність ниткоподібних кристалів, ГПа	Міцність масивних зразків, ГПа
Fe	13	0,3
Cu	3	0,26
Zn	2,25	0,18

Якщо кількість дефектів (дислокацій, точкових та поверхневих дефектів і т. д.) кристалічної будови перевищує величину *a* (рис. 4.2), то подальше їх зростання зміцнює метал.

Зв'язок між межею плинності $\sigma_п$ і густиною дислокацій ρ визначається формулою:

$$\sigma_п = \sigma_0 + \alpha G b \sqrt{\rho},$$

де σ_0 — напруження зсуву до деформації (після відпалу); *b* — вектор Бюргерса; α — коефіцієнт зміцнення, який залежить від типу ґратки і складу сплаву.

На основі цієї закономірності побудовано майже всі технічні методи зміцнення металів і сплавів: деформаційне зміцнення, загартування та ін. Густина дислокацій не повинна перевищувати 10^{12} см$^{-2}$. За більшої густини дислокацій метал стає крихким і в ньому утворюються тріщини. Ефективним бар'єром для руху дислокацій у металах є міжзеренна межа. Це пояснюється тим, що при переході крізь цю межу змінюється орієнтація площі ковзання, а сама межа являє собою зону невпорядкованого розташування атомів. У зв'язку з цим зменшення розміру зерна приводить до більшої загальної площі меж і збільшення міцності металу.

Залежність межі плинності від розмірів зерна описується співвідношенням Холла — Петча:

$$\sigma_п = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}},$$

де *d* — діаметр зерна, а σ_0 і *k* — константи для даного металу.

Серед незвичайних властивостей нанокристалічних матеріалів, у першу чергу, потрібно відмітити високу міцність. З одного боку, розмір кристалітів у нанокристалічних матеріалах часто виявляється меншим за відомий характерний розмір петлі Франка — Рида ($L = Gb/g_{кр}$, де G — модуль зсуву; b — вектор Бюргерса).

Критичний розмір вільного нанокристала $L_{кр}$, нижче від якого вирогідність існування рухомих дислокацій всередині кристала суттєво знижується, визначається як

$$L_{кр} = K \cdot Gb/(2g_{П\text{-}Н}),$$

де G — модуль зсуву; b = 0,2 нм — вектор Бюргерса; $g_{П\text{-}Н}$ — напруження Пайерлса — Набарро; K — коефіцієнт, який залежить від геометрії дислокації (K = 0,1–1,0).

Оцінки критичних розмірів для призматичних дислокаційних петель $L_п$ і лінійних крайових дислокацій $L_{к.д}$ для різних металів наведено в табл. 4.2. Якщо розмір кристалів виявляється меншим за характерний розмір петлі Франка — Рида ($l = Gb/g_{кр}$), то розмноження дислокацій пригнічується.

Таблиця 4.2

Критичний розмір вільних нанокристалів $L_{кр}$, нижче від якого рухомі дислокації в кристалі не утворюються

$L_{кр}$, нм	Cu	Al	Ni	Fe
Призматичні дислокаційні петлі	40	20	15	5
Лінійні крайові дислокації	25	10	10	2

З іншого боку, у наноматеріалах велику роль відіграють дислокації на межах зерен, дислокації невідповідності та вакансійного невпорядкування (що знижує координаційне число) і потрійних стиків зерен, вплив яких при зменшенні розмірів у наноматеріалах суттєво зростає. Вони приводять до зростання нерівноважності меж зерен (появи далекодійних полів напружень і підвищення енергії зв'язку), яка зменшується при низькотемпературному відпалі, а також до дифузійного ковзання сусідніх зерен у разі деформації навіть при кімнатній температурі. Релаксація меж зерен під час відпалу, який навіть не збільшує зерно, приводить до погіршення механічних властивостей.

4.3. Оптичні властивості нанокластерів

4.3.1. Поглинання світла наночастинками

Проникнення світла в масивний матеріал описується співвідношенням Бугера–Ламберта:

$$I_x = I_0 e^{-\alpha x},$$

де I_0 та I_x — інтенсивності світлового потоку на поверхні і на відстані x від неї; $\alpha \sim 1/\delta \sim \sqrt{n_e}$, $\delta = c/\sqrt{2\pi\omega\sigma}$ — глибина проникнення світла в середовище; c — швидкість світла; σ — електропровідність; ω — частота випромінювання.

Для металів $\delta \sim 10$–100 нм.

Тверді тіла і рідини мають широкі області поглинання; гази і пара поглинають тільки випромінювання з тими довжинами хвиль, які вони самі випромінюють (закон Кирхгофа). Оптичні властивості визначаються взаємодією матеріалу з електромагнітним випромінюванням різних довжин хвиль. Класичну теорію оптичних характеристик об'ємних тіл було розроблено Г. А. Лоренцем. Згідно з цією теорією електрони та іони речовини є простими гармонічними осциляторами, на які діють електричні сили падаючого випромінювання. Теорію розсіяння світла на малих сферичних частинках було розроблено Г. Мі (1908).

Класичну модель Друде побудовано на обмеженні довжини вільного пробігу електронів розмірами частинок. Різниця спектрів поглинання наночастинок і масивних металів зумовлена різницею їх комплексної діелектричної проникності

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2,$$

де $\varepsilon_2 = 4\pi\sigma/\omega$, $\omega = 2\pi c/\lambda$ (λ — довжина електромагнітної хвилі); σ — оптична електропровідність.

Уявна частина діелектричної проникності:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{\infty,2}(\omega) + \frac{A(\omega)}{r},$$

де $\varepsilon_{\infty,2}(\omega)$ — уявна частина діелектричної проникності об'ємного кристала; $A(\omega)$ — деяка функція частоти.

Від розміру частинок залежить також ширина смуги поглинання.

Іншим розмірним ефектом є зсув резонансного піка поглинання світла. Довжина вільного пробігу електрона в металевих частинках, діаметр яких менший за довжину вільного пробігу електронів λ_∞ у масивному металі, дорівнює радіусу частинки r. У цьому випадку при поглинанні світла ефективний час релаксації τ_{eff} набуває вигляду

$$\tau_{eff}^{-1} = \tau^{-1} + \frac{v_F}{r},$$

де $\tau = \lambda_\infty / v_F$ — час релаксації у масивному металі; v_F — швидкість електрона на рівні Фермі.

Якщо знехтувати міжзонними переходами і врахувати тільки рух вільних електронів,

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2 + \frac{1}{\tau_{eff}}},$$

де $\omega_p = 4\pi N e^2 / m^*$ — плазмова частота; N, e, m^* — концентрація, заряд і ефективна маса вільних електронів відповідно.

Відповідно до теорії Мі максимум поглинання світла досягається за умови $\varepsilon_m = -\varepsilon_1(\omega_1)$. З урахуванням цього для дуже малих частинок, для яких виконується $\tau_{eff}^{-1} \sim \frac{v_F}{r}$, з останнього співвідношення для резонансної частоти маємо

$$\omega_1 = \left(\frac{\omega_p^2}{1 + 2\delta_m} - \frac{v_F^2}{r^2} \right)^{1/2}.$$

Згідно з цим рівнянням резонансна частота зменшується при зменшенні розміру частинки, тобто смуга поглинання повинна зсуватись у низькочастотну область (червоне зміщення резонансного піка поглинання).

Оптичне поглинання — один з основних методів вивчення зонної структури напівпровідників. Електронне збудження напівпровідників приводить до утворення слабкозв'язаних електронно-діркових пар — екситонів.

Область делокалізації екситону може в багато разів перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристала до розмірів, які можна порівняти з розмірами екситону, впливає на його властивості.

Борівський радіус екситонів r_{ex} у макроскопічному кристалі можна описати як

$$r_{ex} \approx n^2\hbar^2\varepsilon/\mu_{ex}e^2,$$

де $\mu_{ex} = m_e m_h/(m_e + m_h)$ — зведена маса екситону; m_e і m_h — ефективні маси електрона і дірки; $n = 1, 2, 3,\ldots$

Для напівпровідників борівський радіус змінюється в широких межах — від 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Зменшення розміру напівпровідникових наночастинок повинно супроводжуватись зсувом смуги поглинання у високочастотну область (блакитне зміщення екситонної смуги). Для CdS блакитний зсув спостерігається для наночастинок з діаметром меншим ніж 10–12 нм.

У макроскопічному кристалі енергія екситону E складається з ширини забороненої зони $E_з$, яка зменшена на енергію зв'язку електрона і дірки (ефективну енергію Рідберга)

$$E_{Ry} = \mu_{ex}e^4/2n^2\hbar^2r^2,$$

і кінетичної енергії центра ваги екситону $E_{кін}$.

Для напівпровідникової наночастинки радіуса r остання дорівнює

$$E_{кін} = n^2\pi^2\hbar^2/2\mu_{ex}r^2.$$

Тобто енергія екситону обернено пропорційна до квадрата радіуса наночастинки. У результаті більш детального аналізу впливу розмірів наночастинки на енергію екситону з урахуванням кулонівської взаємодії електрона і дірки отримуємо такий вираз:

$$E = E_g - 0,248E_{Ry} + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu_{ex}r^2} - \frac{1,78e^2}{\varepsilon r}.$$

Сума першого і третього доданків являє собою ефективну ширину забороненої зони. З рівняння випливає, що зменшення розміру частинки повинно супроводжуватись зростанням ефективної ширини забороненої зони. Зокрема, на наночастинках CdTe під час переходу від масивного кристала до наночастинок діаметром 4 і 2 нм ефективна ширина забороненої зони збільшилась від 1,5 еВ до 2,0 і 2,8 еВ відповідно. У цьому випадку смуги оптичного спектра повинні зсуватись у високочастотну область (блакитний зсув).

Оптичні спектри поглинання малих кластерів лужних металів — димерів, тримерів, тетрамерів — свідчать про наявність окремих рівнів. Для великих кластерів характер спектрів змінюється, і коли

кількість атомів у кластері перевищує вісім, починають виявлятися колективні ефекти.

Діелектрична проникність наночастинок з дискретним енергетичним спектром залежить як від розмірів частинок, так і від частоти випромінювання. Діелектрична проникність залежить від частоти не монотонно, а осцилює внаслідок переходів між електронними станами. Кластери різних розмірів мають різну електронну структуру і відповідно різні відстані між рівнями.

Кількість частинок, яка необхідна для експериментального дослідження оптичних властивостей, становить 10^{10}–10^{13}. Одержати таку кількість частинок одного розміру неможливо, тому в експерименті для ансамблю частинок осциляції дещо розмиваються.

Відомо, що тонкі плівки і колоїдні розчини металів інтенсивно забарвлені. Колір матеріалу визначається довжиною світлових хвиль, які він поглинає. Поглинання відбувається внаслідок збудження електронів фотонами падаючого світла з нижчих заповнених енергетичних рівнів матеріалу на верхні незаповнені. У випадку металів і напівпровідників у видимій і УФ-областях спектра поглинання світла зумовлено не тільки внутрішньозонними переходами вільних електронів, але й міжзонними переходами як вільних, так і зв'язаних електронів.

4.3.2. Затухання світла у наночастинках

Під час зворотного переходу речовини в стаціонарний стан електромагнітна енергія випромінюється в усіх напрямках. Крім перевипромінювання, збуджені носії елементарних зарядів можуть перетворювати частину падаючої електромагнітної енергії в інші види, наприклад у теплову енергію (поглинання). Поглинання, як правило, є основним механізмом затухання падаючого випромінювання в об'ємних однорідних матеріалах. Але у випадку малих лінійних розмірів частинок затухання (або екстинкція) електромагнітної хвилі під час її проходження крізь середовище зумовлено як розсіянням, так і поглинанням.

Екстинкція взагалі залежить від хімічного складу матеріалу, його розміру, форми, орієнтації відносно до падаючого променя, частоти і поляризації падаючого світла, від кількості дисперсних частинок. Якщо виміряти спектр пропускання однорідної речовини, а потім роздрібнити її на багато малих частинок, то спектр

пропускання дискретного середовища буде суттєво відрізнятись від спектра пропускання вихідного об'ємного матеріалу. Хоча хімічний склад речовини в обох випадках залишається однаковим, а змінюється лише дисперсність.

Розробка строгої теорії розсіяння багатьма частинками є дуже складним завданням. Тому для розвитку теорії розсіяння у цьому випадку роблять такі припущення:

– наночастинки не взаємодіють одна з одною, якщо відстань між ними досить велика;

– частинки однакові за розмірами;

– відстані між частинками випадкові, тоді вторинне випромінювання буде некогерентним;

– однократне розсіяння.

Кількісні розрахунки повинні включати вплив багаторазового розсіяння. Екстинкція може визначатись переважно розсіянням чи поглинанням або обома факторами з різними внесками. Екстинкція, зумовлена розсіянням, майже не залежить від енергії фотона, коли розміри частинок великі порівняно з довжиною хвилі.

4.3.3. Екстинкція в металевих наночастинках

У металах внесок вільних електронів у поглинання переважає над усіма іншими механізмами. Він виявляється домінуючим у смузі частот від радіодіапазону до області далекого ультрафіолету. У видимому діапазоні в спектрах наночастинок Ag, Cu, Au, Li, In, Na, K, Ca, Rb, Hg спостерігаються максимуми поглинання у видимій області спектра, що викликає інтенсивне забарвлення речовини. Цей ефект не властивий масивній речовині і пояснюється резонансом, який виникає в колективному русі вільних електронів при обмеженні коливань розмірами нанооб'єму. Врахування ефектів обмеження середньої довжини вільного пробігу електронів для сферичних частинок приводить до зростання ширини піка поглинання і зменшення його висоти зі зменшенням діаметра частинок, при цьому положення максимуму не змінюється.

Екстинкція колоїдних розчинів золота (діаметр наночастинок 2,6–10 нм) має максимум, коли довжина хвилі $\lambda_F \approx 520$ нм. Максимум екстинкції частинок розміром більшим за 10 нм зсувається у бік більших довжин хвиль і стає широким. При цьому спостерігається зміна кольору розчину від рубіново-червоного до пурпурно-

го, далі до фіолетового і блідо-блакитного для частинок розміром 80 нм. Оптичні властивості наночастинок срібла різного розміру змінюються аналогічно.

Розширення і зменшення максимуму поглинання спостерігається для дуже малих частинок. Для більших — пік зсувається у бік більших довжин хвиль. Максимум кривої поглинання дуже малих сферичних частинок припадає на блакитну область спектра. Збільшення розмірів частинок приводить до зміни забарвлення світла, яке пройшло крізь матеріал.

При зміні діаметра частинок від 10 до 130 нм забарвлення охоплює практично весь діапазон кольорів: від жовтого до темно-зеленого, поступово змінюючись на червоний, пурпурно-червоний, фіолетовий, темно-синій і світло-синій.

Гігантські максимуми — резонанси в спектрах поглинання електромагнітної енергії — пов'язані зі збудженням колективних коливань електронної системи. Це вказує на сильну взаємодію між узагальненими електронами.

При розміщенні металевої частинки в статичному електричному полі відбувається поляризація, тобто зсув електронної щільності відносно позитивних іонів.

Треба відмітити, що наведений дипольний момент частинки $\vec{p}$ пропорційний електричному полю $\vec{E}$:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E},$$

де α — статична поляризовність.

Статична поляризовність має розмірність об'єму для електропровідної сфери радіуса R

$$\alpha = R^3.$$

Якщо розташувати таку сферу в змінному електромагнітному полі частоти ω, то електронна підсистема почне коливатись відносно позитивного заряду із частотою вимушеної сили. Коли відбувається збіг частоти зовнішнього поля і власних колективних коливань системи, одержуємо різке підсилення коливань і, як наслідок, підсилення поглинання падаючої енергії поля. Ці власні коливання електронної системи мають назву *плазмові*, їх збудження *плазмон*, а їх частота (частота Мі) пов'язана з густиною електронів *n*.

У рамках класичної фізики частота плазмона для електропровідної сфери визначається як

$$\Omega = \sqrt{\frac{2\pi n e^2}{3m}},$$

де e і m — заряд і маса електрона відповідно.

Вважається, що для частинок, розмір яких менший за довжину хвилі падаючого випромінювання, електромагнітна хвиля не відчуває деталей структури частинки, тобто форма частинки не впливає на спектр поглинання.

Однак спектри поглинання колоїдних розчинів срібла показали, що для сферичних частинок існує тільки одна смуга поглинання (420 нм), але на спектрі еліпсоїдальних частинок із співвідношенням півосей (a/b), що приблизно дорівнює трьом, з'являється розщеплення: одна смуга має зсув у бік більших, а інша — у бік менших довжин хвиль. Причому зі збільшенням співвідношення a/b розбіжність смуг поглинання збільшується.

Чим менша довжина хвилі, яка падає на дисперсійне середовище, тим більше її затухання. В оптичному діапазоні ця закономірність приводить до почервоніння спектра після проходження білого світла крізь малу частинку. Це відбувається тому, що короткохвильове синє світло розсіюється і поглинається більш ефективно, ніж довгохвильове червоне.

На відміну від завислих частинок металу з яскравим кольором у рідині або в твердому середовищі характерною особливістю високодисперсних металевих порошків з розмірами частинок < 10 нм є глибокий чорний колір.

При збільшенні частинок порошки поступово набувають кольору масивного металу. Під час пресування чорного порошку до густини, яка дорівнює половині густини масивного металу, таблетка стає світлішою і блискучішою. Якщо частинки залишаються ізольованими (за допомогою окисненої оболонки), таблетка-зразок зберігає темний колір. Досить малі частинки металів сильно поглинають електромагнітне випромінювання в широкому діапазоні довжин хвиль з найбільш можливим механізмом дисипації енергії в результаті зіткнень електронів провідності з поверхнею частинки і межами між кластерами, які утворюють частинку.

4.4. Магнітні властивості кластерів

4.4.1. Основні поняття

Масивні феромагнітні матеріали містять велику кількість доменів, які намагнічені вздовж осі легкого намагнічування. При зменшенні розмірів зразків, наприклад, якщо перетворити їх у дрібний порошок шляхом дрібнення, розміри його частинок поступово зменшуються до розмірів домену. У разі зменшення розмірів кластера, нижчих деякого критичного значення, існування доменної структури стає енергетично недоцільним і утворюється система з однодоменних кластерів. При цьому питома вага поверхневої енергії зростає і досягає значень об'ємної енергії власного магнітного поля. Виникає однодоменний стан (рис. 4.3). Однодоменні частинки під час зменшення розмірів продовжують зберігати однорідну намагніченість, тому що поки температура залишається нижчою ніж точка Кюрі, атомні моменти утримуються обмінними силами в паралельному розташуванні. Але зі зменшенням об'єму V зростає ймовірність теплових флуктуацій вектора сумарного магнітного моменту частинки $\vec{M} = V\,\vec{i}_s$, де $\vec{i}_s$ — намагніченість насичення.

Вектор $\vec{M}$ прагне орієнтуватись вздовж напрямку найлегшого намагнічування, який визначається сумарною магнітною анізотропією частинки. Теплові флуктуації можуть викликати поворот вектора $\vec{M}$ тільки за умови подолання енергетичного бар'єра E_B.

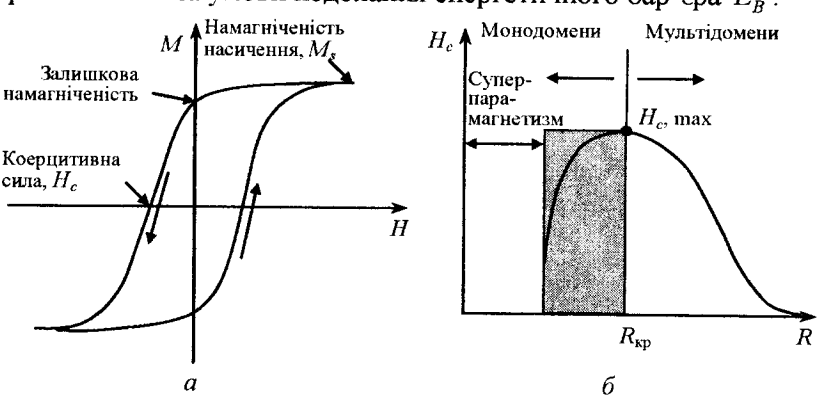


Рис. 4.3. Магнітні властивості наночастинок:
а — петля гістерезису і основні параметри магнітних матеріалів;
б — залежність коерцитивної сили від розміру частинок

Повна намагніченість $\vec{I}_s = N\vec{M}_a$ ансамблю з N частинок (в одиниці об'єму), яка виникає в достатньому для насичення зовнішньому магнітному полі H, після вимикання цього поля падає до нуля внаслідок броунівського руху орієнтацій векторів $\vec{M}$ окремих частинок за законом:

$$\vec{I} = \vec{I}_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

де τ — час релаксації.

Таким чином, система малих частинок поводить себе як парамагнітні атоми, що мають великий магнітний момент $\vec{M}$. Це явище названо *суперпарамагнетизмом*. Намагніченість ансамблю таких частинок описується, як і для класичного парамагнетика, функцією Ланжевена з тією тільки різницею, що тут у ролі елементарного магнітного моменту виступає не момент окремого іона, а значно більший момент частинки як цілого, в силу чого значення магнітної сприйнятливості для частинок з суперпарамагнетизмом може бути великим.

4.4.2. Суперпарамагнетизм

Суперпарамагнетизм — *це зміна напрямку магнітного моменту частинки (кластера) за рахунок теплових флуктуацій без утрати магнітного впорядкування.* Спостерігається у слабкозв'язаних між собою в магнітному відношенні нанорозмірних частинках магнітовпорядкованих речовин (див. рис. 4.3, *б*). Ефект проявляється у виникненні теплових флуктуацій магнітного моменту частинки (кластера) при зменшенні розміру до 1–10 нм. Час релаксації (флуктуацій) може бути розрахований за допомогою рівняння:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{kT}\right), \qquad (4.1)$$

де $\tau_0 \sim 10^{9} - 10^{-10}$ с; K_a — константа магнітної анізотропії.

Для великих частинок ($R > R_{кр}$) $\tau >> \tau_0$, а при $T \to 0$ К час релаксації $\tau \to \infty$. Теплові флуктуації вектора сумарного магнітного моменту частинки $\vec{M}$ стають дуже ймовірними, коли середня теплова енергія kT порівняння або стає більшою, ніж енергія анізо-

тропії K_aV. При виконанні умови $kT > K_aV$ система однодоменних частинок у магнітному полі веде себе як суперпарамагнітна.

Спостереження суперпарамагнетизму залежить від часу вимірювання ($\tau_{вим}$) магнітних характеристик (намагніченості і магнітної сприйнятливості). Якщо $\tau < \tau_{вим}$, то система характеризується як суперпарамагнітна, при $\tau > \tau_{вим}$ виявити суперпарамагнетизм не вдається. Час релаксації τ збільшується при збільшенні розмірів частинок і константи магнітної анізотропії, а час вимірювання $\tau_{вим}$ залежить від методу досліджень.

Вважають, що для статичних вимірювань $\tau_{вим} \sim 100$ с, для балістичних магнітних вимірювань $\tau_{вим} \sim 1$ с. Мессбауерівська спектроскопія має характеристичний час вимірювання $\tau_{вим} \sim 10^{-8}$ с (час ларморівської прецесії спіну ядра ^{57}Fe в магнітному полі). Суперпарамагнітна релаксація магнітного моменту $\tau \sim 10^{-8}$–10^{-10} с спричиняє розширення мессбауерівських ліній і зникнення магнітної надтонкої структури при розмірах кластерів у діапазоні від 1 до 10 нм.

Константа магнітної анізотропії K_a визначається магнітною структурою кластера, його формою і характеризує стан поверхні, дефектну структуру і міжкластерну взаємодію. Ця величина в нанокластерах розміром 10 нм на два порядки більша, ніж у масивних зразках, і досягає значень $\sim 10^5$ Дж/м^3 (для нанокластерів γ-Fe_2O_3).

Стан поверхні кластера, його форма і міжкластерна взаємодія здійснюють значний вплив на криві намагнічування і коерцитивну силу наносистеми.

Зменшення розмірів кластера збільшує енергію анізотропії і пов'язану з нею коерцитивність H_c (див. рис. 4.3, *б*).

Низькотемпературний відпал приводить до зменшення H_c при незмінному розмірі кластера за рахунок відпалу дефектів. Високотемпературний відпал — до зниження H_c і збільшення розмірів кластерів. Висока коерцитивна сила нанокристалічних металів і сплавів пов'язана з напруженнями і дефектами на міжкластерних межах та однодоменним станом кластерів.

Експериментальним доказом існування однодоменного стану в феромагнітних порошках може бути залежність коерцитивної сили H_c від середніх розмірів частинок порошку (рис. 4.3, *б*).

В області суперпарамагнітного стану коерцитивна сила наближається до нуля.

Для феромагнетиків явище суперпарамагнетизму зумовлено тим, що їх спонтанна однорідна намагніченість $\vec{M}$ завжди має $2n$ ($n \geq 1$) орієнтацій, при яких реалізується мінімум вільної енергії (по дві на кожну з n еквівалентних осей легкого намагнічування). Переорієнтація $\vec{M}$ між ними пов'язана з подоланням енергетичного бар'єра завбільшки $K_a V$.

При значеннях $T \sim 100$ К висота бар'єра стає порівнянною з енергією теплового руху kT для об'ємів $1–10^4$ нм^3 (лінійні розміри 1–21,5 нм). Імовірність термоактивованої переорієнтації $\vec{M}$ у частинках такого об'єму є суттєвою. Для вказаних значень V частинка, як правило, є однодоменною. Магнітні матеріали, у кожному зерні яких існує тільки один домен, демонструють відсутність гістерезису на кривих намагнічування.

За відсутності магнітного поля одновісні (еліпсоїдальні) частинки мають тільки два можливих стійких напрямки магнітного моменту — вгору або вниз відносно довгої осі магнітної частинки.

Залежність магнітної енергії від орієнтації вектора магнітного момента являє собою симетричну потенціальну яму з двома мінімумами, які розділені потенціальним бар'єром.

Під дією теплової флуктуації частинка може змінити орієнтацію магнітного вектора відповідно до термоактиваційного рівняння Арреніуса, з якого випливає, що ймовірність переорієнтації

$$P \sim \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right).$$

Якщо для одновісної симетрії енергія анізотропії $E_b = K_a V$, то для кубічної симетрії у випадку, коли осі напрямлено по діагоналях куба

$$E_b = \frac{1}{4} K_1 V.$$

А якщо осі легкого намагнічування напрямлено вздовж ребер куба

$$E_b = \frac{1}{12} K_1 V.$$

У цих виразах K_a — константа одновісної анізотропії, а K_1 — постійна анізотропії першого порядку.

Приклади розрахунків

1. *Дано*: частинки Fe діаметром 30 нм, якщо $T = 300$ К, $\tau_0 = 10^{-9}$ с.

Відповідь: час релаксації $\tau \approx 4 \cdot 10^6$ с, тобто частинки надзвичайно стабільні і виявляють усі ознаки феромагнетизму.

Зменшимо об'єм частинок удвічі.

2. *Дано*: частинки Fe діаметром 23,8 нм, при $T = 300$ К, $\tau_0 = 10^{-9}$ с.

Відповідь: час релаксації $\tau \approx 6 \cdot 10^{-2}$ с. Це свідчить про те, що частинки швидко досягають теплової рівноваги і ведуть себе як суперпарамагнітні.

Блокуюча температура та критичний об'єм. Розрахунки показали, що існує вузька область розмірів (23,8–30 нм для Fe), для якої час релаксації буде порядку часу вимірювань ($\tau \sim \tau_{вим}$). У цій області відбувається фазовий перехід від феромагнітного стану до суперпарамагнітного. Отже, при заданому діаметрі (об'ємі) частинки маємо блокуючу температуру $T_б$, а при заданій температурі — критичний об'єм $V_{кр}$, які визначають перехід від феромагнітної до суперпарамагнітної поведінки ансамблю невзаємодіючих частинок.

Перехід у суперпарамагнітний стан здійснюється в разі подолання енергетичного бар'єра, який задається умовою (4.1). Логарифмуючи це рівняння, маємо

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V}{kT},$$

де $\tau_0 = 10^{-9}$ с, а $\tau_{вим} = 100$ с для статичних вимірювань, тоді

$$\ln 100 = \ln 10^{-9} + \frac{K_a V}{kT}.$$

Умова переходу частинки в суперпарамагнітний стан має вигляд:

$$K_a V \approx 25\ kT.$$

Значення ***блокуючої температури*** $T_б$ *і* ***критичного об'єму*** *частинки* $V_{кр}$ *визначають умови, при яких за даним методом з характерним часом вимірювання можна виявити перехід системи з одного магнітного стану в інший.* Ансамбль частинок, який є суперпарамагнітним при звичайних магнітних вимірюваннях, може виявитись феромагнітним, коли він досліджується за допомогою ефекта Мессбауера.

Наночастинки у зовнішньому магнітному полі. У зовнішньому магнітному полі H частинки здобувають додаткову енергію

$$\vec{M} \times \vec{H} = -MH\cos\varphi,$$

де φ — кут між віссю найлегшого намагнічування (симетрії) і вектором $\vec{M}$. Вона змінює енергетичний бар'єр E_b, отже, і час релаксації τ.

Нехай магнітне поле діє на стабільну при $H = 0$ систему видовжених одновісних частинок, які намагнічені до насичення. Енергію анізотропії форми можна записати у вигляді:

$$E_a = K_a V \sin^2\varphi.$$

Для зміни орієнтації вектора магнітного моменту зовнішнє магнітне поле орієнтуємо протилежно впорядкованим векторам $\vec{M}$. Тоді повна енергія намагніченості одновісної частинки дорівнює

$$E = K_a V \sin^2\varphi - MH\cos\varphi.$$

Висота потенціального бар'єра буде визначатися як різниця між мінімальним і максимальним значеннями цієї функції. Мінімум енергії маємо при значенні кута $\varphi = 0$, тоді $\sin(\varphi_{min}) = 0$, а $E_{min} = -MH$. З першої похідної E', яку прирівнюємо до нуля

$$E' = K_a V 2\sin\varphi\cos\varphi + MH\sin\varphi = 0,$$

отримуємо $\cos(\varphi_{max}) = -MH / 2K_a V$, і максимальне значення енергії намагнічування E_{max} набуває вигляду

$$E_{max} = K_a V + \frac{(MH)^2}{4K_a V}.$$

Різниця двох екстремальних значень енергії намагнічування E дозволяє визначити висоту енергетичного бар'єра E_b:

$$E_b = E_{max} - E_{min} = K_a V + \left[MH + \frac{(MH)^2}{4K_a V} \right], \qquad (4.2)$$

при цьому вираз у квадратних дужках рівняння (4.2) визначає вплив магнітного поля.

Таким чином, умовою переходу частинки в суперпарамагнітний стан без магнітного поля ($H = 0$) є

$$K_a V \approx 25\ kT\ ,$$

а з полем H:

$$K_a V + \left[MH + \frac{(MH)^2}{4K_a V} \right] \approx 25kT\ .$$

З останньої формули визначаємо величину оберненого поля (коерцитивної сили H_c), яка потрібна для того, щоб теплові флуктуації статистично розорієнтували вектори $\vec{M}$ частинки об'ємом V за час експерименту $\tau_{вим} = 100$ с:

$$H_c = -\frac{2K_a V}{M}\left[1 - 5\left(\frac{kT}{K_a V} \right)^{1/2} \right].$$

З урахуванням того, що $V = \pi D^3/6$, де D — діаметр частинки, а $M = VI_s$, одержуємо:

$$H_c = -\frac{2K_a}{I_s}\left[1 - 7\left(\frac{kT}{K_a D^3} \right)^{1/2} \right].$$

Остання формула при $T = 0$ К дає значення $H_c = 2K_a/I_s$, а при $T = K_a V/25kT$ одержуємо $H_c = 0$ К (умова суперпарамагнітного стану). Експериментально спочатку визначають критичний об'єм $V_B = 25\,kT/K_a$ екстраполяцією виміряної розмірної залежності $H_c(D)$ до значення $H_c = 0$ К, а після цього знаходять значення $2K_a/I_s$.

У тих випадках, коли ефектами анізотропії можна знехтувати ($MH >> K_a V$ або $kT >> K_{eff} V$), орієнтація векторів $\vec{M}$ окремих частинок статистично змінюється під дією теплових флуктуацій, і зовнішні ознаки феромагнетизму зразка зникають. Тобто петля гістерезису вироджується в одиночну криву намагнічування (коерцитивність і залишкове намагнічування дорівнюють нулю), яка описується для випадку хаотично орієнтованих частинок формулою Ланжевена

$$I = I_s \left(\operatorname{cth} \frac{MH}{kT} - \frac{kT}{MH} \right),$$

де $I_s = n\,M$ (n — кількість суперпарамагнітних частинок в одиниці об'єму).

Граничні вирази цієї формули такі:

$$I = I_s\left(1 - \frac{kT}{MH}\right),$$

коли $MH >> kT$ (феромагнетик). А початкова сприйнятливість, коли $MH << kT$, дорівнює:

$$\eta_a = \frac{I}{H} \approx \frac{I_s M}{3kT} \text{ (закон Кюрі).}$$

4.5. Застосування нанокластерів

Відмінність властивостей малих частинок від властивостей масивного матеріалу була відома і раніше і використовувалась у різних галузях техніки. Прикладами можуть бути різного типу аерозолі, забарвлюючі пігменти, одержання кольорового скла завдяки забарвленню його колоїдними частинками металів. Порошки з надмалих частинок є більш ефективними каталізаторами, ніж масивні зразки з тих же матеріалів, для розділення газових сумішей і зберігання газів.

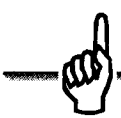
В авіації застосовують радіопоглинаючі матеріали, в матриці яких розподілено дисперсні металеві частинки. Ниткоподібні монокристали («вуса») і полікристали (волокна) мають дуже високу міцність ~24,5 ГПа, що у 10 разів вище за міцність сталевого дроту. Завдяки цьому вони використовуються як наповнювачі легких композиційних матеріалів аерокосмічного застосування. Магнітні кластери, які складаються з атомів перехідних металів, лантаноїдів, актиноїдів, мають індивідуальний магнітний момент, що дозволяє керувати їх властивостями за допомогою зовнішнього магнітного поля.

Швидкий розвиток науки про кластери викликав виникнення нових важливих для практичного застосування напрямків досліджень.

Вирішення проблем, які пов'язані зі збудженням кластерних пучків надпотужними ультракороткими лазерними імпульсами і застосуванням лазерного збудження кластерів для генерації рентгенівського випромінювання і нейтронів, має важливе практичне значення, в першу чергу, для термоядерного синтезу. Напрямком, дуже важливим для практичного застосування, є дослідження фулеренів, вуглецевих нанотрубок.

Феноменальна антимікробна та антивірусна властивості іонів срібла людству відомі вже дуже давно. На відміну від антибіотиків, що вбивають не тільки шкідливі віруси, але й уражені ними клітини, дія наночастинок дуже вибіркова: вони діють тільки на віруси, клітина при цьому не пошкоджується.

Річ у тім, що оболонка мікроорганізмів складається з особливих білків, які при ураженні наночастинками перестають постачати кисень бактеріям. Вона більше не може окиснювати своє «паливо» — глюкозу — і гине, залишившись без джерела енергії. Віруси, які взагалі не мають ніякої оболонки, теж гинуть після «зустрічі» з наночастинками.



Запитання та завдання для самоконтролю

1. Який механізм поглинання світла нанокластерами?
2. Що таке екстинкція?
3. Чому металеві частинки розміром меншим за 10 нм мають глибокий чорний колір?
4. Що таке суперпарамагнетизм?
5. Дайте визначення блокуючої температури та критичного об'єму.
6. Визначте умову переходу частинки в суперпарамагнітний стан.

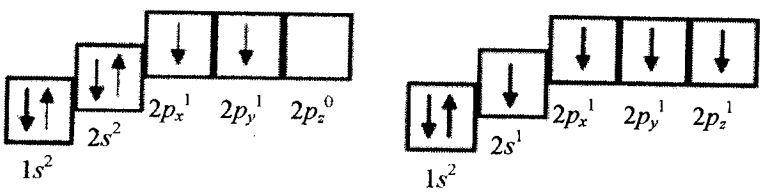
Розділ 5
ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

5.1. Електронна структура атома вуглецю та його електронні зв'язки

Вуглець має декілька алотропних модифікацій, серед яких найбільш відомі графіт і алмаз. Можна згадати також карбін — лінійні полімерні ланцюги (=C=C=C=) або (—C≡C—C≡), фулерени, сферичні та еліпсоїдальні молекули (наприклад C_{60} і C_{70}), аморфний вуглець (наприклад, сажу). Графіт — це найбільш стабільна за звичайних умов модифікація, яка має характерну шарувату будову.

Атом вуглецю може перебувати у різних валентних станах і утворювати зв'язки різних типів. Це зумовлює різноманітність вуглецевих структур. У стабільному стані вуглець має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$ (n = 1, 2, ... — головне квантове число, s і p — орбітальний механічний момент). У цьому випадку вуглець двовалентний. У більшості хімічних сполук вуглець виявляє себе як чотиривалентний елемент.

Чотиривалентний збуджений стан атома вуглецю має місце при переході електрона із стану $2s$ у стан $2p$. Йому відповідає конфігурація $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Енергія, яка витрачена на збудження, компенсується енергією, яка виділяється при утворенні зв'язків. Електронну структуру основного і збудженого станів вуглецю наведено на рис. 5.1.



а *б*

Рис. 5.1. Електронна структура вуглецю:
а — основного та *б* — збудженого станів

Атомна орбіталь — це частина простору, в якій імовірність знаходження електрона максимальна.

Відомо два типи зв'язків між електронами (рис. 5.2). Простий ковалентний зв'язок називається σ-зв'язком, а електрони, які його утворюють, називаються σ-електронами.

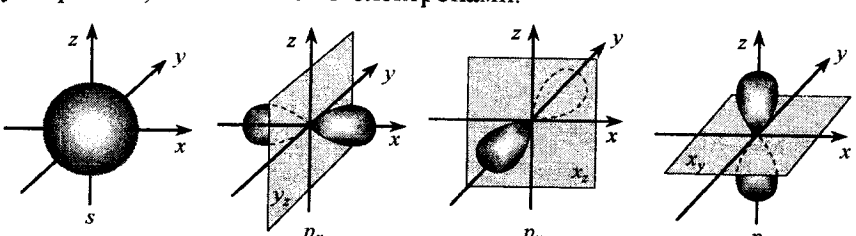


Рис. 5.2. Атомні *s*-, *p*-орбіталі

Зв'язки, які утворено електронними хмарами, розташованими перпендикулярно до площини молекули, називаються π-зв'язками, а електрони, що утворюють ці зв'язки, π-електронами. За різних комбінацій σ- і π-зв'язки утворюють три стани атомів вуглецю. Параметри і типи ковалентних зв'язків вуглецю наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Параметри ковалентних вуглець-вуглецевих зв'язків

Ковалентний зв'язок	Тип гібридизації атома вуглецю	Довжина зв'язку, нм	Кут між гібридними орбіталями (міжвалентні кути)	Енергія зв'язку, кДж/моль	Форма молекули
C–C	sp^3	0,154	109°28′	350	Тетраедрична
C=C	sp^2	0,134	120°	610	Площинна
C≡C	sp	0,120	180°	830	Лінійна

***sp*³-гібридизація** з тетраедричним розташуванням чотирьох σ-зв'язків, які одержано при взаємодії одного *s*-електрона і трьох *p*-електронів, відповідає ідеальній структурі алмазу (рис. 5.3). Ці електронні стани утворюють повністю заповнену електронами валентну зону. Схему утворення чотирьох sp^3-гібридних орбіталей подано на рис. 5.3.

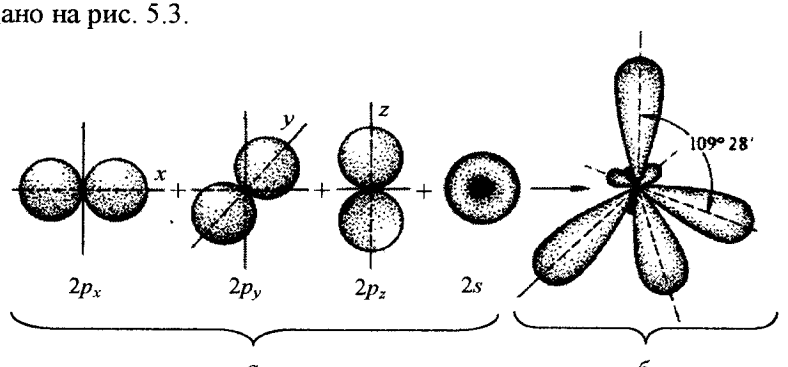


Рис. 5.3. Схема утворення чотирьох sp^3-гібридних орбіталей:
а — негібридизовані орбіталі атома вуглецю;
б — орбіталі атома вуглецю в стані sp^3-гібридизації

***sp*²-гібридизація** характеризується трьома σ-зв'язками, а один π-зв'язок — перпендикулярний до площини, в якій локалізовано σ-зв'язки. Атоми вуглецю в стані *sp*²-гібридизації утворюють шаруваті планарні структури. Такому стану відповідає структура графіту і графену. Схему утворення трьох *sp*²-гібридних орбіталей подано на рис. 5.4.

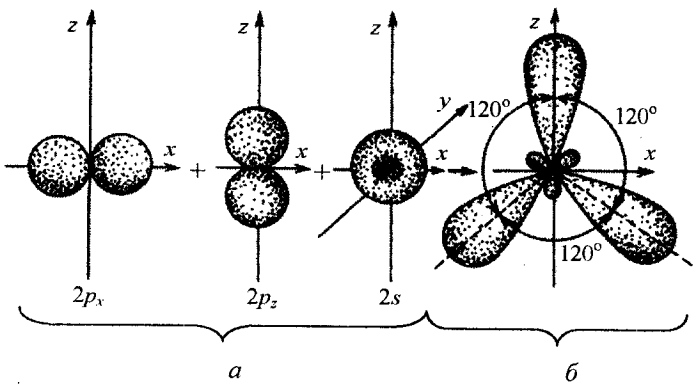


Рис. 5.4. Схема утворення трьох sp^2-гібридних орбіталей:
а — негібридизовані орбіталі атома вуглецю;
б — орбіталі атома вуглецю в стані sp^2-гібридизації

***sp*-гібридизація** утворюється з двох σ-зв'язків та двох π-зв'язків і відповідає так званому карбіну, який має лінійний полімерний ланцюг —C≡C—C≡C— або =C=C=C= типу. Утворення такого зв'язку наведено на рис. 5.5.

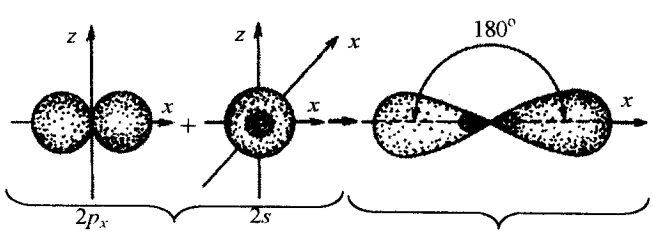
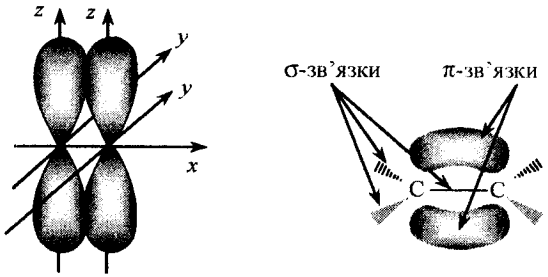


Рис. 5.5. Схема утворення двох *sp*-гібридних орбіталей:
а — негібридизовані орбіталі атома вуглецю;
б — орбіталі атома вуглецю в стані *sp*-гібридизації

π-зв'язок менш міцний, ніж σ-зв'язок, а його електрони легше зміщуються у бік одного з вуглецевих атомів. Приклад такого зв'язку подано на рис. 5.6.



а *б*

Рис. 5.6. Перекриття двох негібридизованих 2*p*-орбіталей в молекулі етилену:
а — об'ємне зображення двох неперекриваючих негібридизованих 2*p*-орбіталей; *б* — області максимальної електронної щільності лежать над і під площиною розташування σ-зв'язків атомів вуглецю

5.2. Графіт

5.2.1. Структура графіту

Графіт — найбільш стабільна за звичайних умов модифікація вуглецю, це поширений у природі мінерал, який має характерну шарувату будову. Свою назву він одержав від грецького *писати*. Складова частка графіту в сланцях і гірських породах дорівнює 3–50 %, у вугіллі — 60–85 %.

Кристалічна ґратка графіту буває гексагональною (рис. 5.7) і ромбоедричною.

Гексагональна ґратка складається з паралельних шарів (базисних площин), які утворено правильними шестикутниками з атомів С.

Вуглецеві атоми кожного шару розташовані проти центрів шестикутників, які знаходяться в сусідніх шарах (нижньому і верхньому); положення шарів повторюється через один, а кожний шар зсунуто відносно іншого в горизонтальному напрямку на 0,1418 нм.

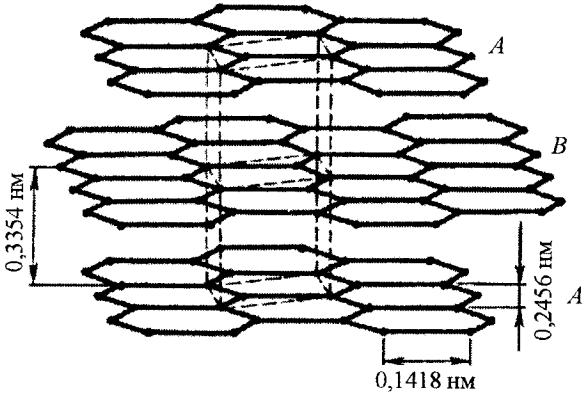


Рис. 5.7. Кристалічна ґратка графіту:
A, *B* — вуглецеві шари (пунктиром показано елементарну кристалічну комірку)

У ромбоедричній ґратці положення плоских шарів повторюється не через один шар, як у гексагональній, а через два. В природному графіті вміст ромбоедричної структури досягає 30 %, у штучно одержаному графіті спостерігається тільки гексагональна структура. За температури 2230–3030 °С ромбоедричний графіт повністю переходить у гексагональний. Усередині шару зв'язки між атомами ковалентні, вони утворені sp^2-гібридними орбіталями. В шарах атом вуглецю міцно зв'язаний з трьома сусідніми атомами, які знаходяться на відстані 0,142 нм. Відстань між шарами для природного (цейлонського) графіту за нормальних умов — 0,335 нм, а взаємодія між ними здійснюється ван-дер-ваальсовими силами.

Енергія зв'язку між шарами гексагонального графіту становить 16,75 Дж/моль (15 °С). Енергія зв'язку С—С у шарі дорівнює 167,6 Дж/моль (1118 °С). Звичайний графіт має гексагональну елементарну комірку з параметрами $a = b = 0{,}2464$ нм, $c = 0{,}6701$ нм, $z = 4$. Елементарна кристалічна комірка являє собою призму, в основі якої лежить ромб з гострим кутом 60° (рис. 5.7). У кристалічній ґратці графіту можуть спостерігатись викривлення вуглецевих сіток і дефекти будови.

У результаті коагуляції вакансій можуть утворитися проміжки діаметром до 3 мкм. Об'єднання окремих ділянок цих дефектів приводить до виникнення крайових дислокацій, а також дислокаційних петель величиною 0,1–1,0 мкм. Концентрація вакансій у

графіті збільшується при його нагріванні, наприклад, за температури 3650 °С вона досягає 0,5 ат. %. Дефекти можуть виникати і при введенні у ґратку як вуглецевих атомів, так і гетероатомів.

5.2.2. Одержання графіту

Кристалічний графіт добувають з руд. Штучний графіт одержують різними способами. Вихідною сировиною для одержання графіту є нафтовий або металургійний кокс, антрацит і пек. Окремі частинки вихідних вуглецевих матеріалів у результаті карбонізації при відпалі зв'язуються в монолітне тверде тіло, яке потім зазнає графітизації (кристалізації) при нагріванні до 2600–3000 °С.

Рекристалізований графіт одержують термомеханічною обробкою суміші, яка місить кокс, пек, природний графіт і карбідоутворюючі елементи.

Пірографіт одержують піролізом газоподібних вуглеводнів з осадженням утвореного вуглецю з газової фази на підкладку з графіту. Осад має кристалічну структуру різного ступеня досконалості — від турбостратної невпорядкованої (піровуглець) до впорядкованої графітової (пірографіт). Піровуглець і алмази утворюються при осадженні атомів вуглецю на твердій підкладці.

Карбідний графіт утворюється при термічному розкладі карбідів.

5.2.3. Властивості графіту

Графіт — речовина чорного або сіро-чорного кольору з металічним блиском. Його властивості залежать від походження або способа одержання. Найбільш правильні кристали утворює мінерал цейлонських родовищ. Характерна особливість штучно отриманого графіту — його поруватість, яка суттєво впливає практично на всі властивості графіту. Об'єм пор від 2–3 % для пірографіту і до 80–85% для інших видів графіту. Високу анізотропію властивостей монокристалів графіту зумовлено будовою його кристалічної ґратки. Дуже мала частина електронів (приблизно 1 на 18 000 атомів) знаходиться в зоні провідності і зумовлює металевий зв'язок між шарами. Він дає незначний внесок в енергію взаємодії між шарами, яка визначається здебільшого ван-дер-ваальсовими силами, але суттєво визначає такі властивості графіту, як теплопровідність і електропровідність, наближуючи їх властивості до металу, і надає характерний металічний блиск.

Монокристали графіту діамагнітні, магнітна сприйнятливість велика в напрямку, перпендикулярному до базисних площин, і незначна в паралельному напрямку. Знак коефіцієнта Холла змінюється з додатного на від'ємний за температури 2100 °С.

Теплопровідність. У монокристалі графіту перенесення тепла відбувається переважно уздовж шарів атомів вуглецю, що приводить до анізотропії теплопровідності.

Теплопровідність графіту визначається тепловими коливаннями кристалічної ґратки. Коливанням ґратки, які квантуються, відповідає рух квазічастинок — фононів. Фононна провідність повністю визначає теплопровідність графіту в напрямку, перпендикулярному шарам. У напрямку, який паралельний шарам, перенесення тепла здійснюється також і носіями заряду. Тоді коефіцієнт теплопровідності в цьому напрямку λ_a може бути виражений як

$$\lambda_a = \lambda_e + \lambda_p,$$

де λ_e — теплопровідність, зумовлена носіями заряду; λ_p — теплопровідність ґратки в напрямку шарів.

Для анізотропного графіту температурна залежність теплопровідності має максимум, коли температура дорівнює 120–200 К. Положення і величина цього максимуму визначається величиною та орієнтацією у графіті кристалітів і ступенем їх досконалості. Для монокристалів графіту відношення величин теплопровідності у напрямках, які паралельні і перпендикулярні до базисних площин (коефіцієнт анізотропії k), може досягати п'яти і більше.

Теплоємність. Класична теорія теплоємності дає її значення для кристалів за температур значно більших ніж температура Дебая [приблизно 25 Дж/(моль·К)]. Для графіту величина теплоємності відповідає теоретичній в інтервалі 2200–3200 К. Далі вона починає зростати за експоненціальним законом, що пояснюється збільшенням концентрації вакансій у кристалічній ґратці.

Теплове розширення. Воно анізотропно у випадку графіту, як і багато інших його фізичних властивостей. Анізотропія характеризується відношенням коефіцієнта розширення зразка в паралельному і перпендикулярному напрямках. У напрямку базисних площин теплове розширення графіту до 427 °С негативне (тобто графіт стискається), а вище — стає позитивним. У напрямку, який перпендикулярний до базисних площин, теплове розширення позитивне,

температурний коефіцієнт лінійного розширення практично не залежить від температури.

Фазові перетворення. При атмосферному тиску, вищому за 2000 °С, графіт випаровується, у парах виявляються молекули, які містять від одного до семи атомів вуглецю. При високих тисках і нагріванні утворюється алмаз (рис. 5.8).

Потрійна точка (графіт–рідина–пара) має місце за температури 4230 К і тиску близько 12 ГПа.

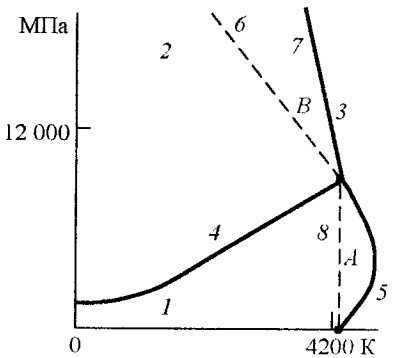


Рис. 5.8. Діаграма стану вуглецю: *1*, *2* — області стійкості графіту та алмазу відповідно; *3* — область існування розплаву вуглецю; *4* — лінія рівноваги графіт – алмаз; *5*, *6*, *7*, *8* — лінії плавлення графіту, метастабільного графіту (межа існування метастабільного графіту в полі алмазу), алмазу і метастабільного алмазу в полі графіту відповідно; *A* і *B* — області існування термодинамічно нестійкого алмазу та графіту відповідно

Механічні властивості. В інтервалі температур від 20 до 2000 °С графіт крихкий. Найбільш високу міцність має рекристалізований графіт. Високі антифрикційні властивості графіту зумовлено легкістю ковзання одного вуглецевого шару відносно іншого під дією малих напружень зсуву в напрямку базисних площин. Коефіцієнт тертя по металах (для робочих швидкостей до 10 м/с) становить 0,03–0,05. Для пірографіту під дією напружень у напрямку, який перпендикулярний до базисних площин, він становить 0,4–0,5. Після опромінення графіту нейтронами його фізичні властивості змінюються: питомий електроопір зростає, а міцність, модуль пружності і теплопровідність зменшуються на порядок. Після відпалу за температур 1000–2000 °С властивості відновлюються до попередніх значень. Графіт має низький переріз захоплення теплових нейтронів.

Електропровідність графіту. Кожен з атомів вуглецю, який розташований у вершинах шестикутників графітового шару, зв'язаний з трьома сусідами за допомогою sp^2-гібридних орбіталей,

що являють собою лінійну комбінацію однієї s- і двох p-орбіталей ($\vec{p}_x$ і $\vec{p}_y$) та утворюють σ-зв'язок. Вісь орбіталі p_z напрямлено перпендикулярно до гексагональної площини. Ці орбіталі здійснюють так званий π-зв'язок. Електронні стани, які відповідають ковалентному σ-зв'язку, в гексагональній площині утворюють верхню валентну зону, яка повністю заповнена, а p-стани, які відповідають π-зв'язкам, утворюють частково заповнену зону провідності.

Щільність станів поблизу рівня Фермі для 2D графіту показано на рис. 5.9. Зони перекриваються на рівні ~40 меВ, що визначає графіт як напівметал з вільними електронами і дірками при всіх температурах.

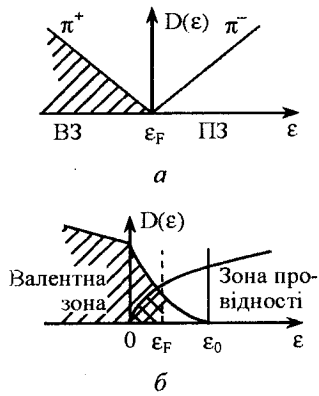


Рис. 5.9. Щільність станів поблизу рівня Фермі для 2D (*а*) і 3D графіту (*б*)

На рис. 5.9, *б* показано щільність станів поблизу рівня Фермі для 3D графіту. Графіт має густину носіїв ~10^{18}см$^{-3}$, тобто біля одного носія на 10^4 атомів вуглецю. Таким чином, провідність повинна бути низькою порівняно з міддю, яка має один вільний електрон на атом. Така низька густина носіїв частково компенсується відносно високими рухливостями у базовій площині.

Провідність електронів у базовій площині висока внаслідок перекриття π-орбіталей сусідніх атомів, і при кімнатній температурі опір у площині високоорієнтованого кристала графіту дорівнює $4\cdot10^{-5}$ Ом·см. Електричний опір, перпендикулярний до площин, є суттєво вищим. У монокристалі графіту σ-зв'язки і π-електронні хмари утворюють електронні шари паралельно моношарам вуглецевих атомів (базова площина) і зумовлюють електропровідність металевого типу в напрямку, паралельному шарам. У напрямку, перпендикулярному до моношарів вуглецевих атомів, графіт поводить себе як напівпровідник, електропровідність якого приблизно на 2–3 порядки нижча і визначається позитивними дірками.

У полікристалічних вуглецевих матеріалах загальна електропровідність визначається двома складовими: металевою електро-

провідністю кристалітів і провідністю аморфного вуглецю в напівпровідниковому стані (на межах зерен). Цим зумовлена екстремальна залежність електропровідності багатьох графітових матеріалів від температури: електропровідність напівпровідника з підвищенням температури падає, а металу — зростає. Тому існує мінімум на температурній залежності електроопору, причому його положення зсувається в область більш низьких температур при удосконаленні кристалічної структури зразка і наближенні її до ідеальної графітової.

Найбільшу електричну провідність має рекристалізований графіт. Електричні властивості графіту можуть дуже змінюватися залежно від ступеня кристалічного впорядкування. Опір високоякісного монокристалічного графіту швидко падає (як у металах) зі зниженням температури, особливо нижче 100 К, а невпорядкованого — зростає при зниженні температури, як у напівпровідниках, що свідчить про зменшення густини носіїв за низьких температур.

Електропровідність інтеркальованих сполук графіту. Інтеркаляція (від англ. — *вставка*, *вбудова*), як правило, приводить до суттєвого збільшення електропровідності. При інтеркаляції кислотами AsF_5 за кімнатної температури спостерігається провідність вища, ніж у міді, а легування калієм приводить до надпровідного інтеркалату C_8K. Так, електропровідність $C_{24}ICl$ перевищує провідність золота за однакових умов. Це зумовлено зростанням концентрації носіїв струму порівняно з графітом при збереженні їх високої рухливості, яка пов'язана з двовимірним характером явища перенесення. На рис. 5.10 і 5.11 показано структуру графіту та його сполук з калієм.

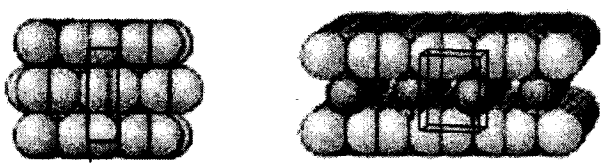
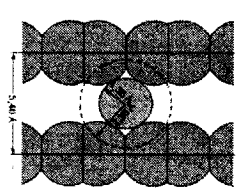


Рис. 5.10. Структура графіту (зліва) і його сполук з калієм (справа)

Рис. 5.11. Переріз структури графіту, де видно, що калій вбудовується у міжшаровий простір графіту у вигляді іона радіусом 0,133 нм (радіус атома калію 0,236 нм)



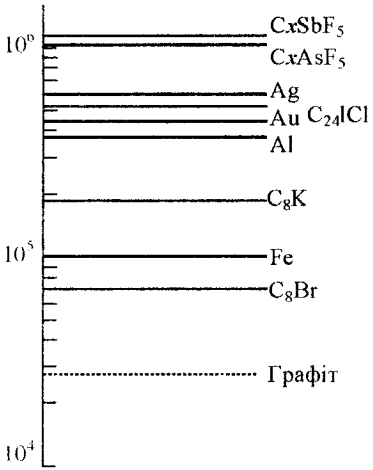


Рис. 5.12. Електропровідність графіту (в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) і деяких його сполук включення порівняно з найвідомішими металевими провідниками (електропровідність міді трохи нижча за електропровідність срібла і на графіку не показана)

На рис. 5.12 зображено електропровідність деяких сполук включення графіту порівняно з електропровідністю металів. Порівняння показує перспективність використання інтеркалатів графіту як електропровідників. Особливо це стосується волоконних інтеркалатів.

Значення електропровідності для C_xSbF_6 і C_xAsF_6 досягає $1 \cdot 10^6$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, що вдвічі перевищує найвищу електропровідність серед металів (Ag, Au).

Основний недолік цих матеріалів — нестійкість їх роботи в часі. Другий перспективний напрямок — це використання інтеркалатів графіту в ролі електродів у батареях та акумуляторах. У теоретичному плані найкращим за всіма показниками, очевидно, є батарея на основі фтору і літію.

5.2.4. Застосування графіту

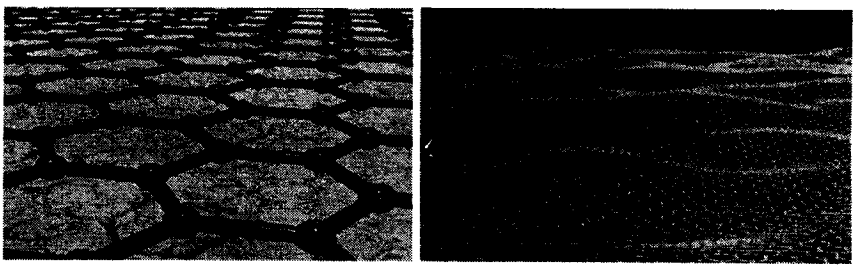
Графіт широко використовується в металургії для виготовлення плавильних тиглів, у ролі контактів ковзання для електричних машин, твердого мастильного матеріалу для підшипників ковзання, для виготовлення електродів і нагрівальних елементів електричних печей.

Графіт досить інертний навіть до агресивного фтору, але помітне окиснення на повітрі починається при температурі, вищій за 500 °С. Графіт має широкий діапазон використання — від фарб і грифелів для олівців до сопел ракетних двигунів, деталей їх зовнішнього і внутрішнього теплозахисту, уповільнювачів теплових нейтронів і як конструкційний матеріал (із вмістом домішок не більшим ніж 0,01% за масою) в атомних реакторах, широко застосовується в хімічній промисловості, для роботи в активних середовищах як наповнювач полімерів, у протигазах тощо.

5.3. Графен

5.3.1. Структура графену

Графен — це двовимірний атомний шар графітової площини, яка складається з правильних шестикутників, у вершинах яких містяться атоми вуглецю (рис. 5.13).



а *б*

Рис. 5.13. Структура графену:
а — ідеальна; *б* — з температурними викривленнями

5.3.2. Основні властивості графену

Значення модуля Юнга графену за даними атомної силової мікроскопії (АСМ) дорівнює 1 ± 0,1 ТПа, що близько до модуля Юнга бездефектних вуглецевих нанотрубок. Якщо припустити, що товщина графенового шару дорівнює 0,335 нм, тоді величина міцності на розрив становить 130 ± 10 ГПа при граничному значенні відносного розтягнення 0,25.

Графен характеризується також високими значеннями тепло- та електропровідності. Це вказує на великі можливості потенційного використання графену в різноманітних сферах — від наноелектроніки до покриття фюзеляжів авіалайнерів.

5.3.3. Одержання графену

Процедура відділення графенових шарів від графіту дуже складна. Один із шляхів практичного використання їх унікальних властивостей полягає у виготовленні композитів полімер/графен. Для цього графіт хімічно окиснюється, після чого його обробляють ультразвуком для розщеплення. Окремі графенові шари розчиняють спільно з полімером у розчиннику з подальшим відновленням з метою вилучення кисневих груп.

У результаті утворюється твердий композит. Поріг перколяції становить ~0,1 об. %, а при концентрації графену φ ~ 1 об. % провідність досягає ~ 0,1 См/м (що вже достатньо для багатьох застосувань) і швидко збільшується з ростом φ.

5.3.4. Електронні властивості графену

У зонній структурі графену відсутня заборонена зона, а в точках змикання валентної зони і зони провідності енергетичні спектри електронів і дірок є лінійними функціями хвильового вектора. Такий спектр мають і безмасові фонони, ультрарелятивістські частинки — нейтрино, але вони не мають заряду. Тому ефективна маса електронів і дірок у графені поблизу точки змикання зон дорівнює нулю. Особливість носіїв у графені полягає в тому, що вони заряджені та є ферміонами. Провідність графену у напрямку, паралельному ковалентним σ-зв'язкам між атомами вуглецю, низька, тому що електрони, які рухаються вздовж С—С зв'язків, зазнають суттєвого розсіяння на періодично розташованих атомах вуглецю.

У результаті тільки електрони з певною енергією можуть проходити в цьому напрямку, що створює енергетичний зазор, який аналогічний до зазору в напівпровідниках.

У графені в утворенні двовимірної кристалічної структури вуглецю у вигляді шестикутників за участю ковалентного зв'язку беруть участь три електрони з довжиною зв'язку 0,142 нм. Хвильові функції четвертого електрона простягаються за межі графенової площини з обох боків. У результаті вуглець стає катіоном, а графеновий шар набуває позитивного заряду високої густини. Слід мати на увазі, що відстань між катіонами при ковалентному зв'язку менша, ніж при металевому або іонному зв'язку. В таких умовах досягається висока рухливість електронів. У табл. 5.2 наведено порівняльні дані стосовно рухливостей електронів для металів, напівпровідників і графену.

Таблиця 5.2

Рухливість електронів у неорганічних матеріалах

Матеріал	Cu	Ge	Si	Алмаз	GaAs	Вуглецеві нанотрубки	Графен
Рухливість електронів ($м^2/(В·с)$)	0,0035	0,38	0,15	0,18	0,85	10	20

5.3.5. Рухливість носіїв заряду та ефективна маса в графені

Згідно з класичною електронною теорією металів питома електропровідність провідника

$$\sigma = I / E = n\, e\, \mu,$$

де I — електричний струм; E — напруженість електричного поля; n — концентрація електронного газу; μ — рухливість електронів, яка визначається за формулою:

$$\mu = \frac{\overline{c}}{E},$$

де $\overline{c}$ — середня швидкість напрямленого руху електронів, яка дорівнює

$$\overline{c} = \frac{F}{2m^*}\overline{\tau} = \frac{eE}{2m^*}\overline{\tau},$$

тоді

$$\mu = \frac{e}{2m^*}\frac{\overline{\lambda}}{\overline{v}},$$

де $\overline{\lambda}$ і $\overline{v}$ — середня довжина вільного пробігу і середня швидкість теплового руху носіїв відповідно; m^* — їх ефективна маса; $\overline{\tau}$ — середній час вільного пробігу.

У напівпровідниках газ, утворений носіями заряду, є невиродженим і підпорядковується статистиці Максвелла — Больцмана, тому середня швидкість теплового руху носіїв залежить від температури як

$$\overline{v} = 0{,}92\sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \sim T^{1/2}.$$

Довжина вільного пробігу електронів визначається так:

$$\overline{\lambda} = \frac{Ed}{\pi nkT}.$$

У результаті рухливість носіїв у напівпровідниках в умовах розсіяння тільки на теплових коливаннях ґратки може бути описана як

$$\mu_T = \mu = \frac{e}{2m^*}\frac{\overline{\lambda}}{\overline{v}} \sim \frac{1}{T^{1/2}}.$$

Для енергії вільного електрона має місце залежність

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m^*},$$

і його ефективна маса m^* дорівнює масі вільного електрона m ($m^* = m$).

При відхиленні залежності $E(k)$ від параболічної величина m^* змінюється. Врахування періодичного потенціалу для електрона, зокрема для напівпровідників, приводить до відхилення залежності $E(k)$ від параболи і з'являється точка перетину, де $m^* \to \infty$. Ефективна маса електронів, які знаходяться біля дна енергетичної зони, мало відрізняється від m. У дна зони $m^* > 0$, біля вершини $m^* < 0$. Практично ми завжди маємо справу з електронами, які розташовані або біля дна зони, або біля її вершини.

За визначенням ефективна маса електрона дорівнює:

$$m^* = \frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}.$$

Для лінійної залежності $E(k)$, як правило, відсутнє викривлення, тобто $d^2E/dk^2 = 0$, і тому ефективна маса $m^* \to \infty$, що і зумовлює стрімке зростання рухливості електронів у вуглецевих нанотрубках і особливо в графені. Ці значення на 3–4 порядки вищі, ніж для міді. Температурні коливання вузлів кристалічної ґратки та її дефекти (особливо вакансії) викликають відбиття або розсіяння електронів, що еквівалентно появі електричного опору.

Порушення ідеальної гексагональної структури підкладки викликають виникнення пагорбів і впадин на листі графену (рис. 5.13). Проте, навіть при кімнатній температурі графен тримає рекорд з рухливості (табл. 5.2).

Лінійний закон дисперсії. Електронні властивості більшості твердих тіл добре описуються нерелятивістським рівнянням Шредінгера. При цьому низькоенергетичні збудження являють собою квазічастинки зі скінченною ефективною масою, тобто мають квадратичний закон дисперсії. Але згідно з розрахунками в графітовій площині — графені — закон дисперсії квазічастинок поблизу енергії Фермі повинен бути лінійним. Ці квазічастинки описуються ре-

лятивістським рівнянням Дірака («діраківські квазічастинки»), де замість швидкості світла c фігурує швидкість Фермі v_F. Вважається, що такі квазічастинки не мають маси і вони можуть відповідати за квантовий ефект Холла в графені та інші незвичайні явища.

Методом фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням (*ARPES*) було встановлено, що закон дисперсії поблизу кута зони Бріллюена H дійсно лінійний (рис. 5.14). Величина v_F, яка була визначена за його нахилом, становила $(0,91 \pm 0,15) \cdot 10^6$ м/с. При цьому з'ясувалось, що діраківські ферміони в графіті співіснують із звичайними квазічастинками, які мають параболічний закон дисперсії поблизу кута зони Бріллюена K.

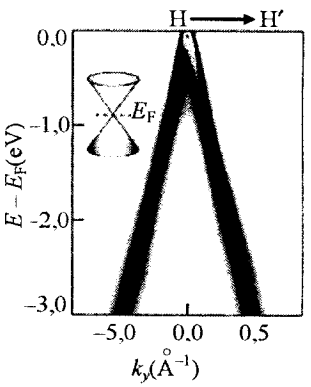


Рис. 5.14. Карта *ARPES* інтенсивності поблизу точки H зони Бріллюена в графені

Усі точки K першої зони Бріллюена розташовані одна від одної на відстані вектора трансляції оберненої ґратки, тому всі вони є еквівалентними (рис. 5.15). Аналогічно еквівалентні всі точки K'. Електрони p-орбіталей повністю заповнюють першу зону Бріллюена графіту-напівметалу. Рівень Фермі графітової площини проходить точно по діраківських точках (рис. 5.16). Тому можна замінити спектр електронів поблизу діраківської точки на простий конічний, такий самий, як спектр безмасової частинки, яка підпорядковується рівнянню Дірака.

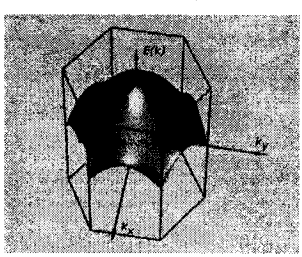


Рис. 5.15. Спектр графітової площини в першій зоні Бріллюена (показано тільки частину $E(k) > 0$, частину $E(k) < 0$ одержано відбиттям у площині k_x, k_y)

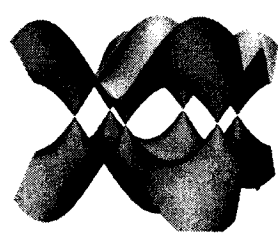


Рис. 5.16. Діраківські точки у періодично продовженому за межі першої зони Бріллюена спектрі графітової площини

5.4. Фулерени та їх похідні

5.4.1. Основні поняття

Фулерени як нова форма існування вуглецю в природі поряд з давно відомими алмазом і графітом було відкрито в 1985 р. при спробах астрофізиків пояснити спектри міжзоряного пилу. Виявилося, що атоми вуглецю можуть утворювати високосиметричну молекулу C_{60}. Така молекула має 60 атомів вуглецю, розташованих на сфері. Молекулу було названо на честь архітектора Р. Фуллера, який побудував дім із п'ятикутників і шестикутників. Поняття «фулерени» застосовано до широкого класу багатоатомних молекул вуглецю C_n, де n дорівнює 32 і більше. Найбільш стабільна молекула C_{60} містить фрагменти з п'ятикратною симетрією (пентагони), які «заборонені» природою для неорганічних молекул. Очевидно, фулерен є містком між неорганічною речовиною та органічною, між «живою» і «неживою» матерією. Це узгоджується з тим, що сам елементарний вуглець є основою життя на Землі.

5.4.2. Утворення фулеренів та їх будова

Зрізаний ікосаедр C_{60} утворюється довільно при конденсації вуглецевої пари. Під час дії потужного лазерного випромінювання (λ = 532 нм, τ = 5 нс, E = 30...40 мДж) на тверду графітову мішень утворюється плазма з температурою 5000–10 000 °С.

Вуглець, що випаровується, захоплюється потоком гелію, змішується з ним і в результаті охолоджується і конденсується в кластери. В кінці газового каналу вуглецева пара надходить в інтегруючий об`єм, де відбувається кластеризація. Далі відбувається адіабатичне надзвукове розширення газу крізь сопло у велику вакуумну камеру, і температура газу падає від майже кімнатної до ~1 К.

Потік холодних вуглецевих кластерів іонізується імпульсним ексимерним лазером з ArF з довжиною хвилі 193 нм, що відповідає енергії кванта світла 6,4 еВ, і тривалістю імпульсу τ = 10 нс.

Іонізовані кластери прискорюються в постійному електричному полі і потрапляють у дрейфову трубку часопролітного мас-спектрометра.

Виявилося, що відносна інтенсивність піка з масою кластера C_{60} у десятки разів більша за інтенсивність сусідніх піків, що вказує на підвищену хімічну стабільність фулерену. Останній, щоб зберег-

тися в умовах постійних зіткнень з іншими кластерами, повинен мати дуже високу хімічну стабільність, не мати обірваних зв`язків, тобто валентність кожного атома повинна бути насиченою.

Високосиметрична надзвичайно впорядкована низькоентропійна молекула C_{60} (рис. 5.17) утворюється з хаосу конденсуючої пари вуглецю. За правилом Ейлера жорстка фігура з будь-якою кількістю вершин $n \geq 24$ може бути побудована з 12 п'ятикутників і $(n-20)/2$ шестикутників. Це дає пояснення розподілу кластерів вуглецю з парним числом атомів, яке спостерігається у мас-спектрометрі. Саме такі молекули не мають обірваних зв'язків і тому повинні бути хімічно інертними.

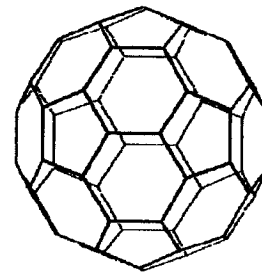


Рис. 5.17. Молекула фулерену C_{60}

5.4.3. Структура зв'язків у фулерені

У молекулі C_{60} між атомами вуглецю встановлюються ковалентні зв'язки. Кожний атом вуглецю в молекулі C_{60} пов'язаний з трьома іншими атомами вуглецю. При цьому утворюються правильні п'ятикутники (їх 12) і неправильні шестикутники (їх 20). Довжина зв'язку С—С у п'ятикутнику дорівнює 0,143 нм. Така сама довжина сторони шестикутника, яка є загальною для обох фігур. Але сторона, яка є загальною між двома шестикутниками, становить 0,139 нм, в алмазі — 0,154 нм. Молекула C_{60} має сферичну оболонку діаметром 0,71 нм завтовшки приблизно 0,1 нм. Внутрішня порожнина фулерену має діаметр 0,5 нм, яка може вмістити кожний атом з Періодичної таблиці Менделеєва. Такі структури одержали назву ендоедральні сполуки.

5.4.4. Властивості фулеренів

Молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері до 1700 К. Основні характеристики фулеренів наведено в табл. 5.3. У присутності кисню спостерігається окиснення фулеренів уже при 500 К. При цьому утворюється аморфна структура, в якій до однієї молекули C_{60} приєднується 12 атомів кисню. Молекули фулеренів C_{60} можуть приєднувати до шести вільних електронів, що робить їх сильними окиснювачами. Під дією УФ-випромінювання молекула C_{60} може розщеплюватись і втрачати нейтральні фрагменти, які

складаються з парної кількості атомів, після чого розірваний фулереновий каркас знову замикається. Характер дисоціації різко змінюється при $n = 32$, коли вже невелика молекула фулерену зазнає таких напружень, які успішно протидіють її замиканню. Різке виділення енергії деформації при цьому викликає відокремлення великого нейтрального фрагмента. Розрахунки зміни енергії при дисоціації (враховуючи енергію зв'язку $E = 6{,}21$ еВ для молекули C_2) дають:

для процесу $C_{62} \rightarrow C_{60} + C_2$ $\Delta E = 0{,}7$ еВ,

для процесу $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ $\Delta E = 11{,}2$ еВ.

Це свідчить про високу стабільність молекули C_{60}.

Таблиця 5.3

Характеристики фулеренів

Характеристики фулерену C_{60}	Одиниця вимірювання	Значення
Ентальпія утворення в кристалічному стані	МДж/моль	25,956
Ентальпія утворення в газовому стані	МДж/моль	2,33
Ентальпія сублімації (298 К)	МДж/моль	0,184
Ентальпія твердофазного переходу при 260 К	МДж/моль	0,0075
Густина фулериту C_{60}	г/см^3	1,69
Температура Дебая	К	46
Залишкова ентропія при 0 К	Дж/(К·моль)	4,8

Електронна структура фулеренів, як і всіх вуглецевих сполук, визначається π-електронною системою. Непланарність молекул спричиняє сильні напруження. У результаті фулерени термодинамічно менш стабільні, ніж графіт. Планарні графітові структури мають sp^2-гібридизацію, а відхилення приводить до часткової регібридизації, яка для C_{60} приводить до стану $sp^{2,278}$. Внутрішня π-електронна оболонка у фулерені хімічно інертна. Всередині фулеренової сфери внаслідок сильного тиску відбувається стиснення p-орбіталей валентних електронів.

Похідні фулерену. До похідних фулерену належать сполуки:
1) фулерити — молекулярні (ван-дер-ваальсові) кристали (C_{60});
2) фулериди (M_3C_{60});
3) ендофулерени ($La@C_{60}$);
4) екзоедральні сполуки ($C_{60}H_{36}$);
5) полімеризовані фулерити.

Фулерити. *Фулерени в кристалічному стані називають фулеритами.* Їх отримують шляхом розпилення вуглецю в електричній дузі між двома вуглецевими електродами в інертному газі (He, Ar). Відокремлення фулеренів від основної маси аморфного вуглецю та графіту ґрунтується на властивості фулеренів, на відміну від графіту розчинятися в органічних розчинниках (бензолі, толуолі тощо). Після фільтрування розчину і випаровування розчинника на дні посудини залишаються кристали фулеренів. Існують і інші засоби виділення фулеренів із сажі, наприклад, нагрівання сажі у вакуумі. За температур близько 200 °С молекули фулерену вилітають із суміші та утворюють на підкладці мікрокристалічну плівку. Графіт і сажа при цьому залишаються в нагрівнику.

Фулерит C_{60} — молекулярний кристал, тому що між молекулами фулерену в кристалі існує слабкий ван-дер-ваальсовий зв'язок (рис. 5.18).

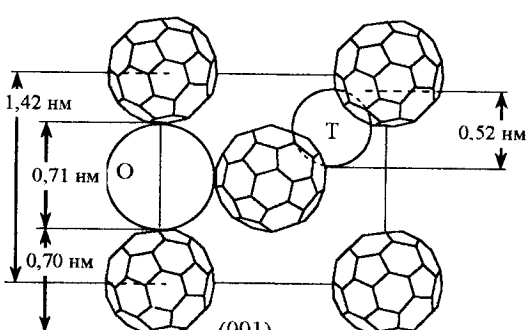


Рис. 5.18. Молекула фулериту

За температури, вищої ніж 260 К, фулерит має ГЦК-структуру з постійною ґратки $a = b = c = 1{,}42$ нм, у якій молекули C_{60} обертаються з частотою близько $\nu \sim 10^{12}$ Гц при $T = 300$ К. Коли $T < 260$ К, обертання молекул фулерену навколо свого центра

гальмується. Відбувається фазовий перехід 1-го роду в просту кубічну структуру (ГЦК—ПК). У різних формах фулерити поводять себе як діелектрик, напівпровідник, провідник або надпровідник. C_{60} у ГЦК-структурі — напівпровідник з шириною забороненої зони E_g = 1.5–1,9 еВ. Властивості напівпровідника можна суттєво змінювати його легуванням. При цьому легуюча домішка може або віддавати свої електрони в зону провідності напівпровідника (*n*-тип), або забирати електрони з валентної зони напівпровідника (*p*-тип). При обробці фулериту C_{60} парами лужних металів відбувається його легування до *n*-типу.

Фулериди та їх електронна будова. *Кристал фулериту має октаедричні і тетраедричні пори. Якщо ввести в пори атоми іншого сорту, утворюється фулерид.* Якщо октаедричні пори фулеридів заповнено іонами лужних металів (K, Rb, Cs), то при температурах, нижчих за кімнатну, структура цих речовин перебудовується та утворюється новий полімерний матеріал M_1C_{60}. Якщо заповнити також і тетраедричні пори, то утворюється надпровідний матеріал M_3C_{60} з критичною температурою 20–40 К.

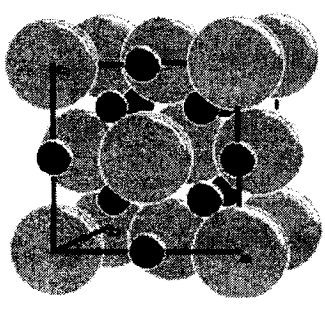


Рис. 5.19. Заповнення октаедричних і тетраедричних міжвузловин у ґратці фулерену C_{60} атомами металу

На рис. 5.19 наведено структуру молекули фулериду такого типу. Існують фулериди і з іншими присадками, які надають матеріалу унікальні властивості. Кількість молекул C_{60} на елементарну комірку (найменша частина кристалічної ґратки, повторення якої може відтворити весь кристал) становить чотири.

На чотири молекули C_{60} припадає вісім тетраедричних і чотири октаедричних порожнини (міжвузловини). Октаедричні порожнини за об'ємом більші, ніж тетраедричні, тому атоми металу, в першу чергу, займають їх. Заповнення атомами тільки октаедричних проміжків повинно приводити до фулериду складу MC_{60}. Якщо заповнюються всі проміжки, включаючи тетраедричні, то склад повинен відповідати формулі M_3C_{60}. Значення індексу металу n = 1, 3 відповідає стехіометричному складу металофулерену.

Надпровідність металофулеренів (фулеридів). Графітова площина може бути згорнута у «сферу» C_{60} тільки в тому випадку, якщо частина зв'язків у ній буде порушена, і частина шестикутників перетвориться у п'ятикутники. При цьому зв'язок у перших і других, як і до того, здійснюється sp^2-гібридними орбіталями, але енергія електронів у різних груп атомів вуглецю, які мають відмінну симетрію ближнього оточення, буде різною.

Ван-дер-ваальсова взаємодія стабілізує кристал C_{60}, при цьому молекулярні орбіти окремого C_{60} характеризуються дискретними рівнями енергії. Тому електрони, які беруть участь в утворенні зв'язків у молекулі C_{60}, утворюють декілька заповнених мінізон, які розширюються з розвитком кристалізації. Неоднакове ближнє оточення приводить до утворення декількох *p*-зон. Дійсно, *p*-зв'язок атомів, розташованих на кінцях сторони шестикутника, яка спільна з п'ятикутниками і є більш довгою, виявляється більш слабким порівняно з іншими *p*-зв'язками в шестикутнику. В молекулі фулерену C_{60} у кожному шестикутнику три сторони є спільними з п'ятикутниками, і три сторони — спільні з іншими шестикутниками. Таким чином, кількість *p*-зон у фулерені збільшується, але тим самим зменшується кількість електронних станів у кожній із зон. У фулерені C_{60} виявляється достатньо 60 *p*-електронів для заповнення нижніх *p*-зон, у той час як верхні виявляються порожніми.

Чистий фулерит при кімнатній температурі є ізолятором з величиною забороненої зони біля 2 еВ або власним напівпровідником з дуже низькою електропровідністю.

Наявність порожніх *p*-станів робить молекулу фулерену хорошим акцептором. Молекула C_{60} активно приймає електрон при введенні у фулерен атомів металу. Зокрема, при введенні атомів лужних металів (K, Rb, Cs) їх валентний *s*-електрон переходить до молекули C_{60} у фулерені. У результаті починає заповнюватись нижня порожня *p*-зона, і фулерен стає металом, причому органічним.

Фулериди лужних металів, які мають склад M_3C_{60} (M — K, Na, Rb, Cs), стають надпровідниками. При цьому складі фулериду зона провідності заповнена електронами наполовину.

Найбільше значення температури надпровідного переходу має $RbCs_2C_{60}$ ($T_c = 33$ K). При легуванні фулеридів металом виникають сили пружності, які конкурують з електростатичними взаємодіями

(притягання) двох підґраток: металевих атомів M^+ і фулеренів C_{60}^{-3}. При легуванні великими атомами (Rb, Cs) спостерігається збільшення параметра ґратки a_0 до 1,445 нм, а малими (Na, K) — зменшення a_0 до 1,385 нм відносно параметра a_0 = 1,417 нм для нелегованого фулериту.

Зростання відстані між молекулами C_{60} зменшує перекриття хвильових функцій, і енергетичні смуги стають вужчими, у зв'язку з чим щільність електронних станів на рівні Фермі $N(0)$ зростає. Мірою перекриття оболонок сусідніх молекул C_{60} може бути параметр ГЦК-ґратки a_0. Згідно з мікроскопічною теорією надпровідності Бардина — Купера — Шрифера (БКШ) критична температура T_0 зростає зі збільшенням щільності електронних станів експоненціально:

$$T_c = 1{,}14\ \hbar\omega/k_в \exp\,[-1/(N(0)V)].$$

В якісному узгодженні з теорією БКШ температура надпровідності T_c при переході від $K_3{}^{12}C_{60}$ до $K_3{}^{13}C_{60}$ знижується від 19,2 до 18,8 К. Згідно з теорією БКШ виникає залежність T_c від маси іона як результат зв'язку між величинами $\theta_D = \hbar\omega/k_в$ і M ($\theta_D \sim M^{-1/2}$), тобто

$$T_c \sim M^{-1/2}.$$

Наявність ізотопічного ефекту в цих сполуках свідчить на користь електрон-фононного механізму надпровідності.

Ендофулерени. *Молекули фулеренів, які містять усередині себе один або декілька атомів чи молекул, називаються* ***ендофуллереновими сполуками*** і позначаються $M_m@C_n$, де M — капсульний атом чи молекула; m і n — кількість капсульних атомів і атомів вуглецю в молекулі фулерену відповідно.

Ендоедральна молекула може бути одержана як у процесі утворення фулеренів у присутності атомів і молекул проникнення в зоні синтезу, так і шляхом проникнення атомів або молекул усередину вуглецевого каркасу вже готових молекул фулерену. Розрив зв'язків С—С і відкриття «вікна» в оболонці з подальшим проникненням атома-гостя і закриття «вікна» шляхом регенерації зв'язків С—С енергетично вигідніше, ніж пряме проникнення. Найбільший вихід ендометалофулеренів одержано при електродуговому випаровуванні графітових стрижнів, які містять невелику кількість металу. Одержання ендоедральних фулеренів можливо за тривалого висо-

котемпературного нагрівання порожніх фулеренів у газі проникних атомів або молекул. Процес проводять при високому тиску. Метод синтезу ендоедральних фулеренів шляхом іонної імплантації побудовано на бомбардуванні фулеренів іонами того елементу, який повинен бути замкнений у вуглецевий каркас молекули фулерену.

Особливість електронної структури металофулеренів зумовлено передачею валентних електронів металу фулереновій оболонці, тому всередині фулеренового аніона розташовано позитивний іон. Властивості ендометалофулеренів залежать від валентності проникного іона. Так, ендоедральні фулерени, які містять двозарядний іон металів другої групи, діамагнітні.

Навпаки, ендоедральні фулерени, які містять метал третьої групи, мають парамагнітні властивості, оскільки інкапсульований тризарядний іон металу передає фулерену три електрони. В ендометалофулеренах розмір інкапсульованого атома (іона) значно менший за внутрішній розмір фулеренової оболонки, тому іон металу зсунуто відносно геометричного центра молекули. Це визначає наявність у таких молекул постійного дипольного моменту. Внаслідок можливої орієнтації таких молекул у кристалі і виникнення постійної поляризовності такі кристали повинні мати сегнетоелектричні властивості і зможуть знайти цікаві застосування в електронних пристроях.

Перебудова електронної структури ендоедральних металофулеренів, яка зумовлена переходом валентних електронів від металу до фулерену, позначається на електронних характеристиках, зокрема, потенціалі іонізації і спорідненості до електрона. Слід зауважити, що атом, який замкнено у фулеренову оболонку, практично втрачає свої індивідуальні хімічні властивості. Атом втрачає також і свою токсичність відносно живих тканин, що є важливим для використання в медицині для діагностики, доставки ліків до локальної ділянки тіла людини тощо. Високосиметричні C_{240}, C_{540}, C_{960} можуть містити всередині менші за розмірами фулерени (C_{60}, C_{70} і т. д.).

Електронні оболонки внутрішнього атома в ендофулеренах (Sc, La, Y) @C_{60}, а також у «цибулинних» фулеренах C_6@C_{240}@C_{540} зазнають значного стиснення. «Цибулинні» фулерени являють собою декілька сферичних молекул, які вкладені одна в одну з відстанями між поверхнями сфер $\geq$ 0,34 нм. Це новий клас ендофулеренів, в яких внутрішні сфери зазнають величезного тиску зовнішніх сфер,

що проявляється під час перетворення внутрішньої сфери в алмаз навіть при слабкому фото- або радіаційному впливі.

5.5. Вуглецеві нанотрубки

5.5.1. Основні поняття

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) являють собою анізотропні об'єкти у вигляді циліндра діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до ~1–10 мкм. Вони належать до самозібраних наноструктур і можуть складатися з одного або декількох згорнутих у циліндр гексагональних графітових шарів, мати відкриті або закриті кінці півсферою, яка може розглядатись як половина молекули фулерену.

Незвичайним є те, що їх довжина на 2-3 порядки більша за лінійні розміри пластинок луски (20 нм) графіту. Їх одержують як з вуглецю, так і при згортанні графенового листа або графітових шарів. Вони вбудовані один в один або закручені у вигляді згортка, причому в обох випадках мають одну загальну вісь. У всіх випадках відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами в кристалічному графіті.

На поверхні ВНТ атоми вуглецю розташовано у вершинах правильних шестикутників. Правильні п'яти- або семикутникі є локальними дефектами у графітовому листі, які приводять до відповідно додатної або від'ємної кривизни, а їх комбінації дозволяють одержати різноманітні форми вуглецевих поверхонь у тривимірному просторі. Їх геометрія визначає унікальні фізичні і хімічні властивості, отже, і можливість існування принципово нових матеріалів і технологій їх виробництва.

Вуглецеві нанотрубки за своєю структурою займають проміжний стан між графітом і фулеренами. Але багато властивостей ВНТ не мають нічого спільного ні з графітом, ні з фулеренами. Це дає змогу розглядати ВНТ як самостійний матеріал, який має унікальні фізико-хімічні характеристики.

5.5.2. Будова та електронна структура

Ідеальна нанотрубка — це циліндр, який одержано при згортанні плоскої гексагональної сітки графіту без швів. Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту і продольної осі нанотрубки ви-

значає важливу структурну характеристику ВНТ — хіральність. Вона характеризується двома числами (m, n), що вказують місце знаходження того шестикутника сітки, який у результаті згортання повинен збігтися з шестикутником, розташованим на початку координат (рис. 5.20).

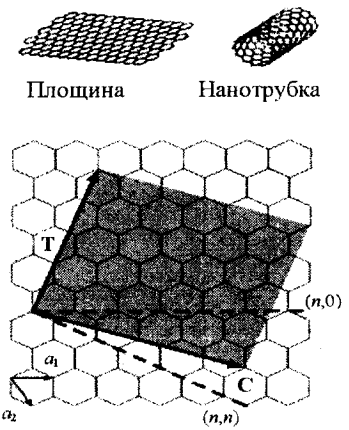


Рис. 5.20. Схематичне зображення графітової площини, де **C** — вектор згортання. Граничні нехіральні випадки — зигзагоподібні $(n, 0)$ та кріслоподібні (n, n) — показано пунктиром. Вектор трансляції **T** напрямлено вздовж осі нанотрубки і визначає одновимірну одиничну комірку. Зафарбована площа — елементарна комірка, яка утворюється за допомогою векторів **T** і **C**. Діаграму побудовано для $(n, m) = (4, 2)$

Хіральність ВНТ може бути також однозначно описана кутом θ між напрямком осі ВНТ відносно осі симетрії графену.

Хіральні ВНТ мають гвинтову вісь симетрії, а у *нехіральних* ВНТ сторони шестикутників орієнтовані паралельно або перпендикулярно до осі циліндра, і в них не відбувається викривлення структури гексагональної сітки. Розрахунки електронної зонної структури показують, що від індексів n, m залежить електропровідність системи.

Індекси хіральності одношарових ВНТ визначають її діаметр:

$$d = \frac{|c_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

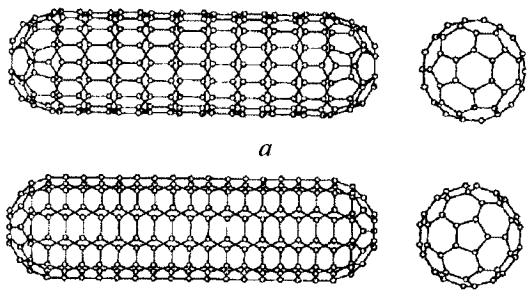
де $a = \sqrt{3} \times d_{C\text{–}C}$ — стала гратки, $d_{C\text{–}C} = 0{,}142$ нм.

Зв'язок між індексами і кутом хіральності визначається співвідношенням:

$$\theta = \arctan\left(-\sqrt{3}\frac{m}{2n+m}\right).$$

Нехіральні ВНТ схематично наведено на рис. 5.21. При $\theta = 0$ (n, 0) вони зигзагоподібні (*zig-zag*) з напівпровідниковою електропровідністю, але виявляють металеву електропровідність за умови $(n - m) = 3q$, де q — ненульове ціле число.

З урахуванням викривлення площини у таких ВНТ відкривається невелика щілина, зв`язки С—С паралельні осі трубки.



а

б

Рис. 5.21. Ідеалізовані моделі одношарових нанотрубок із зигзагоподібною (*а*) і кріслоподібною (*б*) орієнтаціями

При $\theta = 30°$ (n, n) кріслоподібні (*armchair*) ВНТ завжди залишаються з металевою електропровідністю, для яких $q = 0$, зв'язки С—С перпендикулярні до осі трубки.

Інші комбінації формують трубки *хірального* типу, з кутами $0° < \theta < 30°$, шаг спіралі P залежить від кута θ. Таким чином, одна третина *зигзагоподібних і хіральних* нанотрубок, для яких q — ціле число, є також металевими, а 2/3 інших, для яких q — нецілe число, будуть напівпровідниковими.

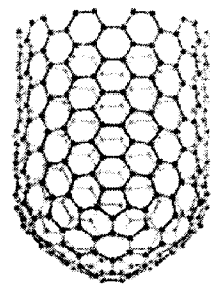
Електронні властивості ВНТ залежать від напрямку, в якому згорнуто графеновий лист, тобто від хіральності. Геометрія згортання задає структуру ВНТ — відстань між атомами і відповідно силу зв'язку між ними.

Розрахунки електронної зонної структури показують, що від індексів (n, m) залежить електропровідність системи. Так, одношарові ВНТ, згорнуті навколо осі, яка паралельна С—С зв'язкам, мають напівпровідникові властивості, а згорнуті вздовж осі, яка перпендикулярна до цих зв'язків, — властивості графіту. При цьому ширина забороненої зони задається геометричними параметрами — хіральністю (кутом θ) і діаметром нанотрубки.

Таким чином, одне з надзвичайних явищ, пов'язаних з нанотрубками, полягає в тому, що їх властивості цілком залежать від геометрії: зі збільшенням радіуса напівпровідникових нанотрубок ширина забороненої зони зменшується.

При зменшенні діаметра одношарова ВНТ стає квантовим провідником, що дозволяє розглядати її як один з основних елементів наноелектроніки.

Мінімальний діаметр трубки, який становить близько 0,4 нм, що відповідає хіральностям (3, 3), (5, 0), (4, 2), виявляється найменш стабільним. Найбільш стабільною з одношарових ВНТ є нанотрубка з індексами хіральності (10, 10), діаметром 1,36 нм і металевим типом електропровідності (рис. 5.22).



(10, 10) Трубка

Рис. 5.22. Одношарова вуглецева нанотрубка з індексами хіральності (10, 10)

Усі атоми вуглецю в нанотрубках мають потрійну координацію. В нанотрубках три з чотирьох валентних електронів кожного атома вуглецю утворюють локалізовані σ-зв'язки, а четвертий електрон бере участь в утворенні делокалізованої π-системи. Останні слабко зв'язані зі своїми атомами, а їх хвильові функції перекриваються, тому вони беруть участь у перенесенні заряду.

5.5.3. Методи одержання вуглецевих нанотрубок

Одержання ВНТ у дуговому розряді. Найбільш поширений засіб виготовлення як фулеренів, так і нанотрубок будується на застосуванні дугового розряду з графітовими електродами, де як буферний газ використовують He або Ar. При термічному випаровуванні графітового анода утворюється плазма з іонів вуглецю, які при охолодженні конденсуються у вигляді сажі. Вона залежно від тиску буферного газу містить або фулерени (при 100–200 Торр), або багатошарові нанотрубки (при 500 Торр).

Атоми буферного газу «виносять» енергію, яка вивільняється при об'єднанні вуглецевих фрагментів. Типову схему електродугової установки для виготовлення матеріалу, який містить нанотрубки і фулерени, а також інші вуглецеві структури, показано на рис. 5.23.

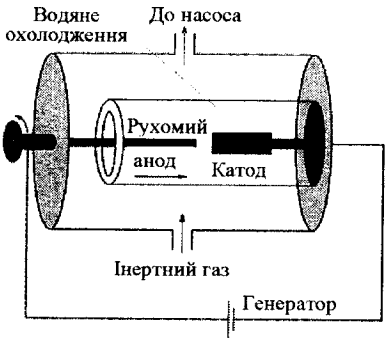


Рис. 5.23. Схема установки для одержання нанотрубок електродуговим методом

Відстань між електродами з електролізного графіту витримується автоматично на рівні 1–2 мм, струм дуги 50–100 А, напруга 20–30 В, температура плазми досягає 4000 К, що приводить до інтенсивного випаровування графітового анода. Атоми вуглецю або його пара конденсуються на катоді або на охолоджених стінках камери і формують ВНТ, фулерени, наночастинки, сажу. Серед них є багатошарові ВНТ (БВНТ), які частково прикріплюються до холодних поверхонь камери, а частково осідають на поверхні разом із сажею. У більшості випадків на катоді утворюється твердий осад, який складається з нанозв'язків довжиною ~1 мкм і діаметром 20–60 нм, які містять одно- або багатошарові нанотрубки. Часто вони мають павутиноподібну структуру, простір якої заповнено вуглецевими наночастинками, аморфним вуглецем (сажею).

Для вивільнення і очищення осаду від інших вуглецевих утворень використовують ультразвукову обробку в рідині: етанолі, толуолі, дихлоретані та інших неполярних розчинниках. У результаті диспергації можна отримати як окремі нанотрубки, так і нерозщеплені нанозв'язки. Для виділення сажі розчин після диспергації заливають у центрифугу.

У результаті отримуємо розчин, в якому залишаються нанотрубки або нанозв'язки. Одношарові нанотрубки утворюються шляхом додавання в анод невеликої кількості домішок Fe, Co, Ni, Cd (каталізаторів). Окрім того, одношарові нанотрубки можна одержати шляхом окиснення багатошарових нанотрубок в атмосфері кисню при помірному нагріванні для зняття зовнішніх шарів або киплячою азотною кислотою для усунення п'ятичленних графітових кілець, що приводить до відкриття кінців трубок.

Реакційна спроможність наночастинок вища, ніж у нанотрубок, тому в результаті окиснення частка нанотрубок у залишковому продукті збільшується.

Метод лазерного випаровування (лазерної абляції) — будується на випаровуванні поверхні графіту під дією інтенсивного лазерного опромінення. Метод дозволяє синтезувати в основному одношарові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) при випаровуванні суміші вуглецю і перехідних металів лазерним променем з мішені, яка складається зі сплаву металу з графітом.

Пряме випаровування дає змогу забезпечити детальніший контроль умов росту ВНТ з більшою продуктивністю і вищої якості. Атоми вуглецю при випаровуванні починають накопичуватись і утворювати сполуки в місці розташування частинок металевого каталізатора.

У камері (рис. 5.24) скануючий лазерний луч фокусувався у пляму 1–10 мм на мішені з металографіту, що знаходилась у трубі, яка наповнена аргоном (при підвищеному тиску) і нагріта до 1200 °С. Сажа, яка утворювалась при лазерному випаровуванні, виносилася потоком аргону із зони високої температури і осаджувалась на охолоджений водою мідний колектор на виході із труби.

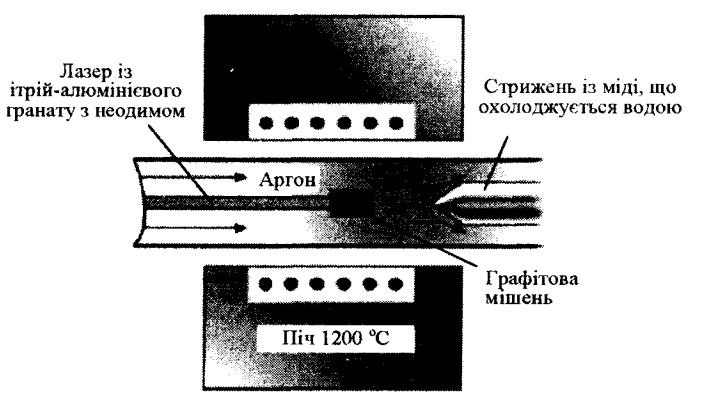


Рис. 5.24. Схема установки лазерної абляції

Хімічне осадження з газової фази. На рис. 5.25 наведено схему проведення процесу. Каталізатор у вигляді дисперсного металевого порошку засипають у керамічний тигель, розташований у кварцовій трубці, яку розміщено в нагрівальному пристрої для підтримки температури в інтервалі від 700 до 1000 °С. По кварцовій трубці продувають суміш газоподібного C_2H_2 і буферного газу N_2 у співвідношенні 1:10.

На поверхні каталізатора ростуть довгі вуглецеві нитки, багатошарові нанотрубки довжиною до десятків мікрометрів з внутрішнім діаметром від 10 нм і зовнішнім 100 нм та графітові частинки. У цьому процесі важко отримати однорідні нанотрубки.

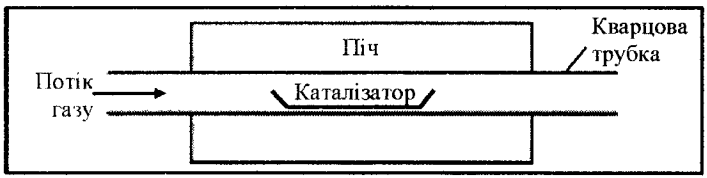


Рис. 5.25. Схема установки для одержання нанотрубок методом хімічного осадження

Метод плазмохімічного осадження з газової фази (ПХО) побудовано на розкладі газоподібного джерела вуглецю (метан, ацетилен або монооксид вуглецю) під дією високоенергетичного джерела (плазми або нагрівника) на реакційно-активний атомарний вуглець. Далі його розпилюють над розігрітою підкладкою, яка покрита каталізатором (Fe, Co, Ni і т. ін.) і на якому осаджується вуглець. Залежно від діаметра частинок каталізатора можуть рости винятково ОВНТ або БВНТ.

Синтез нанотрубок відбувається у два етапи: підготовка каталізатора і формування нанотрубок. Каталізатор наносять шляхом розпилення перехідного металу на поверхню підкладки, а потім хімічними або фізичними методами формують частинки каталізатора, на яких згодом починають рости нанотрубки. Синтез нанотрубок має місце за температур у межах від 600 до 900 °С. Серед методів ПХО найбільш ефективним є метод каталітичного піролізу вуглеводнів.

Метод каталітичного піролізу (Chemical Vapor Deposition, CVD) — процес термокаталітичного розкладу вуглевмісного газу на поверхні металевих частинок, які відіграють роль каталізатора. Якщо підкладка, на якій вирощують нанотрубки, порувата з високим ступенем однорідності пор, на дні яких розташовані частинки металевого каталізатора, то діаметр трубок виявляється практично таким же, як і діаметр пор. Трубки можуть рости перпендикулярно до поверхні підкладки. Як каталізатор використовують Fe, Co і Ni. Схему установки каталітичного піролізу зображено на рис. 5.26.

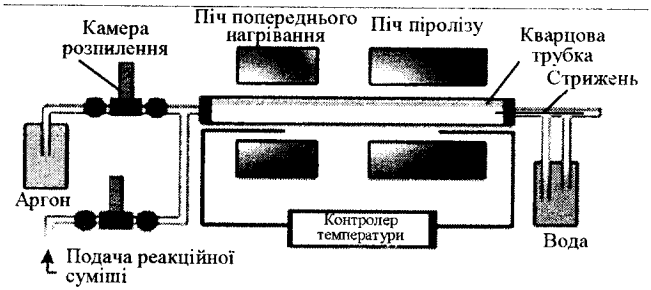


Рис. 5.26. Схема установки каталітичного піролізу вуглеводнів

Суміш солей заліза з вуглеводнем (бензолом) розпилюють у реакційну камеру напрямленим потоком аргону або з використанням ультразвукового розпилювача. Одержаний аерозоль з потоком аргону надходить до кварцового реактора. В зоні печі попереднього нагрівання аерозольний потік прогрівається до ~250 °С, відбувається випаровування вуглеводню і починається процес розкладання металовмісної солі. Далі аерозоль потрапляє в зону печі піролізу, де температура становить 900 °С. За цієї температури утворюються наночастинки каталізатора. В результаті піролізу вуглеводню на цих частинках формуються вуглецеві наноструктури, зокрема, нанотрубки. Потім газовий потік рухається по реакційній трубі, надходить у зону охолодження. Продукти піролізу осаджуються в кінці зони піролізу на охолоджуваному водою мідному стрижні.

5.5.4. Дефекти будови вуглецевих нанотрубок

Типи дефектів у ВНТ. БВНТ можуть мати нерегулярну структуру через крайові ефекти, дефекти гексагонального шару, деформації каркасу. П'ятикутники формують 30° додатне викривлення площини, семикутники — 30° від'ємне викривлення площини, а восьмикутники — 60° від'ємне викривлення площини. Причинами деформацій можуть бути ізомеризація з поворотом С—С зв'язку на 90° (ізомеризація Стоуна — Велса або *SW*-дефект), елімінування двох атомів (*2V*-дефект) або легування декількома атомами вуглецю (*ad-dimer*-дефект), заміщення атомів вуглецю атомами азоту (*N*-дефект) або інших хімічних елементів. Інший тип дефектів на графітовій поверхні БВНТ пов'язаний із проникненням у гексагональну поверхню п'ятикутників або семикутників, що порушує їх

циліндричну форму, причому проникнення п'ятикутника викликає опуклий згин, а проникнення семикутника — крутий ліктєподібний згин. Подібні дефекти викликають появу вигнутих і спіралеподібних ВНТ, причому наявність спіралей з постійним шагом свідчить про регулярне розташування дефектів на поверхні ВНТ.

Крісловодібні трубки можуть бути з'єднаними із зигзагоподібними трубками шляхом ліктєподібного сполучення, яке містить п'ятикутник із зовнішнього боку «ліктя» і семикутник з його внутрішньої частини. На рис. 5.27 показано сполучення (5, 5) крісловодібної і (9,0) зигзагоподібної трубок.

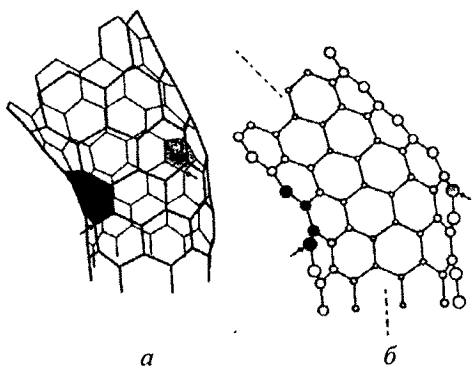


Рис. 5.27. Ілюстрація ліктєподібного сполучення між (5,5) крісловодібною і (9,0) зигзагоподібною трубками:
а — рисунок з пентагональним і гексагональним заштрихованими кільцями; *б* — спроектована структура на площину симетрії «ліктя»

Дефект Стоуна — Велса викликає появу перегину, що змінює хіральність ВНТ і зумовлює перехід метал — напівпровідник. Крім того, такі ВНТ можуть мати більш високу (у десятки разів) каталітичну здатність за рахунок збільшення енергії адсорбції атомів реагуючих речовин. Для руйнування структури нанотрубок і утворення дефектів використовують дуже активну хімічну сполуку — озон. Модифікацію характеристик джгута нанотрубок може бути отримано за допомогою опромінювання електронами. Невелика доза опромінювання з енергією 200 кеВ і потоком $1{,}35 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}с^{-1}$ призводить до розупорядкування структури ВНТ, при цьому збільшується електропровідність зразка.

Дислокації у багатошарових вуглецевих нанотрубках. Багатошарові вуглецеві нанотрубки відрізняються від одношарових більш широким різноманіттям структурних параметрів. Електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю дозволяє спостерігати внутрішню будову БВНТ. На лівому знімку БВНТ (рис. 5.28) бачимо сильнодефектну багатошарову структуру.

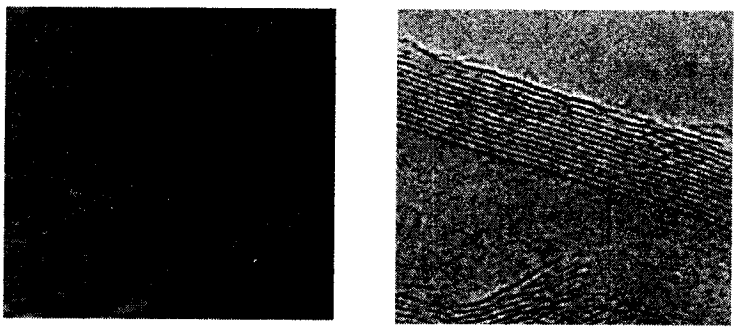


Рис. 5.28. Багатошарові вуглецеві нанотрубки з великою концентрацією дефектів (зліва показано розірвані графенові шари і дислокацію, справа — фрагмент стінки нанотрубки, яка складається з 14 графенових шарів)

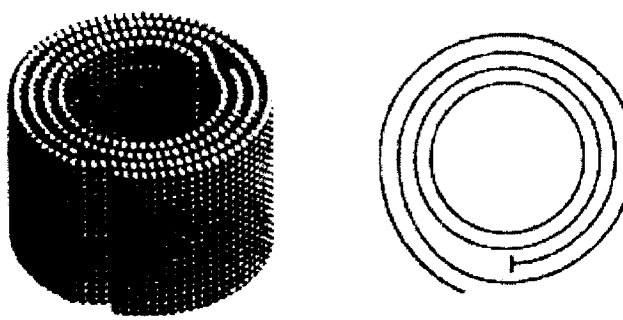
Можна відрізнити окремі атоми, зокрема, обірвані ковалентні зв'язки на краях графенових шарів. У цих місцях міжшарові відстані збільшено майже вдвічі (від 0,34 до 0,5–0,6 нм), що вказує на розтягнення ван-дер-ваальсових зв'язків. Така структура схожа на розташування атомних площин в ядрі дислокацій звичайних кристалів.

Очевидно, що утворення таких великорозмірних дефектів приводить до розмиття хвильових функцій π-електронів. Такі елементи структури можуть відігравати самостійну роль і мати високу електропровідність. Поява дислокацій утворює замкнений у коло квазіодновимірний провідник, який накладається на двовимірну структуру циліндричної форми. Умови квантування енергії електронів в одновимірних дислокаціях і квантових ямах (міжшарових проміжках) відрізняються. Міжшарові відстані в ядрі дислокацій майже вдвічі більші, ніж за їх межами, що суттєво впливає на положення енергетичних рівнів для напрямку розмірного квантування. Так, слід чекати, що в дислокаціях основний і збуджений енергетичні

рівні будуть розташовані нижче відповідних рівнів сусідніх (бездефектних) областей. Це означає, що електрони будуть захоплюватись ядром крайової дислокації, тобто відбуватиметься перерозподіл електронів і збільшення концентрації вільних електронів в ядрі дислокації.

На рис. 5.29 показано поперечний переріз багатошарової вуглецевої нанотрубки, яка містить як «цибулинні», так і згорткоподібні елементи.

Така структура містить також дислокації крайового типу. Для отримання таких нанотрубок необхідно, щоб притягальні ван-дерваальсові сили стали меншими, ніж відштовхуючі сили, тому щілини не будуть замикатись.



а *б*

Рис. 5.29. Багатошарові ВНТ:
а — зовнішній вигляд; *б* — поперечний переріз

Збільшення радіуса локалізації хвильових функцій пов'язане з появою одновимірних проміжків з більшим внутрішнім діаметром порівняно з міжшаровими відстаннями.

Наявність края графенового шару вздовж осі ядра дислокації із обірваними σ-зв'язками, хвильові функції яких перекриваються із хвильовими функціями π-електронів, що розташовані перпендикулярно до графенового шару, викликає гібридизацію π- і σ-електронів. Якщо хвильові функції подібних станів перекриваються, між ними стають можливими тунельні переходи.

Відбувається руйнування слабкої локалізації частини π-електронів, і домінуючими стають електрон-електронні ефекти, які приводять до збільшення електропровідності.

5.5.5. Властивості вуглецевих нанотрубок

Загальні фізичні властивості ВНТ. Вуглецеві нанотрубки можуть розглядатись як проміжний стан речовини, тому що вони поєднують у собі властивості молекул як такі і твердого тіла. Геометрія наноструктур визначає їх унікальні фізичні і хімічні властивості, отже, виникає можливість існування принципово нових матеріалів на їх основі і технологій їх виробництва. Деякі з властивостей ОВНТ наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Порівняння загальних властивостей ВНТ із відомими даними

Властивості	Одношарові нанотрубки	Масивні матеріали
Характерний розмір	Діаметр від 0,6 до 1,8 нм	Границя електронної літографії — 7 нм
Густина	1,33–1,4 г/см^3	Густина алюмінію — 2,7 г/см^3
Міцність на розрив	45 ГПа	Найміцніший сплав сталі розламується, починаючи з 2 ГПа
Пружність	Пружно вигинається під будь-яким кутом	Метали та волокна із вуглецю розламуються по межах зерен
Густина струму	Оцінювання дає значення до 10 МА/см^2	Мідні дроти згоряють, коли густина струму досягає 1 МА/см^2
Автоемісія	Активується, коли напруга досягає 1–3 В на відстані 1 мкм	Для молібденової голки активується, коли напруга досягає 50–100 В
Теплопровідність	Передбачають до 6000 Вт/(м·К)	Чистий алмаз має 3320 Вт/(м·К)
Температурна стабільність	До 2800 °С у вакуумі і 750 °С на повітрі	Металеві дроти у схемах плавляться, коли температура досягає 600–1000 °С

Нанотрубки проводять електричний струм краще за мідь, мають теплопровідність вищу за теплопровідність алмазу, яка раніше вважалася рекордною. Зв'язки між атомами вуглецю в графітовому листі є сильнішими, ніж в алмазі, тому механічна міцність безде-

фектних вуглецевих нанотрубок у десятки разів вища, ніж у сталі, при цьому вони у чотири рази легше. При зменшенні діаметра одношарова вуглецева нанотрубка стає квантовим провідником (завдяки розмірному квантуванню для радіального напрямку), що дозволяє розглядати її як один з основних елементів наноелектроніки. Ширина її забороненої зони змінюється в межах 0–2 еВ залежно від діаметра, хіральності, наявності дефектів.

Унікальна анізотропія структури ВНТ дозволяє розглядати їх як одновимірні (при $R < 0{,}7$ нм) або двовимірні (при $R > 0{,}7$ нм) провідники. Високі емісійні властивості ВНТ визначаються їх анізотропною формою і високою електронною провідністю. Вони проявили себе як джерела інтенсивної автоелектронної і термоелектронної емісії. У випадку, коли в нанорозмірних структурах міжелектродні відстані (d) менші, ніж довжини вільного пробігу електронів (λ), електропровідність між електродами стає балістичною. Тому нанорозмірний електровакуумний прилад може працювати при атмосферному тиску, тобто можливим є вихід «вакуумних» приладів на повітря. При цьому зовнішнє електричне, магнітне або електромагнітне поле може вільно проникати у ВНТ, змінювати їх провідність у певних умовах.

Механічні властивості вуглецевих нанотрубок. Пружність і модуль Юнга. Зв'язки між атомами вуглецю в графітовому шарі є найбільш сильними серед відомих, тому бездефектні ВНТ у десятки разів міцніші за сталь і приблизно в чотири рази легші. Основним параметром нанотрубки, що характеризує її міцність на розтягнення (стиснення), є поздовжній модуль Юнга E, який визначається виразом

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{2\pi R h \varepsilon},$$

де σ — поздовжнє напруження, яке визначається відношенням поздовжнього зусилля, що розтягує нанотрубку F до площі поперечного перерізу кільця $2\pi Rh$ із товщиною стінок $h = 0{,}34$ нм (відстань між шарами в графіті); ε — відносне розтягнення (зміна довжини) нанотрубки при такому напруженні; R — радіус нанотрубки.

Цей вираз є одним із частинних формулювань закону Гука. Порівняльні значення модуля Юнга для різних матеріалів наведено в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Порівняння модуля Юнга для різних матеріалів

Матеріал	Модуль Юнга, E (10^9 Н/м^2)
Цегла	14
Кістка кінцевостей	15
Сталь	200
Іридій	520
Вуглецева нанотрубка	1000

Модуль Юнга для одношарової нанотрубки у п'ять разів вищий ніж для сталі і досягає рекордно високого значення (≈ 1 ТПа). Висока жорсткість нанотрубок поєднується з їх гнучкістю, низькою питомою вагою і хімічною стабільністю, що дає підстави для перспектив їх широкого застосування у майбутньому. Одна з найбільш вірогідних структур такого матеріалу являє собою композит на основі полімеру з додаванням деякої кількості ВНТ.

Аналогічно визначається модуль пружності, що відповідає *осьовому стисненню* нанотрубки. Атомна природа пружного розтягнення та стиснення ВНТ єдина і зумовлена характером залежності потенціалу взаємодії атомів вуглецю від між'ядерної відстані. Тому модулі пружності, що відповідають стисненню і розтягненню циліндричної оболонки, визначаються другою похідною від цієї залежності в точці мінімуму і з достатньою точністю дорівнюють один одному. Але розтягнення і стиснення ВНТ є симетричними процесами тільки з малими навантаженнями, які не руйнують її структуру. Коли зусилля, що стискує, досить велике, значно змінюється структура оболонки, яка деформується у «гармошку», тобто відбувається так звана ейлерівська деформація.

Розрахунки модуля Юнга за методом молекулярних орбіталей дають значення модуля Юнга у середньому 1,24 ТПа і показують, що він практично не залежить від діаметра нанотрубки та індексів хіральності.

Залежність модуля Юнга від діаметра нанотрубок. Аномально високі значення модуля Юнга характерні тільки для одношарових нанотрубок з відносно невеликою кількістю дефектів. ВНТ з високою густиною дефектів мають значно нижчий модуль

Юнга (E ~ 100 ГПа). У цьому випадку модуль Юнга обернено пропорційний діаметру багатошарових ВНТ (рис. 5.30) і кількості шарів у ній: для джгутів нанотрубок будь-якого типу із діаметром меншим за 5 нм E має значення від 0,8 до 1,2 ТПа; для джгутів нанотрубок діаметром 7 нм і більше модуль Юнга не перевищує 100 ГПа, а в деяких випадках знижується до 10 ГПа.

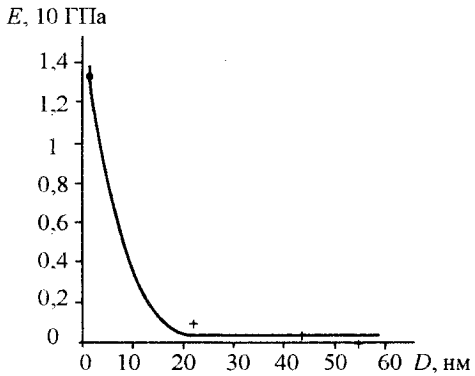


Рис. 5.30. Залежність модуля Юнга від діаметра нанотрубки

Міцність на розрив визначає граничне відносне розтягнення зразка в умовах пружної деформації. Максимальне значення останньої становить 5,8 ± 0,9 %. Звідси випливає значення міцності на розрив джгута нанотрубок 45,7 ± 7 ГПа, що приблизно у 20 разів перевищує відповідне значення для високоміцних сталей.

Коефіцієнт Пуассона. Розтягнення циліндричної оболонки, як правило, супроводжується скороченням її поперечного розміру. Ця властивість характеризується коефіцієнтом Пуассона ν, величина якого визначається як співвідношення відносного поперечного стиснення ε′ до відносного поздовжнього розтягнення ε:

$$\nu = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{\Delta R / R}{\Delta L / L},$$

де R і L — відповідно радіус і довжина недеформованого остова; ΔR і ΔL — зміна відповідно радіуса і довжини нанотрубки в результаті деформації.

Коефіцієнт Пуассона становить ≈ 0,43 для зигзагоподібних та ≈ 0,45 для кріслоподібних нанотрубок.

Поперечна пружність. Жорсткість нанотрубок відносно радіального навантаження значно нижча, ніж при поздовжньому розтягненні або стисненні. Під дією радіального навантаження відбувається викривлення циліндричної структури нанотрубок. Значення модуля Юнга знаходиться в межах 3–40 ГПа. Невисокі значення поперечного модуля Юнга зумовлені великим діаметром БВНТ, наявністю внутрішньої порожнини і слабкими міжшаровими зв'язками.

На основі залежності радіальної діючої сили від деформації для нанотрубок з різною товщиною стінок (1, 5, 10 і 30 шарів) з використанням теорії контактних деформацій («закон двох третин») розраховано модулі Юнга і визначено, що найбільшим є модуль Юнга для одношарової ВНТ (E = 0,13 ТПа). Для БВНТ поперечний модуль Юнга значно нижчий і зменшується при збільшенні кількості шарів.

Модуль крутіння (торсіонного зсуву). Для розрахунків модуля крутіння кожний шар атомів закручується навколо осі остова відносно основи (нижнього ряду атомів, які утворюють коло) на деякий кут φ (у рад). Модуль крутіння розраховується за енергією крутіння ΔE

$$f_{\Delta E} = \frac{2\Delta E}{\varphi}.$$

Модуль пружності вуглецевих нанотрубок відносно крутіння становить 0,41 ± 0,36 ТПа.

Пластичність вуглецевих нанотрубок. Розрахунки показують, що максимальне значення розтягнення для розриву ОВНТ досягає 20 %. Водночас на практиці розрив ВНТ спостерігається вже при розтягненні близько 6 %. За високих температур (~ 2000 °С) значення розтягнення на розрив може досягати сотень відсотків (280 %), що проходить із значним зменшенням їх діаметра (з 10 до 1 нм). Також спостерігається ефект аномально високої пластичності при високих температурах.

Енергія деформації нанотрубок. Згортання графітової площини в циліндричну поверхню нанотрубки потребує витрати енергії, величина якої різко зростає зі зменшенням радіуса нанотрубки. Для одношарових нанотрубок радіусом 0,6–0,8 нм енергія напруги невелика і становить близько 0,05 еВ на атом. У зв'язку з цим меха-

нічні властивості одношарових нанотрубок досить близькі до відповідних характеристик графітової площини. Радіальне стиснення джгутів (ансамблю), які складаються з багатьох одношарових нанотрубок діаметром 1,36 нм з відстанню один від одного 0,34 нм, у циліндрі під поршнем до тиску 29 кбар приводить до збільшення густини зразка до 2,1 г/см^3, при цьому круглий поперечний переріз нанотрубок перетворюється на еліптичний з розмірами осей еліпса 2 і 0,5 нм. Максимальну питому енергію оцінено як 0,18 еВ на один атом вуглецю.

Теплопровідність ВНТ. Перенесення тепла здійснюється:

1) завдяки теплопровідним властивостям всього обсягу речовини;

2) за допомогою променистого теплообміну фотонами електромагнітного випромінювання між поверхнями;

3) конвекцією (переміщенням молекул, що забирають частину тепла від поверхні).

Передача теплової енергії в нерівномірно нагрітому середовищі (без теплового випромінювання) характеризується теплопровідністю. Відповідно до закону Фур'є, якщо у речовині виникає градієнт температури ∇T, то у напрямку, протилежному цьому градієнту, виникає пропорційний потік енергії густиною:

$$J_m = - K_m \nabla T,$$

де K_m — коефіцієнт теплопровідності [Вт/(м·К)].

Якщо перенесення тепла здійснюється за рахунок фононів та електронної теплопровідності, то

$$K_m = K_ф + K_{ел}.$$

Теплопровідність фононного газу (гратки)

$$K_ф = (1/3)\, C_ф\, l_ф\, V_ф,$$

де $C_ф$ — теплоємність одиниці об'єму (постійна при $T >> \theta_D$); $l_ф$ — довжина вільного пробігу фононів, яка обернено пропорційна концентрації фононів $n_ф$; $V_ф$ — швидкість фононів (швидкість звуку)

$$V_ф = V_{зв} = \sqrt{E/\rho}\,,$$

де E — модуль пружності Юнга, який для нанотрубок вздовж осі досягає рекордних значень; ρ — густина речовини, яка для вуглецевих наноструктур менша в 3–4 рази, ніж у металах.

У результаті швидкість фононів для ВНТ дуже велика, отже, велика і теплопровідність фононного газу. За високої температури теплоємність практично не змінюється. Збільшення концентрації фононів приводить до зростання фонон-фононного розсіювання та суттєвого зменшення $l_ф$, що, у свою чергу, приводить до зменшення теплопровідності. Теплопровідність електронного газу дорівнює:

$$K_{ел} = (1/3)\, C_{ел}\, l_{ел}\, V_т,$$

де $l_{ел}$ — довжина вільного пробігу електрона; $V_т$ — середня швидкість теплового руху носіїв, яка визначається як

$$V_т = 0,92\sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \sim T^{1/2},$$

де m^*— ефективна маса електрона.

Рухливість носіїв в умовах розсіяння тільки на теплових коливаннях ґратки

$$\mu_т \sim \varphi\sqrt{\frac{1}{m^*}}.$$

Враховуючи, що в нанотрубках рухливість на чотири порядки більша, ніж у металах, у ВНТ ефективна маса носіїв заряду на два порядки нижча порівняно з металами, тому найбільший внесок у теплопровідність електронного газу дає мала ефективна маса m^* ВНТ.

Збільшення температури приводить до збільшення теплової швидкості V_m, суттєвого зменшення довжини вільного пробігу електрона $l_{ел}$ через зростання концентрації фононів і електрон-фононної взаємодії. За високих температур встановлюється баланс між $l_{ел}$ та $n_ф$, і електронна теплопровідність практично не залежить від температури.

У металах домінує електронна теплопровідність, і тому $C_{ел}/C_ф \approx$ $\approx 0,01$; $V_{зв} \approx 5 \cdot 10^3$ м/с; $V_m \approx 10^6$ м/с; $l_ф \approx 10^{-9}$ м; $l_{ел} \approx 10^{-8}$ м і $K_{ел}/K_ф \approx 20$.

У нелегованих напівпровідниках домінує фононна теплопровідність $K_ф$, але зі збільшенням концентрації носіїв заряду при легуванні може вирівнюватись і стати набагато меншою за $K_{ел}$. У напівметалах $K_ф \leq K_{ел}$.

У діелектриках (алмаз) механізми електро- і теплопровідності різні, тому спостерігається незбіжність властивостей. Експериментально встановлено, що теплопровідність окремих вуглецевих нанотрубок досягає 3500 Вт/(м·К). Порівняння коефіцієнта теплопровідності ВНТ з іншими матеріалами наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Значення вільної енергії і коефіцієнта теплопровідності у різних матеріалах

Матеріал	$U_в$ [Дж/моль]	K [Вт/(м·К)]
Ge	$37 \cdot 10^6$	54
Si		145
C (алмаз)	$71{,}2 \cdot 10^6$	550
Вуглецева нанотрубка		3000–3500
Графен		5300

Головними факторами такого аномального зростання теплопровідності ВНТ є мала ефективна маса електронів m^* і відповідно їх висока рухливість (10 $м^2/(В \cdot с)$), високий модуль Юнга E (~ 1 ТПа) і низька густина (≈ 2 $г/см^3$). Висока теплопровідність ВНТ може бути використана у композиційних матеріалах для надання полімерам кращих теплопровідних властивостей, а також при створенні теплового інтерфейсу між чипом і радіатором.

Електричні властивості нанотрубок. Параметри хіральності і діаметр ВНТ визначально впливають на такі їх електронні характеристики, як концентрація і рухливість носіїв, електропровідність та ін. Тим самим нанотрубки являють собою клас нанооб'єктів із змінними електронними характеристиками, залежними від структури і розміру нанотрубок. Подібні об'єкти розглядають як можливі елементи майбутньої наноелектроніки.

Правила визначення типу провідності нанотрубок

1. Нанотрубки, в яких $(n - m) = 3q$ і q — ненульове ціле число, мають металевий тип провідності, але в результаті викривлення площини відкривається невелика щілина в забороненій зоні.

2. Кріслоподібні нанотрубки (n, n), для яких $q = 0$, залишаються завжди металевими незалежно від викривлення поверхні, що зумовлено їх симетрією.

3. Одна третина зигзагоподібних і хіральних нанотрубок, для яких q ціле число, є також металевими, а 2/3 інших, для яких q нецілe число, є напівпровідниковими.

4. Зі збільшенням радіуса трубки R ширина забороненої зони для напівпровідників із великою і малою шириною зменшується за

законом $1/R$ і $1/R^2$ відповідно (рис. 5.31). На рівні Фермі для металевих трубок маємо скінченну щільність станів, а для напівпровідникових — нульову.

Для більшості нанотрубок щілина забороненої зони, яка визначається ефектом викривлення, буде настільки малою, що при кімнатній температурі нанотрубки вважаються металевими. Електронні властивості вуглецевих нанотрубок залежать від напрямку, в якому згорнуто графеновий шар.

Атомну структуру графену, відповідні енергетичні електронні діаграми і різним чином згорнуті нанотрубки схематично показано на рис. 5.32.

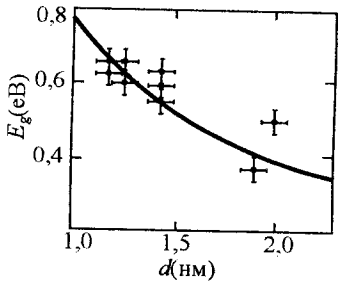


Рис. 5.31. Залежність ширини забороненої зони від діаметра напівпровідникової нанотрубки

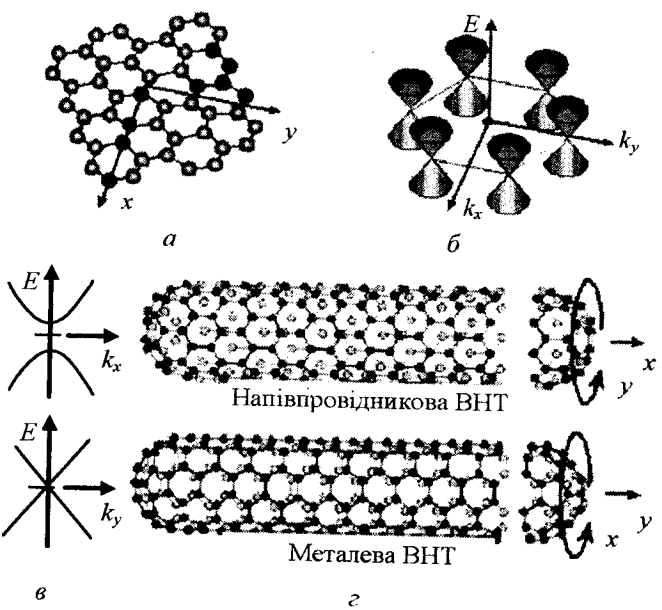


Рис. 5.32. Кристалічна структура графену (*а*) і вуглецевих нанотрубок (*г*) та їх енергетична залежність від хвильового вектора (*б*) і (*в*) відповідно

Одношарові ВНТ, згорнуті навколо осі, яка паралельна С—С зв'язкам, мають напівпровідникові властивості, а згорнуті вздовж осі, яка перпендикулярна до цих зв'язків, — властивості графіту.

Середній діаметр ОВНТ становить 1,2–1,4 нм. Ширина забороненої зони у напівпровідникових нанотрубках змінюється в межах 0,4–0,7 еВ залежно від варіацій у діаметрі і кутах зв'язків. Квантове обмеження існує для радіального напрямку, тому що стінка трубки має моноатомну товщину. ОВНТ ведуть себе як одновимірні структури. Рух електронів уздовж трубки на значній відстані відбувається без розсіяння. Кількість дозволених електронних станів по колу буде надто обмеженою, тоді як у напрямку осі — великою. Під час руху електрона навколо стінки нанотрубки виникає орбітальний магнітний момент $\mu_{орб}$, величина якого залежить від радіуса електронної орбіти (1–10 нм) і може досягати 10–100 магнетонів Бора μ_B.

БВНТ складаються з декількох концентричних ОВНТ, які дискретно відрізняються діаметром на величину 0,68 нм, мають одну загальну вісь і вставлені одна в одну. Внаслідок взаємодії між окремими концентричними ОВНТ електричний струм протікає переважно в шарі зовнішньої трубки. Розрахунки показують, що міжшарові зв'язки слабо впливають на електронні властивості окремих ОВНТ.

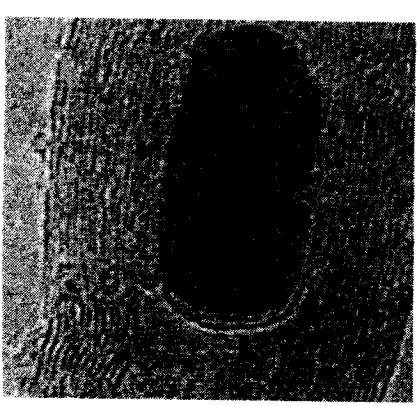


Рис. 5.33. Монокристалічна магнітна частинка діаметром 5 нм усередині БВНТ товщиною 17 нм

У графені і нанотрубках концентрація електронів провідності низька, але вона може бути на декілька порядків збільшена за рахунок введення металів, які в розплавленому стані за допомогою капілярних сил втягуються всередину ВНТ. На рис. 5.33 наведено мікрофотографію такої частинки металу у вуглецевій нанотрубці.

Балістична провідність. Експериментально було встановлено *балістичний механізм переносу електронів у нанотрубках, тобто перенос без розсіяння і*

втрат енергії. Для цього нанотрубку на кінці зонда скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) занурювали у ртуть на глибину до 7 мкм. Зонд мікроскопа і рідкий метал були електродами, до яких прикладали напругу 10—50 мВ і вимірювали електричний струм крізь нанотрубку. При контакті нанотрубки із ртуттю провідність стрибком зростала на одну і ту саму величину, яка дорівнює кванту провідності $G_0 = 2e^2/h = (12{,}9\ \text{кОм})^{-1}$. Провідність не змінювалася при подальшому зануренні нанотрубки та її русі у зворотному напрямку до тих пір, поки залишався її контакт із ртуттю. При кімнатній температурі густина струму досягала значення 10^7 А/см^2.

Таким чином, у той час як провідність звичайного провідника обернено пропорційна його довжині і прямо пропорційна поперечному перерізу, у випадку нанотрубки вона не залежить ні від її довжини, ні від її товщини і дорівнює кванту провідності — граничному значенню провідності, яке відповідає вільному переносу електронів, що делокалізовані по всій довжині провідника. Балістичний перенос електронів у системі можливий, якщо довжина вільного пробігу електронів у провіднику більша за довжину провідника.

Кожний електропровідний канал, тобто кожний електронний стан на рівні Фермі, буде давати у повну провідність зразка внесок, який дорівнює кванту провідності G_0. Балістичний транспорт відбувається тоді, коли електрони рухаються вздовж провідника без будь-якого розсіяння на домішках і фононах; фактично електрони не зустрічають ніякого супротиву, і в матеріалі ніяка енергія не розсіюється. Балістична провідність може відбуватись і в багатошарових вуглецевих нанотрубках. У металевих ВНТ рівень Фермі перетинають дві π-орбіталі. Тому для квантової провідності металевих нанотрубок можна було б чекати на величину $2G_0$ незалежно від діаметра і довжини.

Вплив деформації на електропровідність. Нанотрубки характеризуються взаємозалежністю механічних та електронних характеристик. Механічна деформація нанотрубки супроводжується не тільки появою внутрішніх напружень, але також викликає зміни її електронної структури: ширини забороненої зони, концентрації носіїв заряду, електропровідності тощо. І навпаки, прикладання електричного потенціалу до ВНТ змінює її електронну структуру, викликаючи появу внутрішніх механічних напружень, які можуть привести до деформації ВНТ. Тобто нанотрубку можна розглядати

як надмініатюрний перетворювач механічної дії в електричний сигнал і, навпаки, перетворення електричного сигналу в механічний рух (мікрофон, мініатюрний аналог репродуктора; відбувається зворотне перетворення електромагнітного сигналу у звукові коливання).

Опір ВНТ з металевою провідністю зростає зі збільшенням кута вигину, а закручена ВНТ викликає появу забороненої зони, ширина якої лінійно зростає зі збільшенням кута закручування. Така особливість ВНТ визначає можливість їх використання як виконавчий елемент наноелектромеханічних систем, які лежать в основі майбутніх надмініатюрних пристроїв обробки та зберігання інформації.

Емісійні властивості вуглецевих нанотрубок. Прикладання електричного поля вздовж осі ВНТ приводить до інтенсивної електронної емісії з її вершини. Таке явище називають автоелектронною (АЕЕ) або польовою електронною емісією. Воно є суто квантовим ефектом і пов'язане з хвильовими властивостями електронів.

Як правило, АЕЕ електронів з речовини виникає при створенні на її поверхні сильного (10^6–10^7 В/см) електричного поля, яке формує відповідний потенціальний бар'єр. Електричне поле знижує висоту бар'єра і зменшує його ширину, що зумовлює тунелювання крізь нього електронів.

Унаслідок квантово-механічної природи процесу АЕЕ не потребує енергетичних втрат на відміну від термо- і фотоелектронної емісії і, крім того, є процесом практично безінерційним. Теорія Фаулера–Нордгейма задовільно описує АЕЕ з металів, але є неприпустимою для напівпровідників унаслідок проникнення зовнішнього електричного поля у поверхневий шар, викривлення енергетичних зон і зміни концентрації електронів.

Тонкі вістря орієнтованих ВНТ в електричному полі суттєво змінюють розподіл силових ліній, отже, і напруженість електричного поля. Тому з їх вершин з малим радіусом кривизни (r = 1–10 нм) у місцях виходу електронів величина поля ($E \sim U/r$) збільшується на 2-3 порядки. За рахунок ефекту Шотткі знижується потенціальний бар'єр і зменшується його ширина до значень порядку довжини хвилі де Бройля. Починає діяти механізм тунелювання електронів з поверхні катода на анод.

Автоелектронна емісія в нанотрубках відбувається навіть при невеликих електричних полях (~$1\cdot10^4$–$1\cdot10^5$ В/см) між електродами.

На рис. 5.34 наведено схему реалізації АЕЕ, а також конфігурацію і розміри електродів та вуглецевих наноструктур, що використовувались.

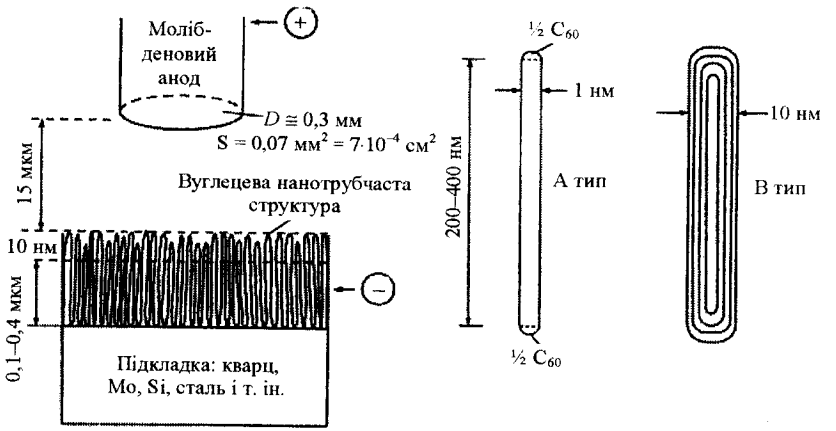


Рис. 5.34. Схема анодно-катодного вузла (зліва) та одношарових (А-тип) і багатошарових (В-тип) вуглецевих нанотрубок (справа)

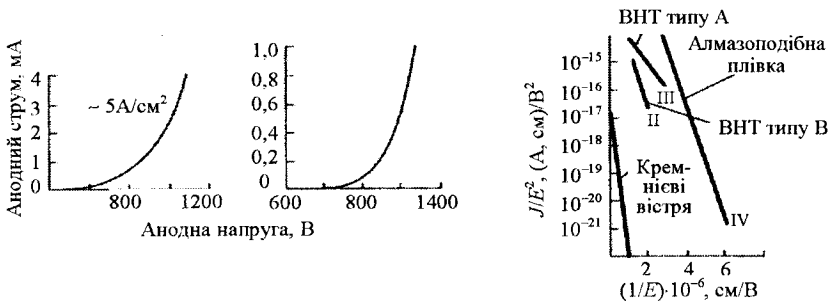
На рис. 5.35, *а* наведено типові вольт-амперні характеристики (ВАХ) для плівок з ВНТ типу А і В. Видно, що емісійна спроможність плівок з ВНТ дуже висока.

Густина автоемісійного струму досягає 10 А/см^2 при середній напруженості поля біля поверхні (3–5)·10^5 В/см. На рис. 5.35, *б* ці самі ВАХ побудовано відповідно до формули Фаулера — Нордгейма для струму АЕЕ. Там само наведено відомі дані для кремнієвих вістрів і алмазоподібних плівок. Малий нахил кривих вказує, що робота виходу з ВНТ суттєво нижча, ніж з кремнієвих вістрів та алмазоподібних плівок, і досягає приблизно 1 еВ.

ВАХ окремої нанотрубки описується формулою Фаулера — Нордгейма, яка пов'язує густину струму АЕЕ J і напруженість електричного поля E на межі провідника:

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right),$$

де $C_1 = \dfrac{e^3}{8\pi h t^2(y)\varphi}$, $C_2 = \dfrac{8\pi\sqrt{2m}}{3he}\varphi^{3/2}\vartheta(y)$, φ — робота виходу електрона для даного провідника; $y = e(eE)^{1/2}/\varphi$, функції $t(y)$ і $\vartheta(y)$ є повільно змінювані залежності, що добре апроксимуються виразами $t \approx 1$ і $\vartheta \approx 1 - y^2$.



а *б* *в*

Рис. 5.35. Вольт-амперні характеристики автоелектронної емісії з вуглецевих нанотрубок:
а — для вуглецевих нанотрубок типу *A*; *б* — для вуглецевих нанотрубок типу *B*; *в* — алмазної підкладки і кремнієвого вістря

5.5.6. Застосування вуглецевих нанотрубок

Нанотрубки — це один з найпривабливіших з наукового погляду наноструктурних об'єктів. Вони мають свої характерні ознаки, унікальні властивості і перспективу різноманітного практичного використання. Властивості нанотрубок зумовлені їх анізотропною атомною будовою.

Більшість із перспективних розробок у нанотехнології і наноелектроніці пов'язується сьогодні з нанотрубками — це діоди Шотткі, польові транзистори, квантові провідники.

Вуглецеві нанотрубки привертають увагу і з точки зору їх використання як ефективних автоелектронних (холодних) катодів для плоских дисплеїв, зондових мікроскопів, джерел світла, а також для адсорбентів газів тощо.

Нанотрубки можуть бути концентраторами електричного поля і використовуватись як електроди для емісійного перетворення енергії.

Нанотрубки мають перспективу при застосуванні у різних галузях фізики і техніки, наприклад, як провідників електричного струму, елементів пам'яті, гнучких зондів у мікроскопії, нановібраторов та ін.

З таких трубок можна виготовляти легкі композитні матеріали граничної міцності для потреб техніки нового століття. Це силові елементи мостів і будівель, несучі конструкції компактних літальних апаратів, елементи турбін, силові блоки двигунів з гранично малим питомим споживанням палива і т. п.

На сьогодні навчилися виготовляти трубки довжиною до десятків мікрометрів за діаметром близько одного нанометра. Висока механічна міцність вуглецевих нанотрубок у поєднанні з їх високою електропровідністю дають можливість використовувати їх як зонд у скануючих зондових мікроскопах. Включаючи нанотрубки у різні сплави (алюмінієві, магнієві, літієві), можна істотно підвищити зносостійкість, міцність і тріщиностійкість. Нанотрубки будуть також корисні при розробці нових мастильних і охолоджувальних сумішей, для підвищення ресурсу механічних вузлів тертя транспортних систем.

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Які типи гібридизації вуглецю у різних модифікаціях?
2. Назвіть механізми електронного зв'язку в графіті.
3. Що таке графен? Які особливі властивості йому характерні?
4. Який спектр квазічастинок поблизу дираківської точки в графені?
5. Що таке безмасова квазічастинка в графені?
6. Яка будова молекули C_{60} та її характерні розміри?
7. Чому фулерит називають молекулярним кристалом?
8. Що відбувається зі структурою і властивостями, коли лужні метали вводяться у фулерит?
9. Що таке хіральність вуглецевих нанотрубок?
10. Чим відрізняються зигзагоподібні і кріслоподібні нанотрубки?
11. Як залежить ширина забороненої зони в одношарових вуглецевих нанотрубках від їх діаметра?
12. Що таке балістичний транспорт?

Частина II

ВЛАСТИВОСТІ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМ

Розділ 6
РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ І НАНОПРИЛАДИ НА БАЗІ СИСТЕМ МЕТАЛ – ДІЕЛЕКТРИК – НАПІВПРОВІДНИК

6.1. Основні поняття про розмірні ефекти

У сучасній електроніці для створення приладів активно використовується весь спектр таких відомих матеріалів, як метали, напівпровідники і діелектрики, однак основним базовим матеріалом для виготовлення робочих елементів є напівпровідники, наприклад, Si, Ge, GaAs, SiC та ін. У випадку тонких шарів матеріалу (або плівок) з товщиною або включеннями порядку сотні нанометрів і менше їх електронні та оптичні властивості можуть істотно відрізнятися від класичних, і починають працювати так звані *розмірні ефекти*.

Один з таких ефектів у напівпровідниках — це ***класичний розмірний ефект на довжині екранування Дебая***.

Довжина Дебая визначає відстань, на якій електричне поле в середовищі ослаблюється в e разів (2,7 разу) і відповідно дорівнює:

$$L_D = \sqrt{\frac{kT\varepsilon_0\varepsilon_S}{q^2 N_D}}, \qquad (6.1)$$

де k — стала Больцмана ($k = 8{,}6 \cdot 10^{-5}$ еВ/см); T — абсолютна температура; ε_0 — діелектрична проникність вакууму ($\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см); ε_S — відносна діелектрична проникність речовини; q — заряд електрона ($q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл); N_D — концентрація легуючих домішок.

Для кремнію Si ($\varepsilon_S = 12$) при кімнатній температурі ($T = 300$ К) і концентрації легуючих домішок $1 \cdot 10^{15}$ носіїв/см^3 довжина екранування Дебая з виразу (6.1) буде дорівнювати:

$$L_D = \sqrt{\frac{0{,}025\,\text{еВ} \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14} \frac{\Phi}{\text{см}} \cdot 12}{1{,}6 \cdot 10^{-19}\,\text{Кл} \cdot 10^{15}\,\text{см}^{-3}}} \approx 130\,\text{нм}.$$

Якщо напівпровідникова плівка буде мати товщину порядку або меншу ніж L_D, тоді електричне поле може ефективно змінювати концентрацію носіїв заряду в цій плівці, переводячи її зі стану, сильно збагаченого носіями заряду, до стану повної їхньої відсутності.

Нанорозмірний ефект або ефект *кулонівської блокади* виникає, коли розміри частинки становлять 100 і менше нанометрів, і *полягає в значному збільшенні сили або енергії кулонівської взаємодії носія заряду з частинкою, зарядженою одиничним зарядом, порівняно з незарядженою частинкою.*

Розглянемо частинку металу малого розміру (названу острівцем), що у вихідному стані електронейтральна. Цей стан частинки не генерує ніякого зовнішнього електричного поля. Тоді *слабке* зовнішнє електричне поле $\vec{F}$, може привести до зарядження цієї частинки електроном (рис. 6.1).

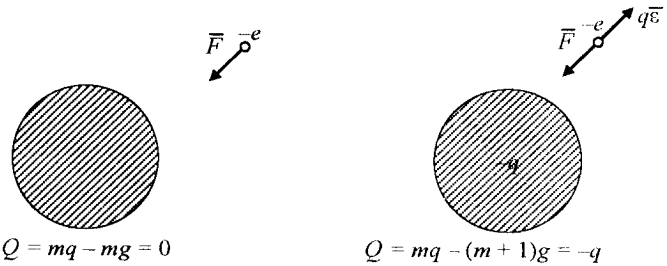


Рис. 6.1. Схематичне зображення ефекту кулонівської блокади

Введення додаткового електрона в цю частинку створює результуюче електричне поле $\vec{\varepsilon}$, що буде відштовхувати наступний електрон і не дозволяти йому додатково заряджати її (рис. 6.1). За цим принципом працюють *одноелектронні* прилади, що використовують ефект кулонівської блокади.

Як правило, такі явища раніше не розглядалися, тому що заряд електрона дуже малий ($q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Однак у зв'язку з тим, що електричне поле обернено пропорційне до квадрата радіуса острівця:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{q\overline{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_S r^3},$$

воно може бути досить великим, якщо розміри острівця малі.

Для металевої сфери у вакуумі діаметром 10 нм електричне поле буде порядку 10^5 В/см. У теорії одноелектронних явищ здебільшого використовують не поняття електричного поля, а поняття кулонівської енергії острівця, яка у випадку сфери буде дорівнювати:

$$E_{\text{Кл}} = \frac{q^2}{C} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_S R}. \qquad (6.2)$$

Для острівця розміром 100 нм вираз (6.2) дає $E_{\text{Кл}} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ еВ, тобто в одиницях kT відповідає температурі порядку 30 К. Для того щоб теплова енергія частинок не заважала процесам перезарядження частинки, необхідно, щоб кулонівська енергія $E_{\text{Кл}} \geq 10\,kT$, тобто прилад, що має розміри нановключень порядку 100 нм, може працювати за температури 3 К. Однак якщо розміри частинки дорівнюють 1 нм, $E_{\text{Кл}} \approx 2 \cdot 10^{-1}$ еВ, тобто в одиницях kT кулонівська енергія відповідає температурі порядку 3000 К, і прилад може добре працювати при кімнатній температурі (300 К).

Але за таких малих розмірів частинок і шарів починають виявлятися ***квантово-розмірні ефекти***.

Вони мають місце, коли характерні розміри матеріалу дорівнюють довжині хвилі де Бройля:

$$\lambda_{\text{B}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m^*E}}, \qquad (6.3)$$

де $\hbar$ — стала Планка ($\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ ерг·с $= 6{,}69 \cdot 10^{-16}$ еВ/с); m^* — ефективна маса електрона в речовині ($m_e = 9 \cdot 10^{-28}$ г); E — енергія електрона в матеріалі.

З'ясуємо, які повинні бути розміри матеріалу, щоб виявлялися квантові ефекти.

Для металів: $m^* = m_e$, $E \approx 10$ еВ, тоді з виразу (6.3) отримаємо, що $\lambda_B \approx 1$ нм. Таким чином, для металів квантово-розмірні ефекти істотні тільки для дуже малих розмірів частинок або товщин плівок.

Для напівпровідників: Si — $m^* = 0{,}3m_e$, $E \approx 1$ еВ і $\lambda_B \approx 10$ нм; GaAs — $m^* = 0{,}07m_e$, $E \approx 1{,}4$ еВ і $\lambda_B \approx 30$ нм; InSb — $m^* \approx 0{,}01m_e$, $E \approx 0{,}17$ еВ і $\lambda_B \approx 150$ нм.

Таким чином, у вузькозонних напівпровідниках, наприклад InSb, квантові ефекти починають виявлятися одночасно з класичним розмірним ефектом на довжині Дебая, а у напівпровідниках із середньою шириною забороненої зони, наприклад у кремнії, — одночасно з ефектом кулонівської блокади. Мініатюризація приладів у мікроелектроніці почалася з моменту винаходу польового транзистора в 1947 р. Бардиним і Браттайном у Bell Laboratory.

Перший транзистор було виготовлено на основі германію (Ge), однак неможливість у той час одержати на його поверхні високоякісний діелектрик з якісною межею поділу діелектрик-напівпровідник привело до використання германію спочатку тільки для виготовлення дискретних біполярних транзисторів і діодів, а польові транзистори типу метал — діелектрик — напівпровідник почали виготовляти на базі кремнію, використовуючи який можна створити якісний діелектрик — діоксид кремнію (SiO_2). До цього часу польові транзистори типу метал — діелектрик — напівпровідник (МДН) на базі кремнію є основними елементами сучасної мікропроцесорної техніки, і розміри каналу таких приладів у лабораторних умовах на сьогодні досягають 5–10 нм.

6.2. Закони масштабування приладів типу метал – діелектрик – напівпровідник

У мікроелектроніці основна тенденція до мініатюризації насамперед визначається прагненням *підвищити швидкодію* приладу і *знизити його споживану потужність*.

Розглянемо основні принципи, які використовуються для мініатюризації приладів, і основні обмеження, які не дозволяють нескінченно зменшувати прилад. Під приладом мають на увазі польовий транзистор типу МДН, який є основним елементом комплементарних МДН (КМДН) інтегральних схем.

У цьому випадку квантові ефекти, що виникають при зменшенні розміру приладу, будуть фізичним обмеженням роботи подібного приладу. Однак такий розгляд дозволить нам зрозуміти ті межі, до яких прагне сучасна мікро- і наноелектроніка, і проблеми, які обмежують прагнення досягти ці межі.

6.2.1. МДН транзистор, найпростіший розгляд його вольт-амперної характеристики

Для визначення принципів масштабування та їх впливу на параметри транзисторів МДН інверсного типу визначимо спочатку закони залежності струму в каналі від напруги на затворі і стоці. Як правило, розглядають два головних режими роботи приладу: лінійний режим (або режим сильної інверсії) та експоненціальний (або підпороговий) режим.

Робочий режим сильної інверсії (лінійний режим). При невеликих напругах між витоком і стоком $V_{св}$, але напругах на затворі $V_з$, значно більших ніж порогова напруга транзистора $V_п$, реалізується лінійний режим роботи приладу, коли канал може бути розглянутий як звичайний опір з однаковими параметрами по всій довжині.

Тоді струм у стоці $I_{св}$ приладу, що зображений на рис. 6.2, дорівнює:

$$I_{св} = -\frac{Q}{t_{пр}},$$

де Q — заряд у каналі; $t_{пр}$ — час прольоту електрона в каналі.

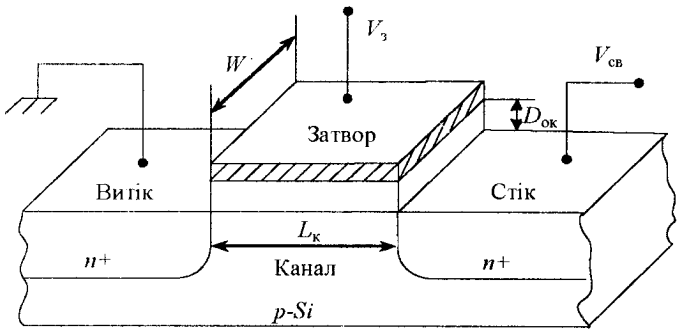


Рис. 6.2. Схематичне зображення МДН польового транзистора

Оскільки час прольоту електрона виражено як

$$t_{\text{пр}} = \frac{L_{\text{к}}}{v_{\text{др}}} = \frac{L_{\text{к}}}{\mu E} = \frac{L_{\text{к}}^2}{\mu V_{\text{св}}}, \qquad (6.4)$$

де $v_{\text{др}}$ — дрейфова швидкість електрона; μ — рухливість електронів у каналі; E — пружність електричного поля в каналі, а заряд у каналі

$$Q = -C_{\text{ок}}(V_{\text{з}} - V_{\text{п}})WL_{\text{к}},$$

де $C_{\text{ок}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}}$ — питома ємність затворного оксиду (інші значення наведено на рис. 6.3), то струм у стоці запишемо у такому вигляді:

$$I_{\text{св}} = \frac{\mu C_{\text{ок}} W}{L_{\text{к}}}(V_{\text{з}} - V_{\text{п}})V_{\text{св}} = \frac{\mu \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ок}} W}{L_{\text{к}} D_{\text{ок}}}(V_{\text{з}} - V_{\text{п}})V_{\text{св}}. \qquad (6.5)$$

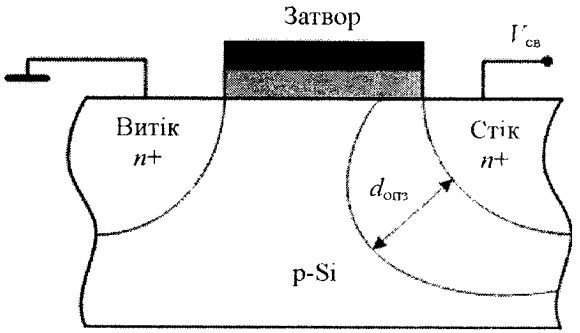


Рис. 6.3. Схематичне зображення ОПЗ біля стокового переходу

Підпороговий режим роботи польового транзистора МДН. Якщо напруга на затворі нижча за порогову напругу транзистора і межа діелектрик-напівпровідник перебуває в умовах слабкої інверсії, то відповідно струм називають *підпороговим*. Ця область особливо важлива для цифрових логічних схем і пристроїв пам'яті, тобто для пристроїв з малим енергоспоживанням.

У цих умовах основним компонентом струму каналу є дифузійна складова:

$$I_{\text{св}} = -qAD_n \frac{dn}{dy} = qAD_n \frac{n(0) - n(L_{\text{к}})}{L_{\text{к}}},$$

де A — ефективна поперечна площа каналу; $n(0)$ і $n(L_{\text{к}})$ — об'ємні концентрації електронів біля витоку і стоку, які дорівнюють $n(0) = n_{p0}\exp(\beta\varphi_s)$ і $n(L) = n_{p0}\exp(\beta\varphi_s - \beta V_{\text{св}})$; φ_s — потенціал на поверхні напівпровідника; $\beta = q/kT$, а D_n — коефіцієнт дифузії електронів.

У цьому випадку струм на стоці набуває вигляду:

$$I_{\text{св}} = \frac{qAD_n}{L} n_{p0}\exp(\beta\varphi_s)\left[1 - \exp(-\beta V_{\text{св}})\right]. \qquad (6.6)$$

У зв'язку з тим, що поверхневий потенціал можна записати як $\varphi_s = V_{\text{з}} - V_{\text{п}}$, видно, що струм на стоці має експоненціальну залежність від напруги на затворі, тобто у підпороговій області

$$I_{\text{св}} \sim \exp(\beta V_{\text{з}}).$$

6.2.2. *Принципи масштабування*

Нехай n — коефіцієнт масштабування, тоді можна ввести такі *принципи масштабування*:

1) при зменшенні приладу в n разів усі його геометричні розміри зменшуються в n разів;

2) електричне поле в приладах не може бути збільшено, тому що, як правило, його робоча напруга близька до граничнодопустимої величини, зумовленої пробоєм матеріалу або тунелюванням; таким чином, для підтримки однієї і тієї ж напруженості поля в приладі всі напруги необхідно також зменшити в n разів.

Розглянемо, як будуть змінюватися основні електричні параметри приладу при його масштабуванні в n разів. До основних параметрів відносяться такі: час прольоту електрона в каналі (t_n); ємність затвора ($C_{\text{з}} = C_{\text{ок}}WL_{\text{к}}$); струм у каналі ($I_{\text{св}}$); потужність перемикання приладу (P_{sw}); енергія перемикання (E_{sw}) та потужність при постійному струмі (P_{dc}). Оскільки під час масштабування в n разів усі розміри зменшуються в n разів, то і напруга зменшується в n разів, тобто

$$L'_{\text{к}} = \frac{L_{\text{к}}}{n};\ W' = \frac{W}{n};\ D'_{\text{ок}} = \frac{D_{\text{ок}}}{n};\ V' = \frac{V}{n}.$$

Тоді після масштабування в n разів отримуємо нові значення для основних параметрів:

час прольоту електрона крізь канал [див. формулу (6.4)]

$$t' = \frac{1}{\mu}\left[\left(\frac{L_к^2}{n^2}\right)\Big/\left(\frac{V}{n}\right)\right] = \frac{1}{\mu}\frac{L_к^2}{nV} = \frac{t}{n}; \tag{6.7}$$

ємність затвора

$$C'_з = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_{ок}\dfrac{W}{n}\dfrac{L_к}{n}}{\dfrac{D_{ок}}{n}} = \frac{C_з}{n}; \tag{6.8}$$

струм у каналі [див. формулу (6.5)]

$$I'_{св} = \mu\varepsilon_0\varepsilon_{ок}\frac{\dfrac{W}{n}\left(\dfrac{V_з}{n}\dfrac{V_{св}}{n}\right)}{\dfrac{L_к}{n}\dfrac{D_{ок}}{n}} = \frac{I_{св}}{n}; \tag{6.9}$$

потужність перемикання приладу

$$P'_{sw} = \frac{C'_з(V'_з)^2}{2t'} = \frac{C_з}{n}\frac{V_з^2}{n^2}\Big/2t = \frac{P_{sw}}{n^2}; \tag{6.10}$$

потужність при постійному струмі

$$P'_{dc} = I'_{св}V'_{св} = \frac{I_{св}V_{св}}{n^2} = \frac{P_{dc}}{n^2} \tag{6.11}$$

та енергія перемикання

$$E'_{sw} = \frac{C'(V'_з)^2}{2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{C}{n}\cdot\frac{V_з^2}{n} = \frac{E_{sw}}{n^3}. \tag{6.12}$$

Таким чином, вирази (6.7) — (6.12) демонструють, що масштабування елемента в n разів приводить до *поліпшення характеристик*: швидкодія зростає в n разів, струм зменшується в n разів, потужність — у n^2 разів, енергія перемикання — у n^3 разів.

При цьому густина потужності, що розсіюється, P/WL, залишається сталою, але густина струму I/WL збільшується в n разів. Отже, величина густини струму, що проходить крізь МДН транзистор і по металевих провідниках, є основною з головних перешкод

на шляху збільшення щільності упакування елементів. До останнього часу в мікроелектроніці використовували алюмінієву металізацію для з'єднання елементів інтегральної схеми, де густина струму не перевищувала 10^6 А/см^2. За підвищеної густини струму відбувається електроміграція речовини й закорочування елементів. При цьому електроміграція обмежує не стільки мінімальні розміри приладу, скільки кількість схемних функцій, які можуть виконуватися в одиницю часу, що задані кількістю функціональних елементів. тобто зазначене обмеження є системним. Для підвищення використовуваної величини густини струму зараз переходять на мідну металізацію.

6.2.3. Фундаментальні фізичні обмеження

Розглянемо фундаментальні фізичні обмеження, що визначають мінімальний розмір МДН транзистора, тобто обмеження, пов'язані з основними фізичними законами.

Хоча посилаємося на КМОН технологію, але наступні вимоги є більш фундаментальними за своєю природою і можуть бути застосовані до великої кількості різних напівпровідникових приладів, включаючи квантові:

$$V_{\text{вн}} >> \frac{kT}{q}; \tag{6.13}$$

$$C_{\text{з}} V_{\text{вн}}^2 >> kT; \tag{6.14}$$

$$\frac{C_{\text{з}} V_{\text{вн}}^2 t_{\text{вим}}}{2} > \hbar, \tag{6.15}$$

де $V_{\text{вн}}$ — напруга між високими і низькими показниками стану і в ідеальному випадку дорівнює $V_{\text{св}}$.

Нерівність (6.13) відображає вимогу, що існуючий вихід за напругою стандартного інвертора повинен бути більший за одиницю, тобто напруга, яку ми вимірювали при переході інвертора з високої напруги на низьку, повинна бути більшою за рівень термічних шумів. Це пов'язано з тим, що струм у підпороговому режимі транзистора пропорційний до $\exp\left(\frac{qV_{\text{з}}}{kT}\right)$. Нерівність (6.14) є наслідком нерівності (6.13) і являє собою нижню межу енергії перемикання інвертора порівняно з тепловою енергією.

Нерівність (6.15) є наслідком *принципу невизначеності Гейзенберга*, згідно з яким будь-яке фізичне вимірювання, виконуване за час $t_{вим}$, повинне приводити до зміни енергії

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{t_{вим}}, \qquad (6.16)$$

де $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж/с.

Тобто, якщо ΔE подати у вигляді енергії перемикання інвертора $\frac{CV_{вн}^2}{2}$, то нерівність (6.16) переходить у нерівність (6.14). У цьому випадку нерівність (6.16) характеризує нижню квантову межу потужності, що розсіюється при перемиканні інвертора. Якщо $\Delta t \sim 5 \cdot 10^{-11}$ с, то E має бути більшою ніж $2 \cdot 10^{-24}$ Дж. У цьому випадку енергія перемикання $\sim 10^{-16}$ Дж, тобто принцип невизначеності Гейзенберга поки що не впливає на роботу приладів.

Масштабування елементів приводить до зменшення товщини ізолятора під затвором у транзисторі типу МДН. Якщо ізолятор буде мати товщину меншу за 2 нм, то електрон на затворі може проходити в канал шляхом *квантово-механічного тунелювання*. Тунельний струм, який проходить крізь затворний діелектрик, повинен бути набагато меншим, ніж струм, що проходить крізь канал при нормальному функціонуванні приладу. У такий спосіб тунелювання крізь підзатворний діелектрик є фундаментальним обмеженням на товщину діелектрика під затвором польового транзистора типу МДН.

6.2.4. Обмеження, пов'язані із властивостями матеріалу

Пробивна напруженість поля, концентрація домішок, щільність дислокацій також накладають певні обмеження на роботу приладу. Якщо електричне поле в напівпровіднику перевищує критичне значення, то внаслідок лавинного пробою настає різке зростання струму крізь канал. Оцінимо мінімальний час прольоту електрона в каналі кремнієвого МДН транзистора, пов'язаний із критичним полем у напівпровіднику. Якщо

$$\Delta t = \frac{\Delta Z}{v_{кр}}; \quad \Delta Z = \frac{\Delta V}{E_{кр}}, \text{ то } \Delta t = \frac{\Delta V}{E_{кр} v_{кр}}.$$

Якщо оцінити ΔV як kT/q і врахувати, що для кремнію критичне поле $E_{кр}$ дорівнює $3 \cdot 10^5$ В/см, а максимальна швидкість електронів $v_{кр} = 8 \cdot 10^6$ см/с, то за кімнатної температури:

$$\Delta t = \frac{kT/q}{E_{кр} v_{кр}} = \frac{0{,}025\ \text{В}}{3 \cdot 10^5 \text{В/см} \cdot 8 \cdot 10^6 \text{см/с}} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-2}\text{с}}{2{,}4 \cdot 10^{12}} \approx 10^{-14}\text{с}.$$

Тобто при критичній пробивній напрузі час прольоту обмежується величиною 10^{-14} с, а частота роботи приладу не буде перевищувати $2 \cdot 10^{13}$ Гц = 20 ТГц.

У загальному випадку пробивна напруга залежить від рівня легування і профілю легування у *p-n* переході. У зв'язку з цим необхідно відмітити ще одну проблему, пов'язану з масштабуванням МДН транзисторів. При наближенні розмірів каналу до субмікронного (менших ніж 1 мкм) у МДН транзисторах починають виявлятися *ефекти короткого каналу*. Одним з основних таких ефектів є збільшення струмів витоку крізь канал за рахунок розширення області просторового заряду (ОПЗ) стокового *p-n* переходу в об'ємній частині приладу (див. рис. 6.3).

Розрахунки показують, що внаслідок впливу потенціалу на затворі товщина ОПЗ біля стоку і витоку поблизу поверхні напівпровідника і в об`ємі відрізняється (рис. 6.3). Коли розміри каналу співмірні та менші за 1 мкм, перекриття ОПЗ стокового і витокового переходів в об`ємі буде значно збільшувати струм витоку між стоком і витоком. Тому для того, щоб зберегти хороші характеристики перемикання на транзисторі при масштабуванні приладів з довжиною каналу меншою ніж 1 мкм, необхідно масштабно зменшити і товщину ОПЗ — $d_{ОПЗ}$.

Оскільки $d_{ОПЗ} \sim \sqrt{\frac{V_{пв}}{N_A}}$, то для зменшення величини $d_{ОПЗ}$ у n разів необхідно *концентрацію легуючої домішки у підкладці збільшити* в n разів.

Однак перевищення концентрації 10^{18} см$^{-3}$ приводить до зміни функціонування приладу, тому що *p-n* переходи стік-підкладка і витік-підкладка в цьому випадку перетворюються в тунельні, і струм витоку буде визначатися тунелюванням.

6.2.5. Обмеження, пов'язані із функціонуванням приладу

Обмеження пов'язані з такими характеристиками, як напруга вмикання/вимикання, коефіцієнт підсилення, температурний діапазон і т. п. Розглянемо проблеми, які виникають із КМДН інвертором, коли масштабуємо прилад і напругу, що використовується.

Провідність каналу до порогової напруги описується виразом $\sigma = \sigma_0 \exp\left[q(V_з - V_п)/kT\right]$ [див. формулу (6.6)]. Для кімнатної температури (kT/q) = 0,025 В. Якщо порогова напруга $V_п$ = 1 В, а напруга на затворі $V_з$ = 0,5 В, то провідність каналу при $V_з$ відносно провідності при $V_п$ зменшиться у $2 \cdot 10^9$ разів:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\sigma_0}{\sigma_0 \exp\left(-\dfrac{0,5}{0,025}\right)} = \exp 20 \approx 2 \cdot 10^9.$$

Однак якщо лінійні розміри і напруга зменшуються з масштабним коефіцієнтом 5, то провідність буде змінюватися тільки в 200 разів

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\sigma_0}{\sigma_0 \exp\left(-\dfrac{0,1}{0,025}\right)} = \exp 4 \approx 2 \cdot 10^2.$$

Отже, такий транзистор буде мати *великий витік* (рис. 6.4), який можна зменшити тільки зниженням температури.

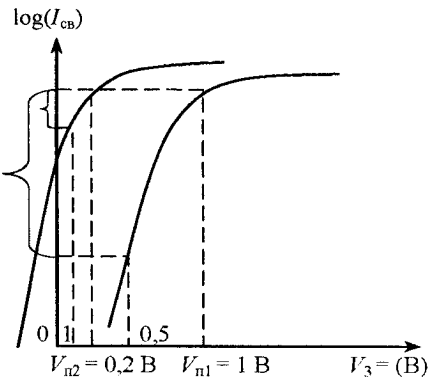


Рис. 6.4. Зсув характеристики $I_{св} - V_з$ під час прямого масштабування МДН транзистора

6.2.6. Емпіричний закон Мура. Перспективи розвитку мікроелектронних приладів

За емпіричним законом Мура прогнозують розвиток мікроелектронних приладів з погляду їх масштабування, і він прямо пов'язаний з розвитком літографічного процесу і літографічного обладнання.

Введемо поняття «критичний розмір» *як відстань між центрами двох сусідніх недотичних ліній на кристалі, які можна одержати сучасним методом літографії.* Тоді закон Мура можна сформулювати так. *Критичний розмір кожні три роки (або з кожною новою генерацією приладу) зменшується на 30 %, а кількість компонентів у кристалі збільшується у чотири рази.*

Закон Мура з погляду зменшення критичного розміру може бути представлений експоненціальною залежністю (рис. 6.5), яка показує, що до наноелектроніки мікроелектроніка повинна була перейти в 2005 р., але з 1991 р. почали використовувати спеціальну літографічну техніку для виготовлення затвора з мінімальною довжиною, що на 20–30 % менше, ніж основний критичний розмір літографічного процесу. З 2001 р. довжина каналу реальних польових транзисторів зменшилась до значення 100 нм, і таким чином, мікроелектроніка увійшла до ери наноелектроніки.

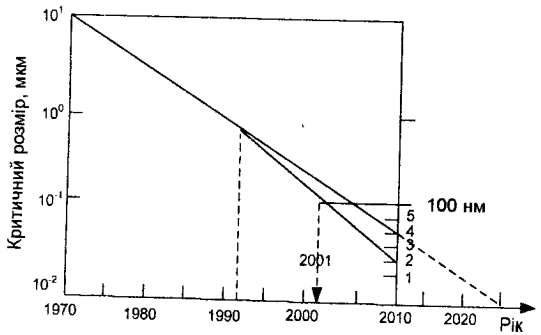


Рис. 6.5. Прогнозування зміни критичного розміру технології із часом за законом Мура

Крім того, для отримання КМОН інтегральних схем із транзисторами з довжиною каналу 20 нм і менше потрібно значно змінювати технологію приладів, матеріали, що використовуються для виготовлення активних шарів, і підходи для конструювання приладів.

Розглянемо, як змінюються головні параметри МДН транзисторів із часом, використовуючи передбачення, наведені у Міжнародній технологічній карті розвитку для напівпровідників за 1999 р. (*International Technological Roadmap for Semiconductors — ITRS*), яку побудовано за законом Мура. Із табл. 6.1 видно, що за довжиною каналу нижче за 70 нм, що досягнуто в 2005 р., товщина затворного діелектрика (діоксиду кремнію) досягла значення 1,5–2 нм, коли переважає пряме тунелювання, і її вже не можна зменшувати, не порушуючи функціонування приладу, а необхідно змінювати діелектрик.

Таблиця 6.1

Технологічна карта розвитку напівпровідників

Парамери	Роки			
	1997	2005	2017	2025
Критичний розмір, нм	250	100	25	10
Мінімальна довжина каналу $L_к$, нм	180	70	18	7
$D_{ок}$, нм	4–5	1,5–2	0,4–0,5	0,15–0,2
$V_{св\ min}$, В	1,8–2,5	0,9–1,2	0,18–0,25	0,09–0,12
Обсяг пам'яті *DRAM*	256 Мбіт (10^6)	16 Гбіт (10^9)	256 Гбіт	16 Тбіт (10^{12})
Фактори, що обмежують мінімальний розмір	—	Тунелювання крізь діелектрик. Потрібно змінити принципи масштабування	Термічні шуми впливають на перемикання. Потрібні нові принципи виготовлення приладів	Принцип невизначеності Гейзенберга. Потрібні нові принципи виготовлення приладів

Примітка. *DRAM — Dynamic Random-Access Memory* (динамічний пристрій пам'яті з довільною вибіркою). Біт — це мінімальна одиниця інформації, яка відповідає двійковому розряду («так» або «ні»).

У 2017 р. напруга на стоці-витоці і затворі знизиться до 0,2 В і на перемикання приладу будуть впливати теплові шуми, а з 2025 р. робота стандартного приладу буде неможлива через принцип невизначеності. Крім того, для приладів з довжиною каналу 70 нм легу-

вання каналу досягає $1 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, що приводить до неможливості збільшення концентрації легування каналу при подальшому масштабуванні. Таким чином, вже в наш час ідуть принципові зміни у проектуванні приладів пам'яті і супервеликих інтегральних схем, які є базовими для проектування енергозберігаючих і швидкодіючих комп'ютерних систем. Подальше зменшення довжини каналу проектують без зменшення товщини оксиду, але для того щоб зберегти ефективне управління струмом в каналі, необхідно замінити підзатворний діоксид кремнію на діелектрики з високою діелектричною проникністю, наприклад, Al_2O_3 ($\varepsilon = 9$), HfO_2 ($\varepsilon = 20$), Ta_2O_5 ($\varepsilon = 25$), TiO_2 ($\varepsilon = 50$). У наш час діелектрики типу HfO_2 є найбільш використовуваними. Крім того, об'ємні прилади на кремнієвих підкладках заміняють на прилади, що виготовляються на тонких кремнієвих плівках, підкладкою для яких є структури кремнію на ізоляторі (КНІ); розробляють прилади, що не мають *p-n* переходів у межах стоку і витоку МДН транзисторів; шукають заміну кремнію в каналі транзистора на матеріали, які можна було б інтегрувати у кремнієву технологію (як найбільш дешеву і розвинуту), наприклад, германій, германій-кремнієві сплави або вуглецеві нанотрубки.

Таким чином, починаючи з 2005 р., припиняють працювати принципи масштабування, запропоновані Муром, і будуть розвиватися прилади, які працюють на нових фізичних принципах. Передбачається, що принципи функціонування приладів будуть розроблятися услід за розвитком процесорної техніки й нових алгоритмів для програмного забезпечення комп'ютерів.

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Сформулюйте основні розмірні ефекти, які працюють у нанорозмірних системах.
2. Сформулюйте закон Мура і покажіть, як змінюються енергетичні і швидкісні характеристики КМОН схем при масштабуванні.
3. Які принципи масштабування КМОН транзисторів?
4. Які фундаментальні фізичні обмеження зменшення розмірів КМОН транзисторів?
5. Що таке функціональні обмеження масштабування приладів?
6. Навіщо в мікроелектроніці потрібні діелектрики з підвищеною діелектричною сталою?

Розділ 7
ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НАНОЕЛЕКТРОННИХ ПРИЛАДІВ

7.1. Літографічні методи для схем нового покоління

7.1.1. Ультрафіолетова фотолітографія

Зменшення геометричних розмірів елементів інтегральної схеми (ІС), у першу чергу, залежить від розвитку методів *літографії, тобто процесу перенесення геометричного малюнка шаблона ІС на поверхню напівпровідникової пластини.*

Для створення складного топологічного малюнка ІС необхідно багаторазове використання методу літографії, для того щоб на одному етапі виготовлення схеми сформувати вікна для легованих областей; на другому — створення електродів затвора; на третьому — створення контактних площадок до стоків і витоків транзисторів і т. ін.

Загалом літографічний процес містить у собі такі етапи: 1) нанесення фоточутливої полімерної плівки на напівпровідникову пластину; 2) сушіння плівки; 3) експонування пластини крізь фотошаблон за допомогою ультрафіолету (УФ) або іншого опромінювання; 4) витравлення опромінених або неопромінених місць у полімерній плівці; 5) витравлення малюнка безпосередньо на матеріалі, який не захищено полімерною плівкою.

Полімерна плівка, яка змінює свої властивості під час впливу УФ або іншого опромінювання і захищає нижчерозташований матеріал від травлення, називається *резистом*. У випадку використання світла для експонування малюнка — *фоторезистом*. Тип резисту залежить від типу випромінювання, що експонується.

У мікроелектроніці відомо чотири типи літографічного процесу, пов'язані із *джерелом випромінювання*: ультрафіолетова, електронна, рентгенівська та іонна літографія. Таким чином, для кожного типу процесу повинно бути розроблене устаткування для експонування, свій тип шаблонів, крізь які проводиться експонування, і свій тип резистів.

У сучасній мікроелектроніці використовуються переважно процеси УФ та електронної літографії, причому, другий тип літографії застосовується переважно для виготовлення фотошаблонів.

Розглянемо спочатку *оптичну УФ літографію* та її перспективи. Відомо три методи оптичної літографії: контактна, безконтактна і проекційна.

При *контактній фотолітографії* фотошаблон при експонуванні розміщується безпосередньо на пластині з нанесеним фоторезистом (рис.7.1, *а*). При цьому, природно, фотошаблон швидко зіпсується, тому що дефекти у вигляді порошинок на пластині переносяться на фотошаблон і послідовно будуть переноситись як дефекти топологічного малюнка на інші пластини. Максимальна роздільна здатність, яка досягається за допомогою контактної фотолітографії, становить близько 1 мкм. Цей метод майже не використовується в сучасній промисловій мікроелектроніці.

При *безконтактній фотолітографії* між шаблоном і пластиною створюють невеликий проміжок 10–25 мкм (рис. 7.1, *б*). Цей проміжок зменшує можливість ушкодження пластини, однак чим більший зазор, тим менша роздільна здатність, яка здебільшого досягає 2–4 мкм.

При *проекційній літографії* повністю виключається можливість ушкодження поверхні шаблона. Зображення топографічного малюнка шаблона проектується на покриту резистом пластину, що розташована на відстані кілька сантиметрів від шаблона (рис. 7.1, *в*).

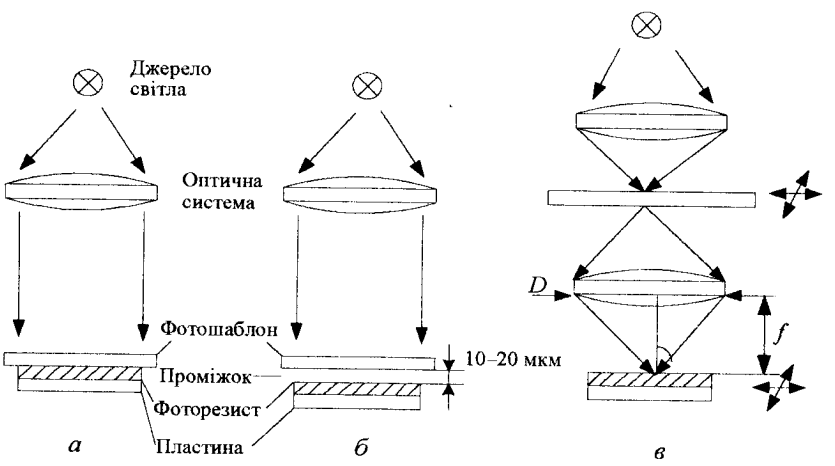


Рис. 7.1. Типи фотолітографічного процесу:
а — контактний; *б* — безконтактний; *в* — проекційний

Для досягнення високої роздільної здатності відображається тільки частина малюнка шаблона. У скануючих проекційних пристроях шаблон і пластина синхронно переміщуються. Якщо зображення на шаблоні переміщується над поверхнею пластини, то такі системи називаються *фотоштампами* або системами з безпосереднім переміщенням по пластині. На сьогодні проекційна літографія найбільш активно використовується і розвивається в промисловій мікро- і наноелектроніці. У більшості проекційних систем оптичні елементи є такими досконалими, що точність зображення обмежується дифракційними ефектами, а не аберацією лінз.

Визначимо основні параметри, які характеризують оптичні системи, що використовуються для проекційної літографії.

Діаметр апертури, *D — це діаметр отвору або лінзи, крізь які проходить світло* (рис. 7.1, *в*).

Числова апертура (*NA*): $NA = n\sin\alpha = \frac{D}{2f}$, де n — коефіцієнт заломлення в області, де формується зображення; f — фокусна відстань (див. рис. 7.1, *в*).

Зображення світлової точки, сформоване лінзою, яка має дифракційне спотворення, складається зі світлових кілець, що розміщуються навколо центральної яскравої плями, яка називається *диском Ейрі*. Найменший розмір, що може бути отриманий на плівці за допомогою системи з дифракційним спотворенням, має назву *роздільна здатність*. Вона дорівнює відстані, де інтенсивність світлового диска зменшується вдвічі:

$$\Delta x = K_1 \frac{\lambda}{NA},$$

де K_1 — коефіцієнт, пов'язаний з конструкцією проекційної системи, що, як правило, дорівнює 0,5; λ — довжина хвилі випроміненого світла.

Проекційні пристрої мають обмежену фокусну відстань (*FR*), перевищення якої призводить до погіршення якості зображення, її можна визначити як

$$FR = \pm K_2 \frac{\lambda}{(NA)^2},$$

де K_2 — деякий коефіцієнт, пов'язаний з конструкцією фотолітографічної системи.

Таким чином, щоб підвищити роздільну здатність, треба зменшити довжину хвилі і збільшити числову апертуру. Зараз для більшості літографічних ліній як джерело світла використовують ртутну лампу і піки випромінювання у її спектрі з довжинами хвиль 436 нм (*g*-лінія), 365 нм (*i*-лінія) і 248 нм — глибокий ультрафіолет. Чим менша довжина хвилі джерела, тим більшу роздільну здатність системи і мінімальний розмір елемента принципово можна одержати. У 2005 р. повинні були б вже отримувати розмір каналу транзистора з довжиною 100 нм, а у 2017 р. — 25 нм. Для того щоб досягти таких малих розмірів, насамперед необхідні нові джерела світла або нові літографічні технології.

У табл. 7.1 наведено джерела світла, що використовуються при конструюванні нових оптичних літографічних систем.

Таблиця 7.1

Джерела світла, що використовуються при конструюванні літографічних систем

Джерела	Ртутно-ксеноно-нова лампа (248 нм)	Фтор-криптоновий ексимерний лазер (193 нм)	Фтор-аргоновий ексимерний лазер (193 нм)	Ексимерний лазер на фторі (157 нм)	Екстремальний УФ (13,4 нм)
Розмір вузла ІС, нм	250	180	130	100	50–70

З табл. 7.1 видно, що для всіх установок, де використовують глибокий УФ, може бути одержано мінімальний розмір, менший ніж довжина хвилі, тоді як для екстремального УФ він більший. Для одержання роздільної здатності, меншу за довжину хвилі, використовують спеціальні дуже дорогі методи корекції зображення.

На сучасному етапі використовують три основні методи корекції зображення: 1) корекція оптичної близькості; 2) фазозсувні маски; 3) неспіввісне опромінювання.

Для реалізації екстремальної УФ літографії передбачено використовувати одне з трьох джерел випромінювання.

1. Лампи електричного розряду, де використовують високий струм для генерування плазми. Вони досить прості, але перебувають на ранній стадії розвитку.

2. Синхротронне випромінювання, що генерується в синхротронах високоенергетичними релятивістськими електронами під дією магнітного поля. Синхротронне випромінювання дуже однорідне і має високу інтенсивність, що приводить до малого часу експозиції. Хоча таке устаткування існує у високорозвинених країнах (США, Японії, Німеччині, Франції, Італії, Росії), однак воно дуже дороге.

3. Світіння плазми, утвореної впливом імпульсного лазерного випромінювання на газоподібний ксенон високого тиску.

Сучасні оптичні системи використовують комбінацію дзеркал і лінз, що зменшує розміри проекційних систем і їх вартість. При переході до меншої довжини хвилі світлового джерела необхідна також повна модернізація оптичної системи, тому що на малих довжинах хвиль для виготовлення лінз необхідно переходити до матеріалів типу CaF_2, а для екстремальної ультрафіолетової літографії всі оптичні системи повинні бути побудовані на дзеркалах. Для багатошарових покриттів передбачається використовувати кремній-молібденові шари, які мають максимальне теоретичне відбиття для малих довжин хвилі ~70 %.

Сучасні оцінки співвідношення вартості і продуктивності літографічного устаткування показують, що в найближчому майбутньому (принаймні до 2017 р.) будуть переважати УФ і електронна літографія. Причому за допомогою екстремальної УФ літографії можна буде одержати елементи з розмірами до 27 нм. Електронна літографія з її можливостями одержання субмікронних елементів значно програє УФ літографії у продуктивності (~40 разів).

У даному посібнику не розглядаються резисти та їх властивості. Зацікавлених читачів відсилаємо до спеціальної літератури з цієї теми.

7.1.2. Електронна літографія

Наступним видом літографії, що активно використовується для створення нанорозмірних приладів, є електронно-променева літографія. Вона має переваги порівняно з методом оптичної літографії, а саме:

1) високу роздільну здатність електронно-оптичної системи, що обмежується аберацією лінз, але не дифракційною межею;

2) відсутність інтерференційних явищ;

3) топологію схеми, яка може бути сформована безпосередньо на пластині без застосування шаблона;

4) високу автоматизацію технологічного процесу;

5) електронний промінь має більшу фокусну відстань порівняно з оптичними системами;

6) електронний промінь може бути також використано для точного міжрівневого узгодження.

Головний недолік — мала продуктивність. У зв'язку з цим недоліком електронно-променева літографія до останнього часу переважно використовувалась для виготовлення шаблонів і отримання експериментальних зразків нанорозмірних приладів.

Експонування пластини з резистом у випадку електронної літографії відбувається за допомогою сканування електронного пучка і накопичення дози в резисті. Залежно від співвідношення товщини лінії і товщини пучка можливі випадки, коли пучок кілька разів проходить по тому самому місцю, яке при витравленні буде іншим чином взаємодіяти з протравлювачем, що спотворює отриманий малюнок. Крім того, електрони в резисті і підкладці пружно і непружно розсіюються. Це приводить до додаткового впливу електронів на сусідні ділянки резисту, тобто елементи топології, які розташовані близько один від одного, піддаються додатковому впливу випромінювання, що експонується із сусідніх областей (рис. 7.2). Таке явище має назву *ефект близькості.*

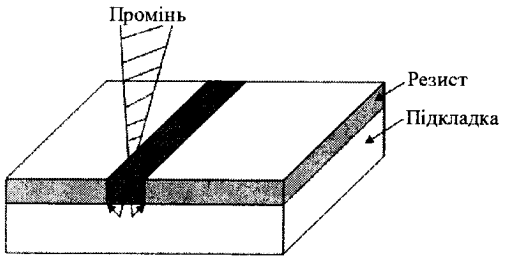


Рис. 7.2. Схематичне зображення впливу розсіяного електронного пучка на сусідні ділянки резисту при експонуванні електронним пучком

Таким чином, край рисунка піддається меншому впливу електронів, ніж його внутрішня частина, і проявлення не завжди відбувається у кутах, а у випадку довгої лінії розміри її виходять меншими, ніж на шаблоні (це внутрішній ефект близькості).

Для підвищення продуктивності електронної літографії і використання її у технологічному процесі виготовлення супервеликих інтегральних схем у Bell Laboratory (США) було розроблене устаткування *Scalpel* для електронної літографії нового покоління, що може конкурувати з апаратурою для екстремального глибокого УФ.

Scalpel — це технологія зменшення зображення, що грунтується на розсіюванні електронів з енергією 100 кеВ, які проходять крізь маску. Ідея устаткування полягає в такому (рис. 7.3). Електрони проходять крізь маску, що складається з мембрани, крізь яку вільно проходять електрони, і з нанесеного на неї малюнка, що створений з матеріалу з високим атомним числом.

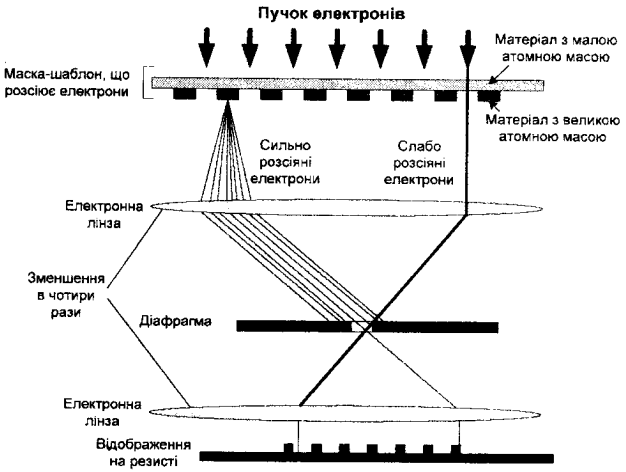


Рис. 7.3. Схематичне зображення проходження електронів крізь літографічну систему *Scalpel*

Електрони, проходячи крізь області (рис. 7.3), сильно розсіюються і блокуються при проходженні крізь діафрагму, що розташована у фокальній площині однієї з лінз. Співвідношення розсіяних електронів до вільно минаючих створює контраст рисунка. Функція генерації контрасту і поглинання енергії в такій системі розподіля-

ється між маскою шаблона і діафрагмою. Це дуже важливо тому, що якби все поглинання енергії відбувалося в шаблоні, то це приводило б до його нагрівання і зміни розмірів рисунка. Таким чином, маска не піддається термічному нагріванню.

Електронна оптика з двох магнітних лінз забезпечує зменшення зображення в чотири рази і дає роздільну здатність системи близько 35 нм. Тобто запропонована конструкція може працювати паралельно з розмірами ліній приблизно 70 нм.

Резисти для електронної літографії належать до радіаційно чутливих резистів і мають назву *радіорезисти*. Принцип їх дії полягає в тому, що під дією опромінювання електронами в полімерній плівці відбувається або розрив молекул полімеру та зменшення його молекулярної маси (позитивний резист) і збільшення його розчинності у проявнику, або утворення поперечних зв'язків у молекулах полімеру і збільшення їхньої молекулярної маси, тобто зменшення його розчинності в проявнику (негативний резист).

7.1.3. Іонна та рентгенівська літографії

Іонна літографія подібна до електронної, однак має більшу роздільну здатність і дозволяє виготовити малюнок на пластинах без маски. Так само, як і електронна, іонна літографія має низьку продуктивність і тому характеризується високою вартістю операції.

Рентгенівська літографія є різновидом оптичного безконтактного друку, де довжина хвилі випромінювання знаходиться в діапазоні 0,4–5,0 нм. Хоча в цьому випадку і використовується безконтактний друк, але ефекти дифракції зменшено за рахунок малої довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Оскільки виготовлення рентгенівських оптичних елементів пов'язане з певними труднощами, то використання рентгенівської літографії обмежене тіньовим друком. На рис. 7.4, *а* наведено схему обладнання з рентгенівської літографії.

Переваги:

1) отримуємо високу роздільну здатність за високої продуктивності (час експозиції триває 1 хв);

2) немає ефектів близькості;

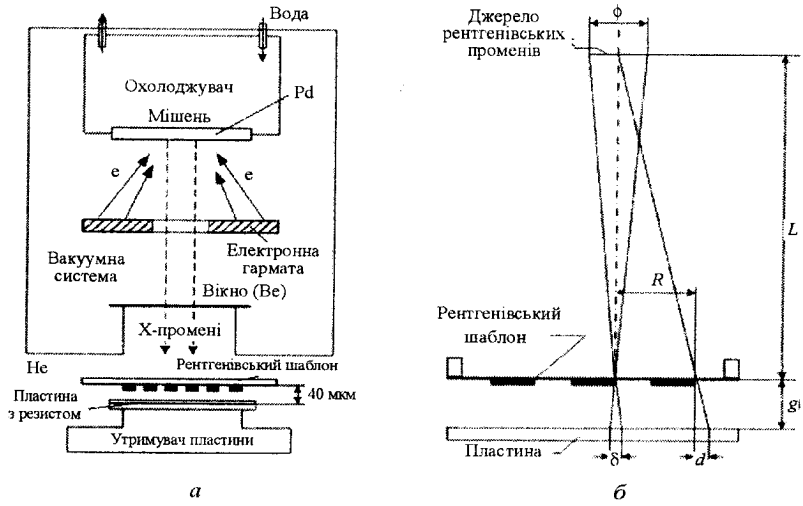
3) оскільки рентгенівське випромінювання слабо поглинається забрудненням, що містить молекули малої атомної маси, то такі дефекти не призводять до дефектів малюнка.

Недоліки:

1) роздільна здатність обмежена геометричними ефектами;

2) складність виготовлення шаблона; малюнок, як правило, виготовлено із золотої плівки товщиною близько 0,6 мкм.

Точкове джерело рентгенівських променів діелектрика призводить до розмиття межі зображення, $\delta = \phi\left(\frac{g}{L}\right)$, а також до збільшення розміру зображення у боковому напрямку, $d = R\left(\frac{g}{L}\right)$ (рис. 7.4, *б*).



а *б*

Рис. 7.4. Схема обладнання рентгенівської літографії (*а*) та пояснення викривлення зображення за рахунок геометричних ефектів (*б*)

7.1.4. Наноімпринт

На сьогодні літографічний процес, за допомогою якого можна виготовляти нанорозмірні прилади до розміру одиниць нанометрів, — це процес електронної літографії. Однак з погляду продуктивності і вартості процесу він значно поступається процесу фотолітографії. У зв'язку з цим ідуть пошуки інших альтернативних методів отримання нанорозмірних приладів і рельєфів на поверхні матеріалів.

Одним із таких підходів є **наноімпринт** — *виготовлення будь-якого малюнка на поверхні матеріалу з точністю до одиниць нанометрів за допомогою спеціального штампа.*

Існують різні види наноімпринту. До нього відносять: 1) контрастну літографію із мікропроміжком і пружним штампом; 2) наноімпринт із жорстким штампом і затвердінням резисту за підвищеної температури; 3) наноімпринт з УФ підсвічуванням (затвердіння резисту за кімнатної температури під впливом УФ).

Контрастна літографія із мікропроміжком і пружним штампом. Пружний штамп виготовляють з полідиметилсилоксану (ПДМС), для якого створюють оригінал шаблона (здебільшого із кремнію) методом електронної літографії із подальшим плазмовим витравленням. На такий шаблон наноситься рідка сполука, яка полімеризується в каучукоподібний матеріал, і таким чином отриманий штамп точно витримує форму оригіналу шаблона. Виготовлення пружного штампа є витратним процесом, але наступне виготовлення рельєфу на матеріалі — більш дешевий процес.

За допомогою штампа можна наносити малюнки на тонкі золоті плівки на кремнії. Це так званий мікро- або **наноконтрастний друк**. Штамп заливається розчином, який містить органічні молекули *тіолу*. Потім штамп міцно притискують до тонкої плівки, яка була нанесена на скляну, кремнієву чи полімерну пластину. Тіол має гарну адгезію із золотом і тому створює щільний малюнок на золоті, який є негативом малюнка на штампі. Так можна виготовляти малюнки з деталями до 80 нм.

Якщо нам потрібно виготовити малюнок з точністю до 10 нм, можна використати інший метод. Штамп розміщують на твердій поверхні, а рідкий полімер за допомогою капілярного ефекту затікає у проміжок між твердою поверхнею і штампом. Потім полімер опромінюється і полімеризується, при цьому створюється малюнок на твердій поверхні.

У зв'язку з тим, що більшість наноелектронних систем є багатошаровими, то описані вище методики, де використовують пружний штамп, не придатні для виготовлення таких систем. Тому в цих випадках використовується **жорсткий штамп**.

Процес отримання малюнка нанорозмірів з використанням жорсткого штампа зображено на рис. 7.5.

Жорсткий штамп виготовляють із кремнію чи діоксиду кремнію для повної сумісності з кремнієвою технологією за допомогою електронної літографії і плазмового витравлення, яке буде описано в наступних розділах посібника. Резист у даному випадку виготовляється з поліметилметакрилату (ПММК), який має такі важливі властивості: 1) малий коефіцієнт термічного розширення; 2) малий коефіцієнт стиснення.

Під час вдавлення штампа (рис. 7.5, *а*) підкладку з резистом нагрівають до температури 140–180 °С для полімеризації резисту. Товщина резисту повинна бути більшою, ніж виступи на штампі.

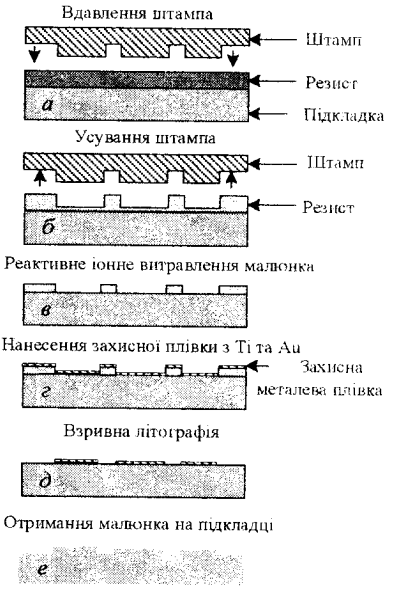


Рис. 7.5. Технологія наноімпринту із жорстким штампом для термічного задублення резисту

Як правило, товщина резисту становить 50–200 нм. Це суттєво збільшує час роботи штампа. Нерівності не повинні перебільшувати 3–5 нм. Після проведення реактивного витравлення залишку резисту на поверхні пластини формується негативний малюнок шаблона з резисту (рис. 7.5, *в*). На поверхню цього малюнка наносять тонкі шари титану (5 нм) і золота (15 нм) (рис. 7.5, *г*), які на подальших технологічних операціях працюють як тверда маска. Потім за допомогою спеціального протравлювача знімають залишки ПММК (так звана зривна літографія) і формують позитивний малюнок із твердої маски на поверхні пластини (рис. 7.5, *д*). На останньому етапі літографічного процесу проводять плазмове витравлення підкладки, що приводить до формування остаточного позитивного нанорозмірного малюнка на кремнії (рис. 7.5, *е*).

У цьому процесі є один дуже складний крок, який може призвести до деяких небажаних моментів під час формування малюнка — це нагрівання резисту разом із штампом.

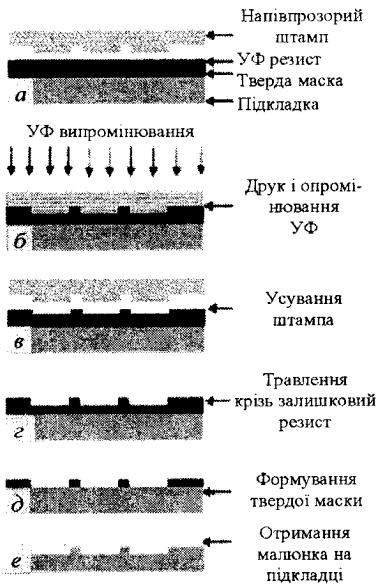


Рис. 7.6. Технологія наноімпринту із жорстким штампом для УФ задублення резисту

Для того щоб позбавитися цього процесу, було запропоновано замість резисту із ПММК використати резист, який полімеризується під час впливу УФ (як у звичайній фотолітографії). Такий метод був названий *наноімпринтом з УФ підсвічуванням*. У цьому методі шаблон виготовляють із кварцу, який прозорий до УФ (рис. 7.6, *а*), а резист наноситься на твердий масочний матеріал, який працює як маска на останньому етапі виготовлення малюнка на підкладці (рис. 7.6, *д*).

За допомогою останнього процесу науковим фотонним центром Кіста (Швеція) було виготовлено нанорезонатори, сумісні із кремнієвою технологією та різного типу наносенсорні системи. Великою перевагою наноімпринту є те, що розміри малюнка не залежать від довжини хвилі світла, а визначаються винятково геометричними розмірами штампа. Недоліком наноімпринту на даний час є складність виготовлення багатошарових нанорозмірних систем.

7.1.5. Маніпуляція з атомами

Використовуючи скануючий тунельний мікроскоп (СТМ), можна пересувати по поверхні матеріалу атоми і молекули, створюючи малюнок. Крім того, за допомогою вістря зонда СТМ можна створювати заглиблення в резисті, як це відбувається у фонографі, які на наступному етапі технології можуть бути як місця осадження матеріалу.

Для деяких специфічних завдань використовують метод «змоченого пера» для отримання нанорозмірного малюнка на тонкому шарі золота. Якщо вістря зонда СТМ вкрити тонкою плівкою молекул тіолу, який не розчиняється у воді, але добре взаємодіє з по-

верхнею золота, а між вістрям зонда СТМ і поверхнею золота створити краплю води, то тіол буде мігрувати з вістря зонда на поверхню золота. Таким чином можна «писати» молекулами тіолу на золоті, створюючи необхідний нанорозмірний малюнок.

7.2. Методи отримання тонких і супертонких плівкових напівпровідникових та діелектричних матеріалів

7.2.1. Епітаксія із парогазової суміші

Епітаксія (від гр. *упорядковане зростання*) — це процес вирощування тонких монокристалічних шарів на монокристалічних підкладках. Ріст монокристалічного шару при цьому відбувається *за температури, нижчої ніж температура плавлення* даного кристалічного матеріалу. Осадження напівпровідникового матеріалу на підкладці того ж самого матеріалу називається *гомоепітаксією*, тоді як осадження на монокристалічній підкладці з іншого матеріалу — *гетероепітаксією*.

Найпоширеніший метод епітаксії — *осадження матеріалу з парогазової суміші* або епітаксія з газової фази (*Chemical Vapour Deposition — CVD*).

Як правило, осадження матеріалу проводиться в реакторі, що виготовлений з кварцу. Підкладки розміщують на п'єдесталі у нагрівальній області, де температуру підтримують у діапазоні 90–1100 °С у випадку осадження кремнієвих плівок.

Схематично конструкція горизонтального реактора показана на рис. 7.7.

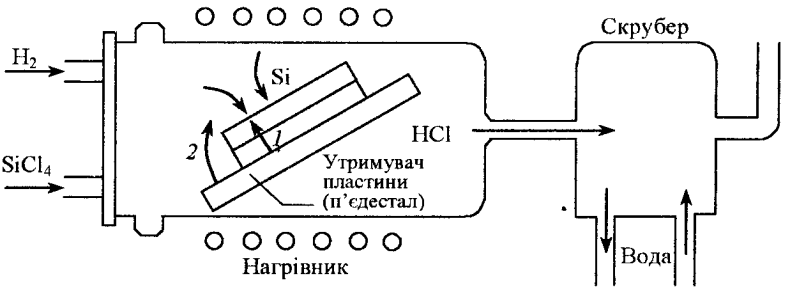


Рис.7.7. Схема горизонтального реактора для осадження кремнієвої плівки із газової суміші

Для епітаксіального нарощування кремнію як основний газ використовують такі кремнійвмісні реагенти, як тетрахлорид кремнію ($SiCl_4$), трихлорсилан ($SiHCl_3$), дихлорсилан (SiH_2Cl_2), силан (SiH_4).

Як газ-носій використовують водень або суміш водню з азотом ($H_2 + N_2$).

Хімічна реакція, яка має місце при взаємодії силану з воднем, описується хімічним рівнянням, з якого видно, що кремній осаджується у вигляді твердої сполуки, а хлорид водню виходить з місця реакції в газоподібному стані:

$$SiCl_4 + 2H_2 \leftrightarrow Si\downarrow + 4HCl\uparrow. \qquad (7.1)$$

Для того щоб хлорид водню не виходив в атмосферу (це дуже шкідливий газ для людини), його розчиняють у воді за допомогою пристрою, який називається *скрубер*.

Хімічний процес, що описується рівнянням (7.1), є зворотним і може йти із підтравлюванням кремнію при температурах, нижчих ніж 800 °С і вищих за 1200 °С.

Для легування матеріалу в процесі росту додають гази, які мають легуючу домішку, наприклад арсин AsH_3. У зв'язку з тим, що температури осадження є високими, може спостерігатися такий паразитний ефект, як автолегування плівки, тобто дифузія неконтрольованої домішки з підкладки у плівку (процес *1* на рис. 7.7) або з п'єдесталу у плівку крізь газову фазу (процес *2* на рис. 7.7).

Оскільки на кристалічній підкладці йде впорядковане зростання матеріалу, то наявність кристалічних дефектів на поверхні підкладки призводить до врощування цих дефектів у плівку та утворення пор. Тому при епітаксії висувають високі вимоги до якості поверхні підкладки.

Як правило, метод епітаксії із парогазової суміші використовують для осадження плівок товщиною від 1 до 10 мкм зі швидкістю осадження 0,2–3,0 мкм/хв. Однак ретельний добір параметрів реактора, зниження тиску і температури приводить до можливості осадження шарів товщиною порядку 50 нм.

Одним із досконалих різновидів методу, коли потрібно створювати плівки товщиною від одиниць до сотень ангстрем, є ***метод ультрависоковакуумної парогазової епітаксії (UHV/CVD)***. У цьому випадку пластини поміщають у камеру наднизького тиску ($< 10^{-9}$ Торр), а реакція осадження і введення легуючої домішки прово-

диться за тиску 10^{-3} Торр, температура підкладки становить 500 °С. Використовують газ-реагент — силан (SiH_4), а газ-носій — гелій (He). Схему камери, де проходить реакція одержання супертонких плівок кремнію і сплавів кремнію з германієм, наведено на рис. 7.8.

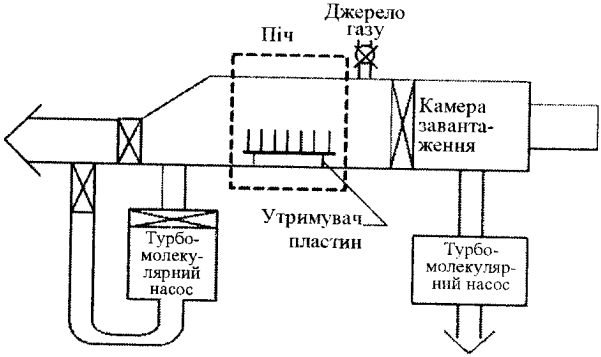


Рис. 7.8. Схема камери наднизького тиску для осадження супертонких кремнієвих плівок із газової суміші

Швидкість нарощування плівки кремнію в цьому випадку досягала порядку 1–10 Å/хв. За одне завантаження у камеру поміщають від 10 до 30 пластин. За допомогою такої технології виготовляють гетероструктури SiGe на Si з перехідним шаром порядку 20 Å.

7.2.2. Молекулярно-променева епітаксія

Для нарощування дуже тонких (моноатомних) шарів різних матеріалів сьогодні широко застосовують метод молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) (*Molecular Beam Epitaxy — MBE*). У методі використовують конденсацію молекулярних пучків у надвисокому вакуумі. Зміст процесу полягає у випаровуванні якого-небудь матеріалу або декількох матеріалів в умовах вакууму, коли ці речовини з високою швидкістю переносяться на підкладку, що нагрівається (рис. 7.9). Процес відбувається у вакуумі $10^{-9} - 10^{-11}$ Торр за температури підкладки від 400 до 800 °С.

Для випаровування кремнію використовують нагрівання твердого матеріалу за допомогою електронного пучка. Постійна інтенсивність потоку атомів забезпечується суворим контролем температури випаровування.

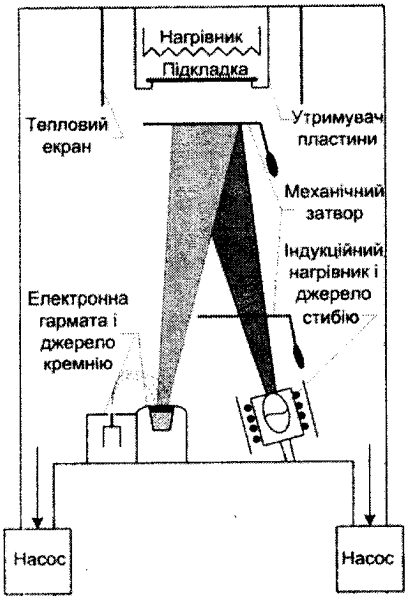


Рис. 7.9. Схема обладнання для МПЕ

Легування матеріалу забезпечується випаровуванням атомів із розплавленого матеріалу, який знаходиться у тиглі, що нагрівається до необхідної температури резистивним нагрівником.

Зупинка процесу осадження атомів у першому випадку проводиться шляхом вимкнення електронного пучка, а у другому — перекриттям потоку атомів механічним затвором.

Метод широко використовується для виготовлення тонких плівок і суперграток із матеріалів — GaAs, AlGaAs, InSb, тобто складові яких мають високий тиск пари. Такі плівки і супергратки використовуються для виготовлення світловипромінювальних приладів, сонячних елементів і дискретних СВЧ приладів.

Переваги:

1) низька температура процесу, що приводить до низького ступеня автолегування;

2) висока контрольованість хімічного складу матеріалу;

3) мала інерційність процесу, в результаті чого можна змінювати параметри шарів на рівні моноатомного шару.

Недоліки:

1) дорожнеча устаткування;

2) мала продуктивність.

Одна з проблем методу — необхідна висока структурна якість монокристалічної підкладки у зв'язку з тим, що дефекти підкладки призводять до розвитку дефектної структури плівки.

7.2.3. Осадження атомних шарів

Осадження атомних шарів (ОАШ) (*Atomic Layer Deposition — ALD*) є різновидом методу осадження матеріалу із парогазової фази, ОПГФ. Відмінність методу ОАШ від методу ОПГФ полягає в

тому, що в ОАШ методі: 1) реакція утворення плівки поділяється на дві послідовні реакції, і матеріал затравки витримується окремо від реакції; 2) вирощування плівки самообмежене і базується на поверхневих реакціях. Метод ОАШ дозволяє вирощувати плівки з точністю до одного атомного шару.

Активні гази-прекурсори вводяться імпульсно крізь високошвидкісні затвори (рис. 7.10, *а*), і після кожного введення відбувається очищення камери (рис. 7.10, *б*).

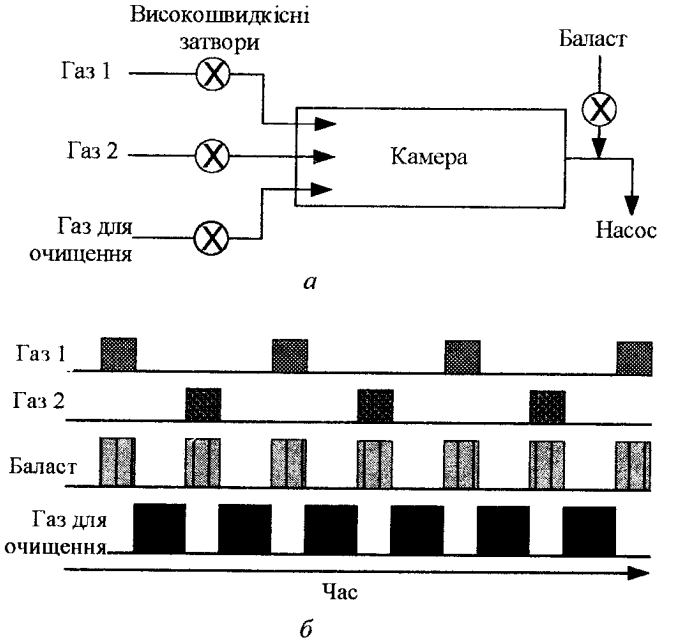


Рис. 7.10. Схематичне зображення:
а — системи для осадження атомних шарів;
б — розподілу потоків газу в часі

Щоб реакція проходила повністю, потрібно, щоб камера очищалася швидко, а поверхня підкладки повністю була покрита матеріалом-прекурсором. Спочатку перший газ-прекурсор інжектується в камеру, і на поверхні пластини створюється моношар хімічної сполуки, яка є частиною необхідного матеріалу. Потім другий газ-прекурсор інжектується в камеру, і на поверхні проходить реакція

із створення моношару необхідного матеріалу. Таким чином, мають місце два фундаментальних процеси: 1) процес насиченої хемосорбції; 2) процес послідовних хімічних реакцій на поверхні підкладки.

Цей метод має вдале застосування для виготовлення тонких діелектричних шарів із високою діелектричною проникністю. Рис. 7.11 ілюструє процес осадження тонкої плівки діоксиду цирконію.

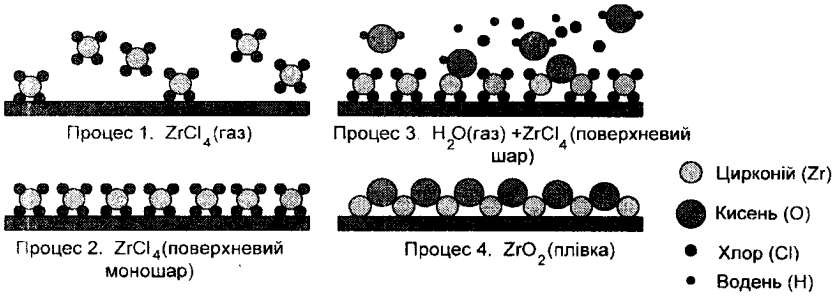


Рис. 7.11. Осадження атомарного шару ZrO_2

Етапи осадження наведемо в такому порядку.

1. Чотирихлористий цирконій у вигляді газу вводиться до камери, де проходить реакція.

2. Газ формує адсорбований моношар на поверхні підкладки. Не показано, що після адсорбції камера очищується інертним газом для проведення наступного етапу процесу.

3. Водяна пара вводиться до камери.

4. Водяна пара взаємодіє з чотирихлористим цирконієм з утворенням діоксиду цирконію:

$$ZrCl_4 + 2H_2O_{(пара)} = ZrO_2 + 4HCl\uparrow_{(газ)}.$$

У зв'язку з тим, що на поверхні підкладки існує тільки один моношар чотирихлористого цирконію, то формується тільки один моношар діоксиду цирконію. Тобто реакція самообмежена.

Реакції осадження атомного шару, як правило, проходять у температурному діапазоні від 200 до 400 °С. Якщо температура осадження дуже висока, хімічний зв'язок не може бути отриманий і зменшується швидкість осадження. Якщо температура осадження дуже мала, то швидкість термічно активованої хемосорбції і реакції

осадження плівки зменшується. Тобто з підвищенням температури осадження швидкість процесу формування плівки спочатку збільшується, доходить до максимуму, а потім зменшується.

Схематично вікно проходження стабільного процесу ОАШ зображено на рис. 7.12. Треба відмітити, що температурне вікно проходження реакції осадження з максимальною швидкістю значно ширше, ніж у процесі осадження із парогазової фази, тобто процес осадження атомарного шару значно менш температурочутливий, ніж метод ОПГФ.

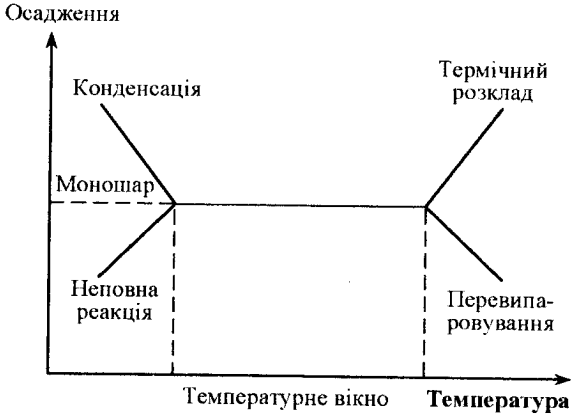


Рис. 7.12. Формування температурного вікна, придатного для проходження реакції осадження атомарного шару

7.3. Плазмові технології в сучасній електроніці

За останні десять років плазмові процеси стали ключовими промисловими технологіями, що визначають рівень розвитку і виробництва напівпровідникових приладів.

Газоподібна плазма використовується для напилення тонких плівок (плазмово-прискорене осадження із парогазової суміші), травлення тонких плівок («сухе» травлення), зняття резисту, модифікації поверхні і як джерело іонів в іонній імплантації або в молекулярно-променевій епітаксії.

Позитивні властивості плазмових технологій, які зумовили необхідність їх використання в мікроелектроніці, а зараз і в наноелектроніці, такі:

1) можливість точної передачі зображення з маски в нижчерозташований шар;

2) мінімізація екологічно шкідливих речовин, які виділяються у великих об'ємах при хімічному травленні напівпровідників і металів;

3) низькі температури проведення хімічних реакцій;

4) легкий контроль процесу;

5) висока чистота процесу внаслідок його проведення у вакуумі.

У цій частині розглядатимемо два плазмових процеси: плазмове (сухе) травлення і плазмово-стимульоване осадження плівок із газової фази (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition — PECVD*).

7.3.1. Головні поняття про процеси в плазмі

Плазму іноді називають четвертим станом матерії після рідкого, твердого і газоподібного. *Плазма* — це іонізований газ, що може бути утворений шляхом прикладання електричного поля до резервуару, наповненого газом. Електричне поле викликає іонізацію газу і відповідно протікання крізь нього електричного струму.

Плазма складається *з електронів, іонів і різних нейтральних частинок*. При макроскопічному розгляді плазма електронейтральна, але на мікроскопічному рівні може мати місце локальний дисбаланс заряду.

Існує багато типів плазми, які відрізняються переважно концентрацією електронів n_e і середньою енергією електронів kT_e. Наприклад, **розряд високого тиску** характеризується концентрацією електронів $n_e \approx 10^{16}$ см$^{-3}$ та $kT_e \approx 0{,}5$ еВ, тоді як весь космічний простір заповнений плазмою з $n_e \approx 10$ см$^{-3}$ і $kT_e \approx 25$ еВ.

Плазма, що використовується в мікро- і наноелектроніці, належить до розряду **плазми низького тиску**, яка збуджується електричним полем високої частоти.

Ця плазма характеризується тиском у діапазоні від 10^{-4} до 10 Торр, концентрацією електронів $n_e \approx 10^8$–10^{12} см$^{-3}$ та енергією $kT_e \approx 1$–10 еВ. Така плазма є нерівноважною, тому що температура електронів T_e значно більша за температуру іонів T_i або температуру газу T_g. Як правило, $T_e/T_i > 10$, тоді як $T_g < 500$ К. Плазма низького тиску є слабоіонізованою, тобто $n_e/n_{\text{нейтр.част}} \approx 10^{-4} - 10^{-6}$.

Таким чином, радикали і молекули здебільшого відповідальні за реакції травлення або осадження внаслідок їх високої концентрації порівняно з іонами.

7.3.2. Розряд у газі при постійній напрузі. Тліючий розряд

Для виникнення тліючого розряду між електродами, розміщеними у вакуумному просторі ($\sim 10^{-2}$ Торр), створюється різниця потенціалів у сотні вольт (рис. 7.13).

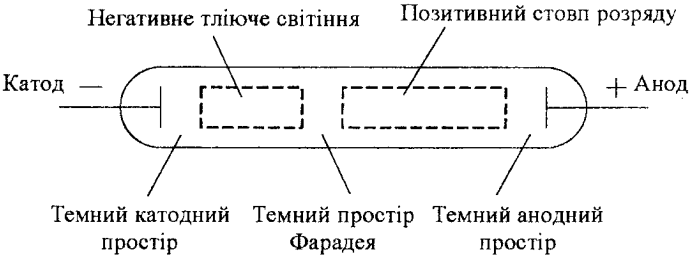


Рис. 7.13. Схема розподілу світіння у тліючому розряді

Позитивні іони при зіткненні з катодом збуджують емісію вторинних електронів, які, швидко прискорюючись, залишають катод. Поруч із катодом виникає об'ємний заряд менш рухливих іонів, утворюючи зону темного катодного простору.

Темний катодний простір, збіднений рухливими електронами, має низьку провідність і на нього припадає максимальний спад напруги. Коли вторинні електрони прискорюються до досить високих енергій, починається іонізація та утворюється область *негативного* тліючого розряду.

Довжина області просторового заряду (тобто негативного тліючого розряду) відповідає довжині, на якій відбувається розсіювання енергії електронів у результаті *непружних* зіткнень.

Після виходу із цієї зони електрони мають занадто низьку енергію для забезпечення іонізації іонів, що приводить до виникнення наступної темної зони — *темного простору Фарадея*. За цим простором спостерігається область світіння, в якій концентрації електронів та іонів однакові.

Якщо тиск у камері зменшити до 10^{-3} Торр, то середня довжина вільного пробігу буде перевищувати розміри розрядної камери, ймовірність іонізуючих зіткнень буде недостатньою для підтримки світіння, і розряд гасне.

Тліючий розряд має *три загальні для газових розрядів* характерні ознаки.

1. У зв'язку з тим, що електрони мають значно більшу рухливість, ніж іони, *позитивний просторовий заряд* виникає біля негативного електрода. У загальному випадку різна рухливість електронів і іонів приводить до утворення *іонних оболонок* на кожній поверхні, що введена в плазму.

2. У зв'язку з тим, що іонна оболонка є ізолятором, найбільший спад напруги відбувається на іонних оболонках.

3. Середня енергія електронів підвищується під час зменшення тиску в камері.

7.3.3. Плазмовий розряд при змінній напрузі

Якщо до електродів прикласти змінне електричне поле низької частоти, то кожний електрод поперемінно виступає у ролі катода.

При підвищенні частоти (високочастотний (ВЧ) розряд) виникає ситуація, коли іони, створені в результаті електричного пробою, не встигають реагувати на зміну поля і не виходять з міжелектродного простору. Подальше зростання частоти приводить до того, що більшість електронів не встигає дійти до позитивного електрода, і вони коливаються в міжелектродному просторі, іонізуючи газ.

Переваги використання ВЧ розряду:

1. У процесі осциляцій електрони отримують енергію, достатню для іонізації газу, і розряд підтримується незалежно від виходу вторинних електронів зі стінок камери або електродів.

2. На високій частоті підвищується ймовірність іонізуючих зіткнень, що дозволить знижувати тиск нижче 10^{-3} Торр .

3. Поверхня електрода в області розряду може бути вкрита діелектричним шаром, тому такі системи можуть бути використані для тиску діелектриків.

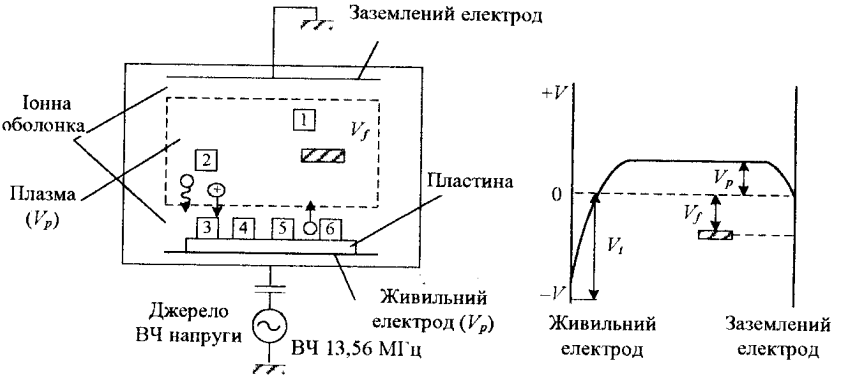
Розподіл потенціалів у системі наведено на рис. 7.14, *б*. У першому наближенні коливання електричного потенціалу іонних оболонок визначають їх ємнісні характеристики, тобто ємність визначається товщиною і площею іонної оболонки.

Тому відношення площі електрода, на який подається ВЧ напруга ($S_{ВЧ}$), до площі всіх заземлених поверхонь ($S_з$), що контактують із плазмою, визначає розподіл прикладеної напруги за іонними оболонками.

Потенціал $V_p - V_t$ зростає зі зменшенням $R = S_{ВЧ}/S_з$. Тобто для ефективного *травлення*, де потрібне велике $V_p - V_t$, забезпечують мале R, і зразок поміщають на ВЧ електрод. У цьому разі $R \sim 0{,}05$; $V_p - V_t \approx 1000$ В, а $V_p < 100$ В.

Фізичні і хімічні процеси у ВЧ газовому розряді

При плазмовому травленні, а також плазмово-прискореному осадженні з газової фази мають місце шість основних процесів (рис. 7.14, *а*).



а *б*

Рис. 7.14. Схематичне зображення:
а — фізико-хімічних процесів, які мають місце під час реактивного травлення у ВЧ реакторі;
б — розподілу потенціалу у ВЧ реакторі діодного типу

1. *Генерація реакційно-здатних частинок (іонів)*, тому що багато газів, які використовуються для травлення або осадження плівок при низькій температурі, не є реакційно-здатними, доки вони не будуть дисоційовані.

При цьому може відбуватися *проста ударна іонізація*, де гарячий електрон переводить атом у іонізований стан, наприклад:

$$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e\,.$$

Крім того, може відбуватися *дисоціативна іонізація*, за якої проходять одночасно хімічна реакція та іонізація, наприклад:

$$CF_4 + e^- \rightarrow CF_3^+ + F + 2e\,.$$

2. *Дифузія і транспорт* утворених частинок (іонів) до поверхні пластини, що розташовується на ВЧ електроді.

3. *Адсорбція частинок* (іонів) на поверхневих станах:

$$CF_3^+(\text{газ}) \rightarrow CF_3^+(\text{адс}).$$

Адсорбція прискорюється за допомогою іонного бомбардування, оскільки енергії іонів, меншої за 10 еВ, достатньо для розриву поверхневих зв'язків і створення станів для адсорбції атомів і молекул.

4. *Поверхнева дифузія і дисоціація*

$$CF_3^+(\text{адс}) \rightarrow CF_2^+(\text{адс}) + F(\text{адс}).$$

5. *Реакція адсорбованої частинки з поверхневим атомом*

$$Si + 4F(\text{адс}) \rightarrow SiF_4(\text{адс}).$$

6. *Реакція десорбції*

$$SiF(\text{адс}) \rightarrow SiF_4 \uparrow (\text{газ}).$$

Поверхневі реакції також прискорюються при бомбардуванні іонами. Іонне бомбардування грає особливо важливу роль при анізотропному травленні. При іонному бомбардуванні (фізичний процес, що має місце у той час, коли проходить хімічна реакція нейтральних частинок з атомами поверхні матеріалу) відбувається прискорення взаємодій кожного атома. В зв'язку з тим, що іони бомбардують матеріал вертикально до поверхні, дно лунки буде протравлюватися швидше, ніж бокові поверхні порівняно зі звичайним хімічним травленням.

7.3.4. Методи плазмового травлення

Методи сухого плазмового травлення можуть бути поділені на дві групи:

1. *Іонно-променеве та іонно-плазмове травлення*, коли травлення відбувається виключно за механізмом фізичного іонного травлення.

2. *Реактивні методи*, що містять у собі плазмове травлення, реактивне іонно-променеве травлення і реактивне іонно-плазмове травлення, коли в процесі травлення поєднано хімічну реакцію з іонним бомбардуванням.

Таким чином, при іонно-плазмовому та іонно-променевому травленні, як правило, використовується інертний газ (наприклад Ar).

Іонно-плазмове травлення здійснюється у ВЧ реакторі діодного типу. Оскільки спад напруги у ВЧ електрода може бути досить великим за рахунок малого опору, то відбувається пряме бомбардування іонами Ar^+ поверхні матеріалу.

Тиск газу становить $10^{-3} - 10^{-2}$ Торр. Реактор для такого процесу схематично наведено на рис. 7.14, *а*.

У методі **іонно-променевого травлення** джерелом іонів є розряд постійного струму, обмеженого магнітним полем. Причому область розряду відокремлюється від підкладки, що обробляється, системою сіток (електродів), які витягують позитивно заряджені іони з плазми і затримують електрони (рис. 7.15).

Такі системи не одержали широкого використання в технології через незадовільну селективність, тобто травлення різних матеріалів проходить однаково швидко.

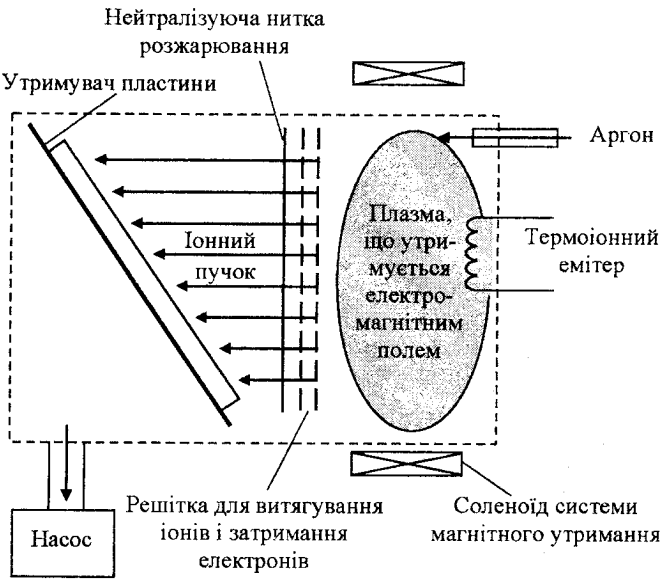


Рис. 7.15. Схема реактора для іонно-променевого травлення

Плазмове травлення. Для травлення кремнію застосовують молекулярні гази, що містять атоми галогенів. Вони використовуються тому, що в результаті реакції атомів галогену з кремнієм утворюються легкі сполуки за досить низьких температур.

Для травлення використовуються реактори діодного типу, де пластини поміщають на утримувач, розташований між ВЧ і заземленим електродом (рис. 7.16).

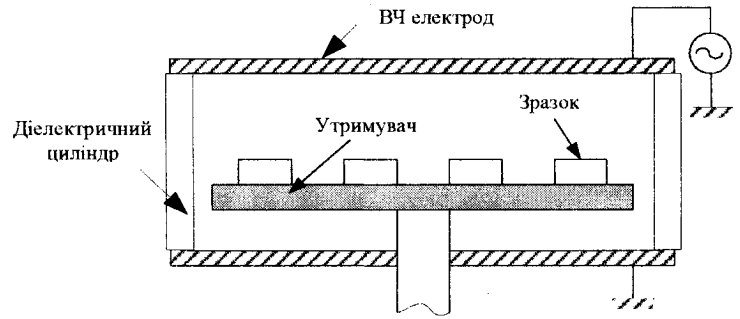


Рис. 7.16. Схема реактора для плазмового травлення

Особливості реактора:

1) електроди майже симетричні ($R \approx 1$), тобто між плазмою і зразком незначний спад напруги (однак він може досягти ~100 В);

2) використовується високий тиск газу (10^{-1}–10 Торр).

Реактивне іонне травлення. Травлення проходить у ВЧ реакторі діодного типу з використанням газів галогенів, де $R << 1$.

1) Підкладки, що обробляються, розташовано на ВЧ електроді.

2) Використовують відносно низький робочий тиск у реакторі (10^{-3}–10^{-1} Торр).

7.3.5. Плазмово-прискорене осадження з газової фази (PECVD)

Технологія плазмово-прискореного осадження з газової фази часто використовується для отримання тонких шарів діелектриків, напівпровідників і металів при низьких температурах. Як і у випадку травлення, іонне бомбардування зростаючої поверхні плівки значно впливає на утворення хімічних зв'язків, кінетику росту плівки, її хімічний склад і фізичну структуру плівки. При цьому властивості матеріалу відрізняються від властивостей плівок, отриманих як суто хімічним осадженням, так і фізичним розпиленням.

Для окиснення кремнію, як правило, використовують такі гази, як оксид нітрогену (N_2O) і силан (SiH_4), а формування оксиду кремнію відбувається за реакцією:

$$3SiH_4 + 6N_2O \rightarrow 3SiO_2 \downarrow + 6NH_3 \uparrow .$$

Переваги одержаних плівок:

1) низькі температури одержання плівок (180 – 350 °С);
2) висока адгезія;
3) якісне покриття поверхні, особливо з рельєфом;
4) висока швидкість осадження плівок.

7.4. Іонна імплантація і методи відпалу дефектів імплантації

Іонна імплантація — процес уведення в матеріал іонізованих атомів і молекул з енергією, яка достатня для їх локалізації у приповерхневому шарі матеріалу. В мікро- і наноелектроніці найбільш поширеною є іонна імплантація як *іонне легування* напівпровідникових матеріалів. Крім того, іонна імплантація використовується для *іонного синтезу* таких матеріалів, як кремній-германієві сплави, для синтезу внутрішніх діелектричних шарів у системах кремній на ізоляторі (КНІ), для синтезу кремнієвих і германієвих нанокристалів у діоксиді кремнію і т. ін.

Для іонного легування використовуються спеціальні прискорювачі іонів, які дозволяють прискорити іони домішок, наприклад, іони бору (B^+), фосфору (P^+), арсену (As^+) та фтористого бору (BF_2^+) до енергій від 3 до 500 кеВ і зі струмом частинок від 10^{-8} до 10^{-2} А.

Порівняно з іншими технологіями введення домішок, наприклад, дифузія або хімічне осадження, іонна імплантація має такі переваги:

1) дозволяє контрольовано вводити легуючі домішки у широкому діапазоні концентрацій (від 10^{14} до 10^{21} іонів/см^3);
2) має високу локальність;
3) є чистим і сухим процесом, тому що домішки вводять у вакуумі.

7.4.1. Обладнання і головні параметри іонної імплантації

Іонний прискорювач або імплантер має такі принципові частини (рис. 7.17):

1) іонне джерело;
2) магнітний або інший аналізатор маси іонів (мас-сепаратор);

3) систему прискорювання іонів;
4) систему сканування іонного пучка;
5) камеру мішені з системою зміщення мішені.

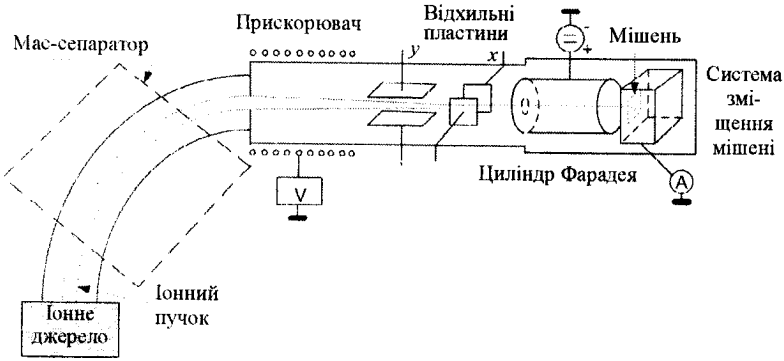


Рис. 7.17. Схема імплантера

Головними параметрами іонної імплантації є енергія іонів, що імплантуються, і доза імплантації.

Доза імплантації D розраховується із виразу:

$$D = \frac{Q}{mqS},$$

де q — одиничний заряд; m — кратність іонізації атома; S — площа мішені; Q — заряд, що надійшов до мішені за час імплантації, $Q = \int_0^{t_1} Idt$; I — струм імплантації; t_1 — час імплантації.

Як правило, для розрахунку заряду використовують такі одиниці, як мкКл/см^2 та іон/см^2.

Проблеми, пов'язані з використанням іонної імплантації, полягають у такому:

1) неконтрольований потік нейтральних частинок, який можна звести до мінімуму утриманням високого вакууму та зміщенням зарядженого пучка у бік від геометричної осі обладнання і розміщенням діафрагм на шляху зарядженого пучка;

2) вторинна електронна емісія, яка має місце під час бомбардування мішені іонами.

Поглинання електронів, що емітуються з мішені в стінки камери, може привести до похибок при вимірюванні дози. Тому мішень розміщується у *циліндрі Фарадея*, яка має вигляд циліндра з апертурою на вході. До циліндра прикладається позитивна напруга відносно потенціалу мішені для того, щоб збирати вторинні електрони і враховувати цей потік при визначенні дози.

Крім того, при використанні іонної імплантації існує велика *фізична* проблема — виникнення дефектів під час іонної імплантації, що приводить до необхідності проведення відпалу імплантованого матеріалу.

7.4.2. Розподіл іонів у матеріалі

З'ясуємо, як розподіляються іони у матеріалі під час іонної імплантації. Коли іони падають на поверхню твердого тіла, вони взаємодіють з атомами та електронами мішені, що приводить до відхилення їх руху від прямолінійного (рис. 7.18).

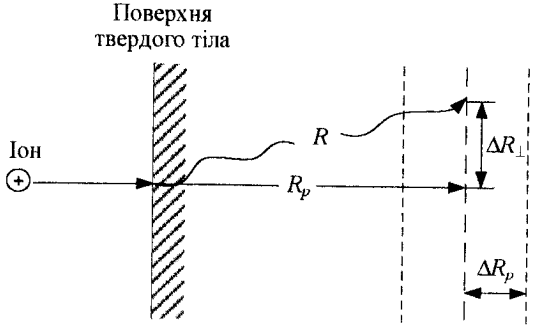


Рис. 7.18. Схематичне зображення пробігу іона у твердому тілі

Повна траєкторія руху іона називається *довжиною пробігу*, R. Відстань, яку проходить іон до зупинки у напрямку, перпендикулярному до поверхні мішені, називається *проеційованою довжиною пробігу* іона, R_p. Кількість зіткнень, яких зазнає іон до своєї зупинки, статистично різна, тому існує визначений *розкид проеційованого пробігу іона*, ΔR_p. Крім того, існує визначена флуктуація або розкид кінцевого положення іонів відносно напрямку початкового руху іона, $\Delta R_\perp$.

У найпростішому випадку розподіл проникших іонів з глибиною мішені x описується симетричною функцією розподілу Гаусса:

$$N(x) = N(R_p)\exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right],$$

де ΔR_p — середньоквадратичний відхил розподілу; $N(R_p)$ — максимальна концентрація іонів на глибині R_p.

Оскільки доза імплантації дорівнює $D = \int_0^\infty N(x)dx$, то максимальна концентрація іонів на глибині R_p набуває вигляду

$$N(R_p) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}.$$

Показано, що такий розподіл іонів спостерігається в *аморфних або мікрокристалічних* матеріалах для невеликих значень енергії, що використовуються (до 60–80 кеВ).

Для більш точного визначення розподілу імплантованих іонів у твердому тілі, особливо для великих енергій імплантації (більших за 100 кеВ), необхідно взяти до уваги асиметричність розподілу. Для цього випадку використовують розподіл Пірсона, для побудови якого необхідно знати чотири параметри: R_p, ΔR_p, несиметричність розподілу, γ, і згасання, β. Ці параметри розраховують із таких виразів:

$$R_p = \int_{+\infty}^{-\infty} xh(x)dx;$$

$$\Delta R_p = \int_{+\infty}^{-\infty} (x-R_p)^2 h(x)dx;$$

$$\gamma = \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{(x-R_p)^3}{\Delta R_p^3} h(x)dx;\ \beta = \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{(x-R_p)^4}{\Delta R_p^4} h(x)dx,$$

де h — деяка нормована функція розподілу $\int_{+\infty}^{-\infty} h(x)dx = 1$, яка є розв'язком рівняння типу $\frac{dh(x)}{dx} = \frac{(x'-a)h(x')}{b_2(x')^2 + b_1 x' + b_0}$, $x' = x - R_p$.

Схематично вигляд функцій Гаусса і Пірсона наведено на рис. 7.19.

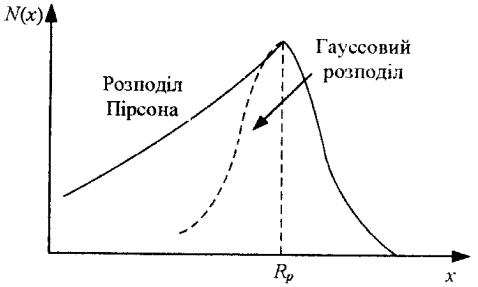


Рис. 7.19. Схематичний розподіл іонів у твердому тілі за Пірсоном і Гауссом

Таким чином, аналітична побудова розподілу іонів у твердому тілі після проведення іонної імплантації досить складна. Для найпростішого випадку треба знати проецийовану довжину пробігу іона і середньоквадратичне відхилення. Ці параметри можна визначити із таблиць і номограм, якщо відомо тип і енергія іона, а також матеріал, що піддається імплантації. Такі таблиці і номограми можна знайти у рекомендованій літературі. Останнім часом широко використовується програмне забезпечення, яке розраховує розподіл імплантованої домішки і дефектів у матеріалі за допомогою методу Монте — Карло. Такий програмний продукт відомий під назвою *TRIM*.

Вищезазначені підходи добре описують розподіл імплантованої домішки в матеріалі, якщо цей матеріал є мікрокристалічним або аморфним. У випадку, коли використовують монокристалічний матеріал, при проходженні іонів у твердому тілі може виникнути таке явище, як *каналювання*.

Каналювання виникає, якщо іон попадає у вільний простір між рядами атомів, що приводить до впливу на нього потенціальних сил відштовхування від атомів і напрямлення його руху вздовж каналу. У цьому випадку розсіювання енергії значно менше, ніж під час зіткнення з атомами ґратки, й іон може пройти значно більшу відстань у глиб матеріалу, доки він не зупиниться. Таким чином, якщо зорієнтувати кристалічний матеріал так, щоб канали атомів

знаходились вздовж руху імплантованих іонів, то проецийована довжина пробігу іона в кристалічному матеріалі буде значно більшою, ніж та, що розрахована для аморфного матеріалу.

Деякий час робилися спроби, щоб використати явище каналювання для введення домішок якнайглибше у кристалічний матеріал, але з'ясувалося, що це явище дуже чутливе до ступеня орієнтації матеріалу, до пучка іонів, і відхилення на 1° приводить до невизначеності профілю легування. В зв'язку з цим у мікроелектроніці спеціально розорієнтують мішень, що імплантують, і пучок іонів або імплантацію у кристалічний матеріал (як правило, напівпровідник) проводять крізь аморфну тонку плівку (як правило, діелектрик). Це приводить до додаткового розсіювання іонів і подавлення явища каналювання.

7.4.3. Формування дефектів у процесі іонної імплантації та їх відпал

Однією із головних проблем іонної імплантації є виникнення значної кількості дефектів під час проходження іонів крізь тверде тіло. Залежно від маси іона, його енергії, дози і температури мішені у матеріалі мішені можуть виникати різні типи дефектів. Розглянемо для прикладу кристалічний кремній як мішень. Здебільшого вважають, що дефекти кристалічної ґратки з'являються в результаті пружних зіткнень бомбардуючого іона з атомами ґратки. Кількість дефектів на одиницю довжини пробігу іона, N_d, можна визначити з виразу:

$$N_d = \frac{1}{E_d}\left(\frac{dE}{dx}\right)_n,$$

де E_d — порогова енергія зміщення атома із вузла ґратки (для кремнію вона дорівнює 20 еВ); $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ — втрата енергії на одиницю довжини пробігу іонів за рахунок ядерних зіткнень.

Таким чином, концентрацію дефектів на одиницю об'єму матеріалу можна визначити як

$$N_d = \frac{D}{E_d}\left(\frac{dE}{dx}\right)_n,$$

де D — доза імплантації.

Розрахунок за методом Монте–Карло та експериментальні результати показують, що максимум розподілу дефектів, як правило, зміщується у бік поверхні матеріалу відносно максимуму розподілу імплантованої домішки. Крім того, *чим менша маса іона порівняно з масою атома мішені, тим більша різниця у розподілі дефектів та імплантованих іонів.*

Зі збільшенням маси іона, що бомбардує, кількість дефектів збільшується, і виникають більш складні дефекти. Так, наприклад, під час імплантації кремнію *іонами бору* (відносна атомна маса 10,8) навіть до доз 10^{16} іонів/см^2 переважно виникають прості точкові дефекти, як-от, дивакансії, комплекси вакансія і бор, міжвузлові атоми кремнію і бору і т. ін. Використання максимально можливої дози імплантації іонів бору не приводить до виникнення повністю аморфізованого шару кремнію. Водночас імплантація іонів фосфору (відносна атомна маса 31) у кристалічний кремній створює такі комплексні дефекти, як тетравакансії і пентавакансії, і вже дози 10^{15} іонів/см^2 достатньо, щоб створити повністю приповерхневий аморфний шар кремнію. Якщо для легування використовувати іони арсену (відносна атомна маса 75) та енергії імплантації 50–100 кеВ, уздовж треку проходження іона виникає аморфізований матеріал, так звана аморфна трубка, а при дозі імплантації 10^{14} іонів/см^2 кремнієвий приповерхневий шар стає повністю *аморфізованим*.

Таким чином, після проведення іонної імплантації кристалічного матеріалу, імплантовані іони (домішки) не завжди займають положення у вузлах кристалічної ґратки матеріалу. Іншими словами, імплантована домішка не завжди «активована» і може працювати як легуюча домішка. Крім того, значна концентрація точкових і більш складних дефектів створює глибокі рівні в забороненій зоні напівпровідника, які захоплюють вільні носії заряду, що приводить до електричної компенсації напівпровідника та його великого електричного опору.

Таким чином, після іонної імплантації необхідно провести відпал імплантованого напівпровідникового матеріалу, що приводить до розпаду дефектів, рекристалізації аморфного шару і вбудовування імплантованої домішки у вузли кристалічної ґратки напівпровідника, тобто до активації імплантованої легуючої домішки.

Дослідження дефектів і активації легуючих домішок у імплантованих напівпровідниках після високотемпературного відпалу показали, що повне вбудовування імплантованої домішки у вузли кристалічної ґратки і відпал «компенсуючих» дефектів для більшості легуючих домішок здійснюється за температури біля 1000 °С протягом 15–30 хв. Причому, у випадку аморфізації приповерхневого шару активація легуючої домішки проходить більш ефективно і при менших температурах, ніж у випадку сильнодефектних кристалічних шарів (рис. 7.20).

Це пов'язано з тим, що при відпалі аморфного шару має місце *твердофазна епітаксіальна перекристалізація* аморфного шару на монокристалічній підкладці.

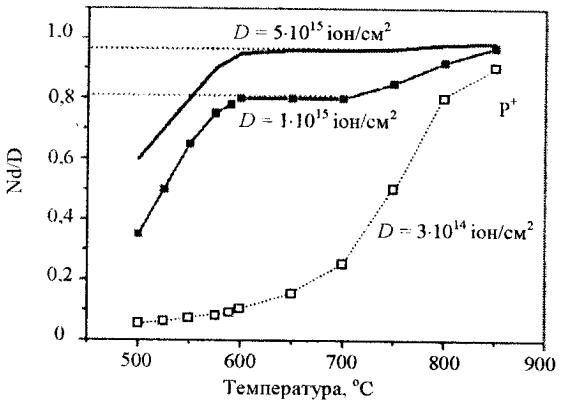


Рис. 7.20. Ступінь активації фосфору у кремній, імплантованого різними дозами

Крім того, використання довготривалого *високотемпературного термічного відпалу* приводить до додаткової дифузії імплантованої домішки у глиб підкладки та розмиття профілю легування у бокових напрямках. У сучасній мікро- і наноелектроніці існує необхідність утворювати неглибокі нанорозмірні імплантовані шари довжиною близько 10–100 нм у малих локальних областях. У цьому випадку довготривалі високотемпературні відпали не придатні. Зниження температури відпалу дозволяє зберегти профіль легування, але приводить до зниження ступеня активації легуючих

домішок. У зв'язку з цим було запропоновано використання імпульсних або короткочасних відпалів імплантованого матеріалу (напівпровідників) за допомогою:

1) імпульсних і неперервних лазерів;

2) некогерентних джерел випромінювання (фотонний відпал);

3) скануючого електронного пучка;

4) плазмової обробки.

Переваги лазерного відпалу полягають у відсутності розмиття профілю розподілу домішки і локальності впливу.

Недоліки: складність його використання для багатошарових тонкоплівкових структур унаслідок інтерференційних явищ і виникнення великих механічних напружень на межах поділу діелектрик-напівпровідник, що приводить до додаткових дефектів у таких структурах. Час обробки триває від 10 нс до одиниць мікросекунд, а густина енергії до 1 Дж/см^2.

У цьому сенсі *короткочасний термічний або фотонний відпал* ксеноновими лампами виявився більш прогресивним тому, що він може використовуватися як для напівпровідників, не вкритих діелектриком, так і для багатошарових напівпровідникових структур з діелектриком. Час обробки триває від 1 до 60 с. Здебільшого використовують густину енергії до 1 Дж/см^2.

Перевага над лазерним відпалом — дешевше обладнання; *недолік* — відсутність локальності.

Принцип плазмового відпалу полягає в обробці імплантованої пластини напівпровідника у ВЧ плазмовому розряді в атмосфері суміші водню і азоту ($H_2 + N_2$) протягом 15–20 хв.

Перевага методу відносно раніше розглянутих полягає у низькій температурі обробки (до 450 °С); *недолік* — неповна активація легуючої домішки (до 70–80 %).

Сьогодні метод лазерного відпалу у вигляді перекристалізації аморфних шарів кремнію на склі використовують для виготовлення твердотільних екранів. Крім того, за методом лазерної перекристалізації полікремнію одержують дешеві системи плівка кремнію на ізоляторі.

Метод швидкого термічного відпалу (*Rapid Thermal Annealing — RTA*) широко застосовується для отримання неглибоких *p-n* переходів, а також для отримання супертонких (до 4–6 нм) високоякісних шарів діоксиду кремнію на кремнії.

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Що таке оптична літографія? Які вона має недоліки?
2. Визначте типи оптичної літографії.
3. Які позитивні якості має електронна літографія порівняно з оптичною?
4. Визначте основні хімічні і фізичні процеси, які мають місце під час дії ВЧ плазмового травлення.
5. Що таке іонна імплантація, і які її головні позитивні ознаки порівняно із дифузією?
6. Які ви знаєте методи альтернативні термічному відпалу дефектів іонної імплантації? Укажіть їх позитивні якості порівняно із термічним відпалом.
7. Охарактеризуйте особливості методу молекулярної епітаксії. Які можливості цього методу та його недоліки?
8. Поясніть принцип методу атомарного пошарового осадження матеріалів.

Розділ 8
КВАНТОВО-РОЗМІРНІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ І ПРИЛАДИ НА ЇХ ОСНОВІ

8.1. Основні поняття. Модель Андерсона

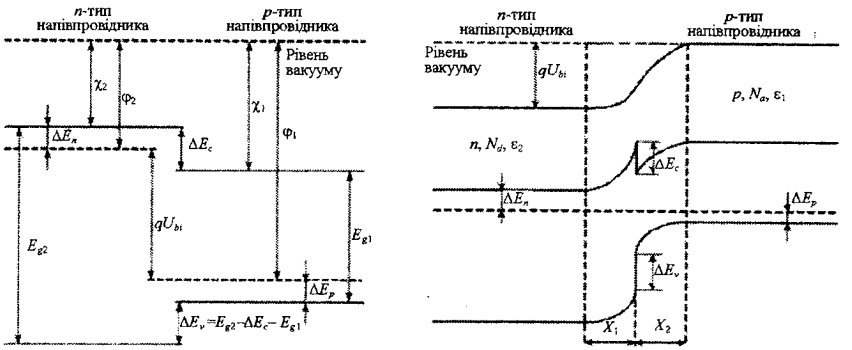
Перехід, утворений між двома напівпровідниками із різною шириною забороненої зони, називається *гетеропереходом*. Якщо напівпровідники мають однаковий тип провідності, то перехід називається *ізотипним*; якщо напівпровідники мають різний тип провідності, то *анізотипним*.

У 1951 р. Шоклі запропонував використовувати різкий гетероперехід як ефективний емітер у біполярному транзисторі. Відтоді такі системи активно теоретично вивчаються, і розвивається технологія для їх реалізації. В основному, для виготовлення гетероструктур використовуються різні технології епітаксії, однак основний поштовх для розвитку квантово-розмірних гетероструктур дав метод молекулярно-променевої епітаксії.

Модель, яка широко використовується для інтерпретації роботи гетеропереходу і побудови його зонної діаграми, була запропонована Андерсоном ще в 1962 р.

Розглянемо зонні діаграми двох розділених у просторі напівпровідників різного типу провідності (рис. 8.1, *а*).

Нехай $\chi_{1,2}$ — електронна спорідненість напівпровідників, тобто енергія, необхідна для перенесення електрона із дна зони провідності у вакуум, а $\varphi_{1,2}$ — різниця енергії рівнів Фермі і вакууму.



а *б*

Рис. 8.1. Схематичне зображення заборонених зон двох напівпровідників різного типу провідності:
а — до з'єднання; *б* — після з'єднання

Коли два напівпровідники з'єднуються, на межі їх поділу утворюється гетероперехід, що приводить до утворення розривів країв зон провідності ΔE_c і валентної зони ΔE_v (рис. 8.1, *б*). Відповідно до моделі Андерсона розрив зони провідності визначається різницею електронної спорідненості в напівпровіднику (1) та напівпровіднику (2):

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2,$$

тоді як розрив валентної зони визначається виразом:

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c,$$

де ΔE_g — різниця значень ширини забороненої зони напівпровідників.

Таким чином, величина «вбудованого» потенціалу U_{bi}, що визначає вигин зон на гетеромежі, набуває вигляду:

$$U_{bi} = E_{g1} - \Delta E_n - \Delta E_p + \Delta E_c = E_{g2} - \Delta E_n - \Delta E_p - \Delta E_v .$$

Коли з'єднують два напівпровідники, рівень Фермі стає загальним. Тому зонна діаграма гетеропереходу буде мати вигляд, наведений на рис. 8.1, *б*.

У наближенні повного збідніння можна визначити, в якому співвідношенні розподіляється U_{bi} між областями *n*- і *p*-типу:

$$u_{bi1} = \frac{\varepsilon_2 N_D}{\varepsilon_2 N_D + \varepsilon_1 N_A} U_{bi} \text{ та } u_{bi2} = \frac{\varepsilon_1 N_A}{\varepsilon_2 N_D + \varepsilon_1 N_A} U_{bi} .$$

Тоді ширина збідненого шару у *p*-напівпровіднику дорівнює:

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 U_{bi1}}{qN_A}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_D}{qN_A(\varepsilon_2 N_D + \varepsilon_1 N_A)} U_{bi}} , \qquad (8.1)$$

а у *n*-напівпровіднику

$$x_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_A}{qN_D(\varepsilon_2 N_D + \varepsilon_1 N_A)} U_{bi}} . \qquad (8.2)$$

Вираз для повної ємності різкої гетероструктури має вигляд:

$$C = \sqrt{\frac{N_D N_A \varepsilon_1 \varepsilon_2}{2(\varepsilon_2 N_D + \varepsilon_1 N_A) U_{bi}}} . \qquad (8.3)$$

Якщо прикладається деяка мала напруга до гетеропереходу $U < U_{bi}$, то у виразах (8.1)–(8.3) U_{bi} треба замінити на $(U_{bi} - U)$.

Отже, знаючи залежність ємності гетероструктури від напруги за точкою перетину прямої у залежності C^{-2} від U, можна визначити U_{bi}, а за нахилом — легування однієї з областей, якщо відомі всі інші параметри.

8.2. Селективно-легований гетероперехід і селективно-легований польовий транзистор

Якщо на поверхню нелегованого вузькозонного напівпровідника нанести шар сильнолегованого широкозонного напівпровідника, то отримаємо розрив зон провідності, який показано на рис. 8.2, *а*.

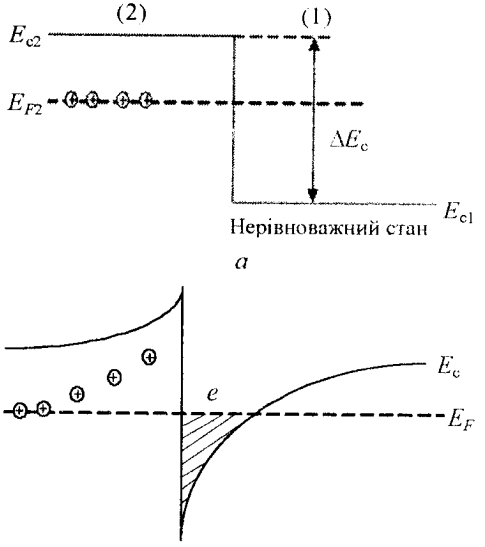


Рис. 8.2. Зони провідності для сильнолегованого (2) і слаболегованого (1) напівпровідників:
а — до з'єднання; *б* — після з'єднання

Оскільки область (2) є сильнолегованою, то рівень Фермі стабілізується на рівні легування. При рівновазі нижче рівня Фермі всі енергетичні рівні будуть зайняті електронами.

Таким чином, при з'єднанні таких напівпровідників і досягненні зарядової рівноваги ми одержимо, що частина електронів з напівпровідника (2) із проміжної області перейде до напівпровідника (1), і область напівпровідника (1) поблизу гетеромежі буде *містити вільні електрони* (рис. 8.2, *б*). Тобто в нелегованому напівпровіднику (або здебільшого в слаболегованому *p*-типу напівпровіднику) на межі такої гетероструктури можна створити область із високою концентрацією електронів.

Якщо розглядати рухливість цих носіїв заряду вздовж гетеробар'єра, то вона буде значною, тому що перенесення носіїв здійснюється в області з низькою концентрацією іонізованих донорів, які звичайно є основними розсіюючими частинками для рухомого заряду і сильно знижують значення рухливості.

Отже, використання таких гетероструктур приведе до того, що:

- у слаболегованому напівпровіднику створюється канал електронів з певною концентрацією навіть за температури $T = 0\,\text{K}$;
- носії заряду відокремлюються від домішки, що народжує цей заряд, і розсіювання носіїв на домішках у цьому каналі пригнічено.

Такий гетероперехід, у якому відбувається виникнення каналу рухливих носіїв у шарі одного напівпровідника за рахунок легуючої домішки, яка локалізована у шарі сусіднього напівпровідника, називається *модульовано-легованим* або *селективно-легованим гетеропереходом.*

Було показано, якщо за слаболегований напівпровідник вибрати GaAs і на ньому виростити шар сильнолегованого AlGaAs, то в потенціальній ямі арсеніду галію формується *двовимірний електронний газ*, тобто настає квантування електронів (рис. 8.3). Двовимірний електронний газ виникає через те, що довжина хвилі де Бройля в цьому випадку перевищує ширину потенціальної ями (для GaAs λ_B становить ~26 нм за $T = 300\,\text{K}$ і збільшується зі зниженням температури).

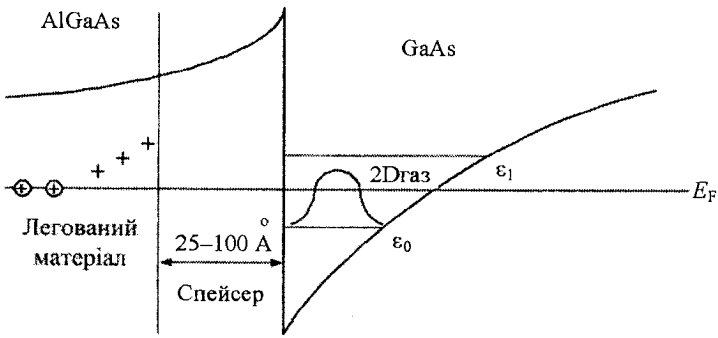


Рис. 8.3. Схема формування двовимірного електронного газу на межі поділу гетероструктури із сильно- і слаболегованими напівпровідниками

Такий ефект квантування добре відомий для інверсних шарів у поверхневому шарі Si у структурах SiO_2—Si, але в структурах AlGaAs/GaAs він виражений більш чітко через меншу ефективну масу електрона в GaAs порівняно з Si. Для додаткового зниження розсіювання електронів на електричному полі іонізованих домішок на межі гетеропереходу AlGaAs/GaAs використовують тонкий шар

нелегованого AlGaAs, який називають *спейсером*. Енергетичну діаграму гетероструктури, яка широко використовується для побудови різних високочастотних приладів, наведено на рис. 8.3. У таких структурах товщина спейсера, як правило, становить 2,5 – 10 нм, поверхнева концентрація електронів $10^{11} - 10^{12}$ см$^{-2}$, товщина квантованої ями дорівнює 10 нм.

Якщо до області із двовимірним газом приєднати два омічних контакти і прикласти напругу до бар'єра Шотткі, який створено між металевим затвором і тонким шаром сильнолегованого напівпровідника, то ми одержимо гетероперехідний польовий транзистор (*HFET*), а саме, селективно-легований польовий транзистор (*Modulated Doped Field-Effect Transistor — MDFET*), перерізи якого схематично зображено на рис. 8.4.

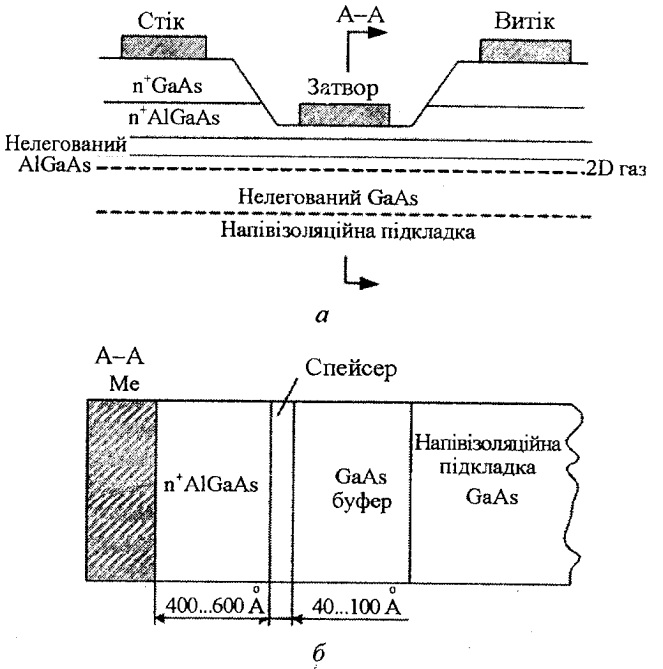


Рис. 8.4. Схематичний вигляд:
а — селективно-легованого польового транзистора;
б — його перерізу в напрямку А–А

Метал із AlGaAs створює бар'єр Шотткі і на відміну від МДН структури в HFET у приповерхневому шарі напівпровідника існує два бар'єри: 1) бар'єр Шотткі; 2) бар'єр гетеропереходу. В цьому випадку зовнішньою напругою ми змінюємо обидва з цих бар'єрів (рис. 8.5).

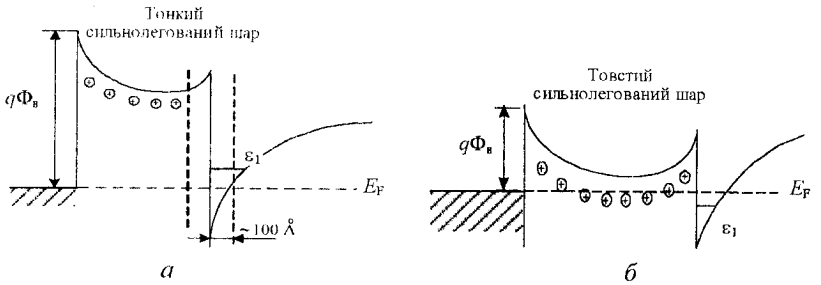


Рис. 8.5. Енергетична діаграма селективно-легованого гетеропереходу з бар'єром Шотткі для тонкого (*а*) і товстого (*б*) сильнолегованих шарів

Якщо шар сильнолегованого напівпровідника досить тонкий, то електричне поле бар'єра Шотткі може бути достатнім для того, щоб проникнути крізь шар сильнолегованого напівпровідника так, щоб перший квантовий рівень у квантованому 2D електронному каналі початково не був заповнений електронами. В цьому разі маємо справу з транзистором *початково закритим*, і для відкривання транзистора необхідно до затвора прикласти додаткову *позитивну* напругу (рис. 8.5, *а*).

Якщо шар сильнолегованого напівпровідника досить товстий, тобто такий, що електричне поле бар'єра Шотткі не проникає крізь нього, але зовнішнє електричне поле здатне змінити заповнення рівня в каналі з 2D газом, то квантовий рівень у каналі буде початково заповнений електронами. У цьому випадку маємо справу з *початково відкритим транзистором*, і для його закривання необхідно прикладати додаткову *негативну* напругу (рис. 8.5, *б*).

Для збільшення густини електронів у каналі використовують також більш складні структури з подвійною квантовою ямою в каналі. На рис. 8.6 наведено приклад енергетичної діаграми такої структури, яка виготовлена на базі гетероструктур AlGaAs/GaAs.

Арсенід галію є досить дорогим матеріалом і складним у технологічному використанні, тому в останні роки активно розвивається

технологія виготовлення гетероструктур на базі структури Si/SiGe. Змінюючи відсотковий вміст Ge у складі $Si_{1-x}Ge_x$, можна керувати шириною забороненої зони цього напівпровідникового сплаву. За допомогою такої структури в наш час створено багато високочастотних селективно-легованих польових і біполярних транзисторів різних типів.

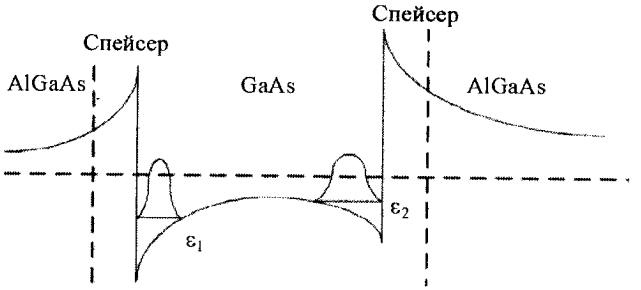


Рис. 8.6. Приклад енергетичної діаграми подвійної гетероструктури з двома шарами електронного 2D газу

8.3. Напівпровідникові надгратки

Надгратками *називають періодичні структури, які складаються із шарів двох або більше матеріалів.* Типова товщина шару становить 80–100 Å. Найчастіше використовуються напівпровідникові надгратки, де квантова яма формується у вузькозонному напівпровіднику, тобто енергетичні стани електронів або дірок у такому матеріалі квантуються. Розрізняють два типи квантових напівпровідникових надграток.

Перший тип, у якому квантування електронних і діркових станів має місце в одному і тому самому шарі напівпровідника.

Другий тип, де квантування електронних і діркових станів рознесено до різних напівпровідників.

Найпоширеніший метод одержання таких структур — метод молекулярно-променевої епітаксії, але останнім часом також використовується метод ультрависоковакуумної парогазової епітаксії.

На рис. 8.7 зображена як приклад надгратка та її енергетична діаграма, що отримана послідовним нанесенням шарів GaAs та AlGaAs.

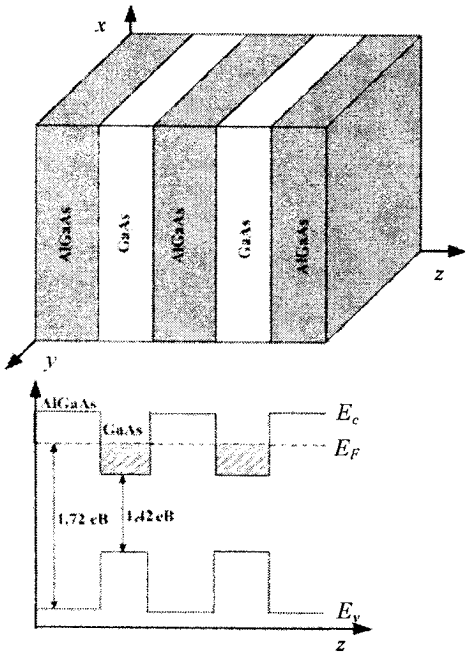


Рис. 8.7. Схема надгратки із шарів GaAs-AlGaAs та її енергетичної діаграми

Якщо ми будемо сильно легувати широкозонний напівпровідник, а вузькозонний слабо, то спостерігатиметься селективне легування вузькозонного шару, і таким чином ми створюємо за допомогою надгратки велику кількість провідних каналів, у яких носії відділені від домішок, що їх народжують. Таку надгратку можна вбудовувати в селективно-легований польовий транзистор як багатошаровий квантований канал. Такі квантові структури можуть бути віднесені до структур із поздовжнім транспортом носіїв.

Якщо широкозонний напівпровідник виготовляти тонким, то квантові рівні у вузькозонному квантованому напівпровіднику у надгратках починають взаємодіяти один з одним, у результаті чого замість квантованих енергетичних рівнів одиничної квантової ями формуються відносно вузькі мінізони, що відповідає колективним електронним станам всієї надгратки.

У цьому випадку, якщо прикладати поле перпендикулярно до межі гетеропереходів, то можливий прояв резонансного тунелювання крізь усю надгратку. Такий вид переносу заряду може бути використаний для створення приладів з негативним диференціальним опором.

8.4. Гетеробіполярний транзистор

Біполярний транзистор — це прилад, що складається із двох *p-n* переходів, які приєднані назустріч один одному. Такий прилад можна віднести до приладів з поперечним транспортом носіїв заряду.

Розглянемо звичайну *n-p-n* структуру (рис. 8.8). Нехай перехід емітер-база зміщено у прямому напрямку для того, щоб інжектувати електрони в базу. У базі під дією електричного поля у зміщеному в зворотному напрямку переході база-колектор електрони витягуються в колектор. Товщина бази повинна бути малою, щоб довжина дифузії електронів була значно більша, ніж товщина бази, і рекомбінаційними процесами в базі можна було знехтувати. Принцип роботи біполярного транзистора полягає в тому, що невеликий потік носіїв із бази в емітер викликає великий потік носіїв із емітера в колектор.

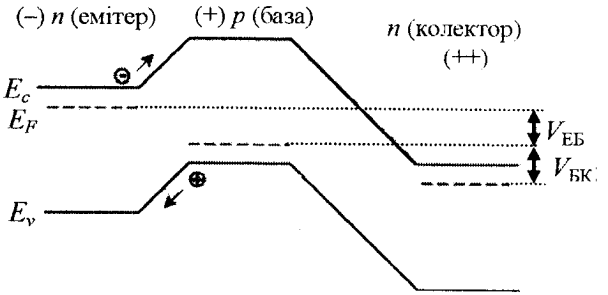


Рис. 8.8. Енергетична діаграма прямозміщеного біполярного транзистора

Зв'язок колекторного струму $I_К$ з електронною складовою емітерного струму запишемо так: $I_К = B\,I_{Еn}$, де B — фактор транспорту крізь базу. $B < 1$, тому що не всі електрони досягають колектора.

Визначимо ефективність емітера $\gamma_Е$ як

$$\gamma_Е = \frac{I_{Еn}}{I_{Еn} + I_{Ep}}.$$

Відношення колекторного струму до емітерного визначається коефіцієнтом струмоперенесення

$$\alpha = \frac{I_К}{I_Е} = \beta\gamma_Е.$$

Найбільш важливим параметром у польовому транзисторі є коефіцієнт підсилення за струмом база-колектор:

$$\beta = \frac{I_К}{I_Б} = \frac{BI_{Еn}}{I_{Ep} + (1-B)I_{Еn}} = \frac{B\gamma_Е}{1 - B\gamma_Е} = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \qquad (8.4)$$

Звідси видно, що:

1) коефіцієнт підсилення за струмом (8.4) тим більший, чим менший дірковий струм, що надходить в емітер;

2) необхідно зменшити товщину бази для зменшення рекомбінації електронів у ній.

Ефективність емітера можна різко збільшити, якщо в ролі емітерного шару використовувати широкозонний напівпровідник (рис. 8.9, *а*).

Такий прилад називається *гетеробіполярним транзистором*. У цьому випадку збільшується потенціальний бар'єр для дірок (ΔE_v) і зменшується струм дірок, що йдуть з бази до емітера, та зростає коефіцієнт підсилення за струмом база — колектор. Було показано, що коефіцієнт підсилення струму для такого приладу у випадку тонкої бази набуває вигляду:

$$\beta \approx \frac{N_{D,\text{Е}}}{N_{A,\text{Б}}} \frac{N_{C,\text{Б}}}{N_{C,\text{Е}}} \frac{N_{V,\text{Б}}}{N_{V,\text{Е}}} \frac{D_{\text{Б}n} L_{\text{Е}p}}{D_{\text{Е}p} L_{\text{Б}}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{з.з}}}{kT}\right),$$

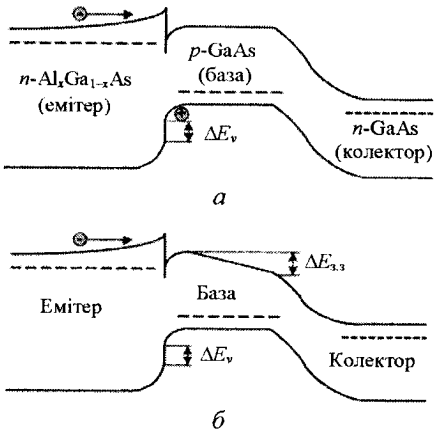


Рис. 8.9. Енергетична діаграма гетеробіполярного транзистора із звичайною (*а*) і варізонною (*б*) базою

де $L_{\text{Е}p}$ — довжина рекомбінації дірок у базі; $L_{\text{Б}}$ — товщина бази; $\Delta E_{\text{з.з}}$ — різниця забороненої зони в емітері і базі.

Якщо $\Delta E_{\text{з.з}} \approx 0{,}25$ еВ, то β підсилюється до 10^4 разів.

Важливо відмітити, що внаслідок з'єднання гетероструктури на переході база — емітер виникає *потенціальний стрибок* для електронів, що інжектуються в базу. Це приводить до того, що електрони при інжекції одержують вищу енергію, і час прольоту крізь базу зменшується, тобто збільшується швидкодія.

Виготовлення варізонної базової області дозволяє створювати додаткове внутрішнє поле (рис. 8.9, *б*), що прискорює проходження

електронів крізь базу, тобто збільшує швидкодію приладу. Це можливо зробити за допомогою методу молекулярної епітаксії, змінюючи склад шару під час його росту.

Таким чином, переваги гетеробіполярного транзистора порівняно з традиційним біполярним транзистором полягають у:

1) високій ефективності емітера;

2) можливості зменшення опору бази за допомогою її додаткового легування без зниження ефективності емітера;

3) розширенні температурного діапазону за рахунок зменшення струмів витоку.

Гетероперехід може працювати за більш високих температур (до 350 °С), ніж звичайний *p-n* перехід.

Біполярні транзистори з гетеропереходом реалізуються як на базі гетероструктур AlGaAs/GaAs та InP/InGaAs, так і на базі Si/SiGe. У цей час на біполярних транзисторах Si/SiGe досягнута робоча частота ~75 GHz за кімнатної температури, а на AlGaAs/GaAs — 150 GHz.

8.5. Транзистори на гарячих (балістичних) носіях

Транзистори на гарячих носіях відносяться до так званих *інжекційно-балістичних* приладів, тобто приладів, які інжектують балістичні (або гарячі) носії. Гарячими носіями вважаються такі носії, енергія яких значно перевищує теплову енергію ґратки (декілька kT).

Такі прилади, як біполярний транзистор, містять у собі емітерну, базову і колекторну області. Роль емітера — інжектувати носії з великою швидкістю в базу. Колектор — збирає носії. Вхідна напруга на базі контролює інжекцію носіїв і, отже, вихідний емітерно-колекторний струм.

Основні позитивні характеристики таких приладів: малий час прольоту носіїв крізь прилад, тобто швидкодія, та уніполярність, тобто використання одного типу носіїв заряду. Можна вибрати такі носії заряду, які мають більшу рухливість і швидкість прольоту. Зазвичай, це електрони.

Найпростішим приладом на гарячих носіях є прилад із структурою метал — діелектрик — метал — діелектрик — метал (МДМДМ), в якому проходження струму в шарі діелектрика відбувається за рахунок тунелювання (рис. 8.10, *а*).

У приладі другого типу як колектор використано бар'єр Шотткі (рис. 8.10, *б*). У третьому приладі як емітер і колектор використано бар'єри Шотткі (рис. 8.10, *в*). В останньому випадку електрон інжектується крізь бар'єр Шотткі з енергією, що значно перевищує термічну енергію електронів у базі.

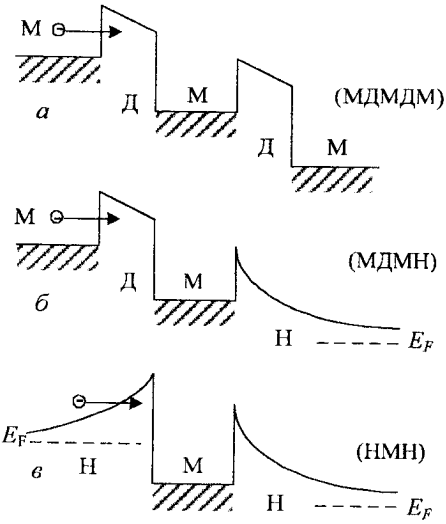


Рис. 8.10. Енергетичні діаграми транзисторів на гарячих носіях типу: *а* — МДМДМ; *б* — МДМН; *в* — НМН

Загальним недоліком приладів з металевою базою є високе відбивання електронів від металу. Це явище має квантово-механічну природу, і його не можна уникнути. У зв'язку з цим для створення транзисторів на гарячих носіях було запропоновано напівпровідникові гетероструктури, в яких відсутня металева база.

Приклад такого приладу наведено на рис. 8.11, де використана гетероструктура n^-GaAs-AlGaAs-n^-GaAs-AlGaAs-n^-GaAs.

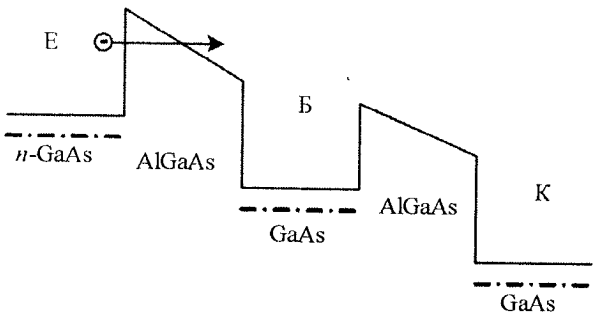


Рис. 8.11. Енергетична діаграма транзистора на гарячих носіях, створеного на базі гетероструктури n^-GaAs-AlGaAs-n^-GaAs-AlGaAs-n^-GaAs

Для швидкого перенесення електрона крізь базу вона повинна бути досить вузькою, але в цьому випадку треба її сильно легувати для зменшення бічного опору. Водночас збільшення легування приводить до додаткового розсіювання носіїв у базі, що зумовлює необхідність оптимізації її фізичних параметрів. Як правило, концентрація домішки в базі не перевищує 10^{18} см$^{-3}$, а товщина бази становить 30–80 нм. Це дозволяє створити прилад з коефіцієнтом струмоперенесення $\alpha \approx 0{,}9$ і коефіцієнтом підсилення $\beta \approx 9$ за гелієвих температур.

Для того щоб позбутися оптимізації параметрів базової області, було запропоновано нову конструкцію балістичного приладу, в якому емітерна область являє собою варізонний $Al_xGa_{1-x}As$ шар, а базовий шар — нелегований (рис. 8.12). Велика колекторна напруга приводить до створення 2D газу в базі. Такий транзистор називається *транзистором з індукованою базою*.

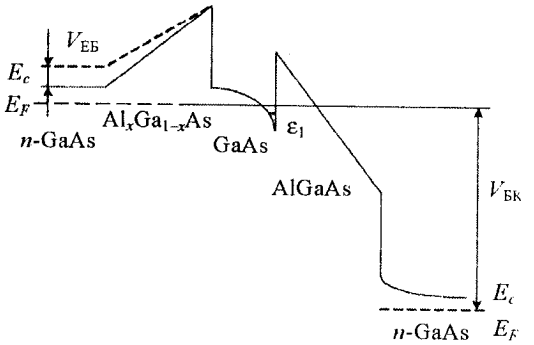


Рис. 8.12. Енергетична схема транзистора з індукованою базою

Переваги транзистора з індукованою базою: мала товщина ($d_B \approx 10$ нм) і низький опір бази. Коефіцієнт струмоперенесення навіть за кімнатної температури дорівнює $\alpha \approx 0{,}96$, а частота, як правило, 2–10 THz.

8.6. Транзистор із проникною базою

Прилад має чотиришарову структуру (рис. 8.13):

- підкладку з n^+GaAs;
- шар емітера з GaAs n-типу;

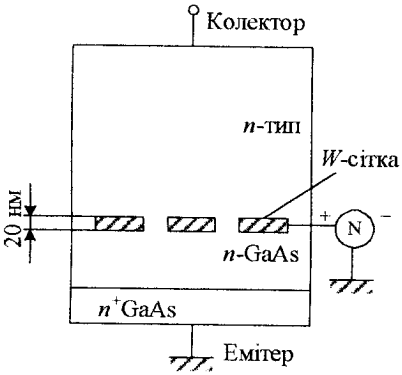


Рис. 8.13. Схема транзистора із проникною базою

• фігурну металеву сітку з вольфраму товщиною близько 20 нм, що утворює бар'єр Шотткі висотою 0,8 eV;

• колекторний шар n-типу.

Ширина металевих смужок і проміжки між ними становлять близько 160 нм. Фактично — це прямий твердотільний аналог вакуумного тріода.

Опишемо принцип роботи такого приладу. Якщо до колектора прикладено позитивну напругу +1 V, а сітка та емітер заземлено, то поле бар'єра Шотткі буде відштовхувати електрони і не давати їм змоги проходити до колектора. Крізь сітку буде проходити малий струм. Якщо потенціал бар'єра Шотткі знизити до +0,3 В, то струм, що проходить крізь сітку, значно зростає. Такі прилади мають дуже високий коефіцієнт струмоперенесення $(\alpha \approx 0{,}99)$.

8.7. Резонансно-тунельний діод

Резонансно-тунельний діод може бути реалізований у найпростішому випадку на основі гетероструктури з подвійним бар'єром.

Резонансно-тунельний діод — це система з двома контактами, що містять тривимірні електрони, і квантовою ямою, що містить двовимірний електронний газ. Ці три системи слабко зв'язані через тунельні бар'єри. Такою структурою може бути квантово-розмірний шар GaAs, розташований між бар'єрними тунельними шарами $Al_xGa_{1-x}As$.

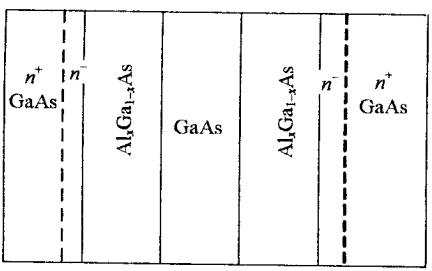


Рис. 8.14. Схема тунельного діода на базі структури GaAs–$Al_xGa_{1-x}As$

Схематично структуру такого приладу наведено на рис. 8.14, де n^+ — сильнолегований електронний напівпровідник, n^- — слаболегований електронний напівпровідник,

а внутрішній шар арсеніду галію має таку товщину, що у ньому відбувається квантування (тобто енергетичні рівні для електронів квантовані).

Для зменшення розсіювання тунелюючих електронів домішками тонкий шар контактної області роблять слаболегованим, тобто створюють спейсер.

Вважаємо, що в ямі існує принаймні один квантовий рівень ε_1. Параметри приладу вибираються таким чином, щоб у приладі з нульовою напругою квантовий рівень ε_1 знаходився вище рівня Фермі у контактах (рис. 8.15, *а*).

Прикладаючи напругу до структури, можна змістити рівень Фермі у контакті, що емітує електрон (у катоді), так, щоб він знаходився вище квантового рівня ε_1, а квантовий рівень, у свою чергу, знаходився вище зони провідності катода (рис. 8.15, *б*). У цьому випадку електрони з катода будуть мати певну ймовірність тунелювання крізь всю структуру за допомогою квантового рівня ε_1. Така ситуація відповідає ділянці (*а*) на вольт-амперній характеристиці приладу (рис. 8.16).

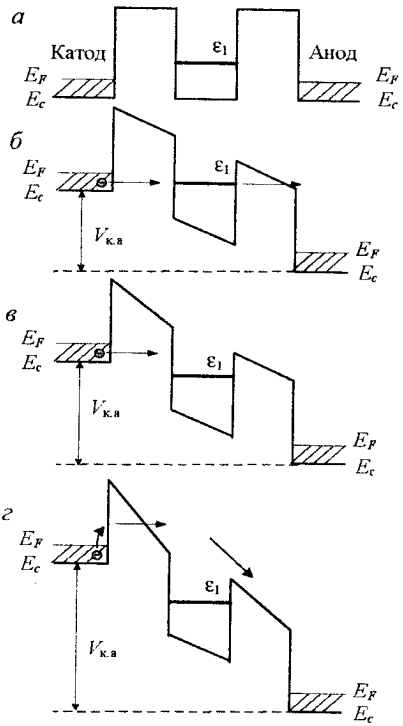


Рис. 8.15. Схема енергетичних зон для резонансно-тунельного діода, побудованого на гетероструктурах, у випадках: *а* — відсутності напруги на приладі; *б* — резонансного тунелювання крізь енергетичний рівень у квантованому шарі; *в* — пригнічення резонансного тунелювання; *г* — підвищеної термопольової емісії електронів крізь катодний бар'єр

Якщо збільшити напругу, то дно зони провідності катода буде вище квантованого рівня ε_1 (рис. 8.15, *в*). Це приведе до зменшення ймовірності тунелювання електронів із катода крізь бар'єри і зменшення струму, що проходить крізь прилад.

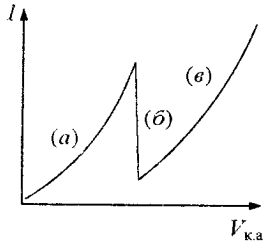


Рис. 8.16. Вольт-амперна характеристика тунельного діода

У цьому випадку струм контролюється нерезонансним тунелюванням і струмом поверх бар'єра, тому струм буде малий (ділянка (*б*) на рис. 8.16). Подальше збільшення напруги збільшуватиме прозорість тунельного бар'єра за рахунок перетворення його у трикутний (див. рис. 8.15, *г*), а також збільшувати термоактиваційну компоненту струму поверх катодного бар'єра, що приведе до зростання повного струму (ділянка (*в*) на рис. 8.16), тобто ВАХ має область спаду струму, і прилад на цій ділянці напруги має негативний опір. Прилади, які мають негативний диференціальний опір, використовують як генератори високої частоти. Вони генерують високочастотні коливання на частоті вищій за 10 ГГц.

Якщо замість тонкого квантового шару використовувати надгратку, то можна створити мінізону для тунелювання, крізь яку електрон проходить без значного розсіювання від емітера до колектора, тобто ми реалізуємо характеристику, подібну до характеристики резонансно-тунельного приладу. Як правило, в цьому приладі (рис. 8.17) колектор (вузькозонний напівпровідник) і другий тунельний бар'єр відсутні. Тунельна область у надгратці має *p*-тип провідності, тобто реалізується *n-p-n* структура, що є типовим для біполярного приладу.

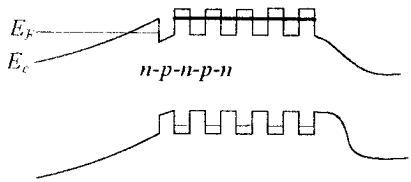


Рис. 8.17. Енергетична діаграма тунельного діода з надграткою

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Поясніть модель Андерсона.
2. Що таке селективно-легований гетероперехід?
3. Як працює селективно-легований гетеротранзистор?
4. До чого приводить наявність широкозонного емітера в біполярному транзисторі?
5. Як працюють резонансно-тунельні діоди?
6. Наведіть типи транзисторів на гарячих носіях. Поясніть принцип їх роботи.
7. Поясніть принцип роботи транзистора з проникною базою.

Розділ 9
СИСТЕМИ КРЕМНІЙ НА ІЗОЛЯТОРІ — ОСНОВА СУЧАСНОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

9.1. Позитивні якості приладів і інтегральних схем, виготовлених на основі структур системи кремній на ізоляторі

Кремнієві інтегральні схеми (ІС), створені на основі об'ємного кремнію, мають істотні недоліки внаслідок існування паразитних електричних зв'язків, що приводить до додаткових струмів витоку і підвищеної паразитної ємності схеми. Це зумовлює зниження максимальної робочої частоти схеми і збільшення потужності електричного струму, що використовується. Особливо ця проблема ускладнюється при зменшенні розмірів елементів і збільшенні щільності упаковки.

Одним із способів вирішення цієї проблеми стало створення тонкоплівкових систем кремнію на ізоляторі (КНІ), які у даний час активно вводяться в технологію для заміни стандартних кремнієвих пластин і у ряді випадків (особливо при розробці надвеликих інтегральних схем, працюючих на високих частотах і в екстремальних умовах) почали витискати схеми, що виготовляються на об'ємних кремнієвих пластинах. У подальшому тексті прилади, які виготовляються за допомогою традиційної планарної технології на кремнієвих пластинах, будемо називати — прилади на об'ємному кремнії, щоб відрізнити їх від приладів, що виготовляються у тонких напівпровідникових плівках у таких структурах, як КНІ.

На рис. 9.1 схематично зображено пластину КНІ у розрізі. Тонка кремнієва плівка завтовшки від 10 до 300 нм, яка використовується як робочий шар напівпровідникових приладів, розміщена на кремнієвій підкладці з діелектричним шаром завтовшки від

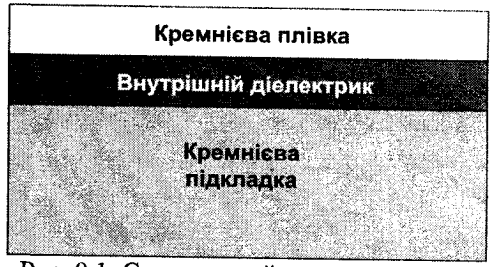


Рис. 9.1. Схематичний вигляд пластини КНІ у розрізі

10 до 300 нм (внутрішній діелектрик). Внутрішній діелектрик може бути виготовлений з діоксиду кремнію (SiO_2), нітриду кремнію (Si_3N_4) чи багатошарового діелектрика з оксинітриду, нітриду і діоксиду кремнію, а також із сапфіру (Al_2O_3). Виготовлення приладів у кремнієвій плівці дозволяє створити повну внутрішню електричну ізоляцію кожного приладу і значно спростити схемотехнічне рішення виготовлення ІС.

Розглянемо переваги КНІ системи на прикладі інвертора на комплементарній МДН парі, що широко використовується в мікропроцесорній техніці (рис. 9.2).

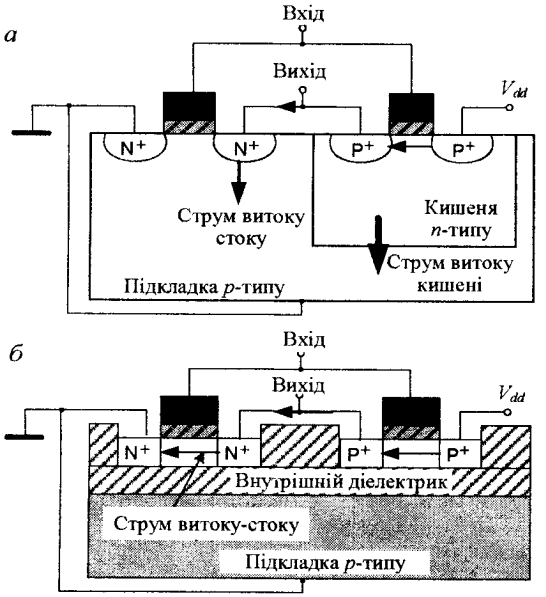


Рис. 9.2. Схема КМОН інвертора на базі:
а — об'ємного кремнію; *б* — структури КНІ

Інвертор складається з двох послідовно з'єднаних польових МДН транзисторів *n*- і *p*-типу провідності. Такі схеми, що створюються на базі МДН транзисторів *n*- і *p*-типу провідності, називаються *комплементарними* і мають абревіатуру КМДН або КМОН схеми. В останньому випадку мається на увазі, що діелектриком є оксид кремнію.

Для того щоб розмістити ці транзистори на одній підкладці, у матеріалі *p*-типу провідності роблять «кишеню» із протилежним типом легування, тобто *n*-типу (рис. 9.2, *а*). Таким чином, коли прикладається напруга V_{dd} до стоку транзистора *p*-типу, і при цьому є негативна напруга на вході інвертора, то транзистор *p*-типу відчиняється, а транзистор *n*-типу при цьому зачинений. У цьому випадку спостерігаються два основних струми витоку: 1) струм витоку кишені (яка є *p-n* переходом великої площі); 2) струм витоку стоку (який також має значну поверхню).

У випадку інвертора, виготовленого на КНІ структурі, обидва транзистори повністю електрично ізольовані один від одного внутрішнім діелектриком і боковою ізоляцією. В цьому випадку струмом витоку крізь них можна знехтувати. Основний струм витоку має місце між стоком і витоком у транзисторі *n*-типу (рис. 9.2, *б*), який є малим, тому що бокова площа *p-n* переходу стоку визначається товщиною кремнієвої плівки і є дуже малою.

З наведеного принципу роботи інвертора можна зробити декілька висновків. По-перше, інвертор і комплементарні схеми МДН на КНІ структурах мають значно менші струми витоку, ніж інвертор і комплементарні схеми на об'ємному кремнії і тому витрачають значно меншу потужність. По-друге, менші струми витоку в приладах і схемах КНІ приводять до можливості їх функціонування за значно вищих температур, ніж прилади і схеми на об'ємному кремнії. Прилади на об'ємному кремнії, як правило, працюють до температур не вищих за 120 °С, тоді як прилади на КНІ структурах до 300–350 °С.

Велика кількість паразитних зв'язків у КМОН ІС приводить до утворення у них паразитної *p-n-p-n* тиристорної структури (рис. 9.3, *а*). У випадках проходження імпульсу напруги по живленню або впливу імпульсного іонізуючого випромінювання, або виникнення пробою внутрішнього *p-n* переходу виникає *ефект защіпання*, тобто переведення транзисторів у режим насичення, коли стік *n*-канального транзистора фактично з'єднаний з джерелом *p*-канального транзистора крізь малий опір. Це явище виникає у КМОН мікропроцесорах, коли напругу подано на схему.

У випадку КМОН схеми на базі системи КНІ *ефект защіпання* повністю відсутній (рис. 9.3, *б*).

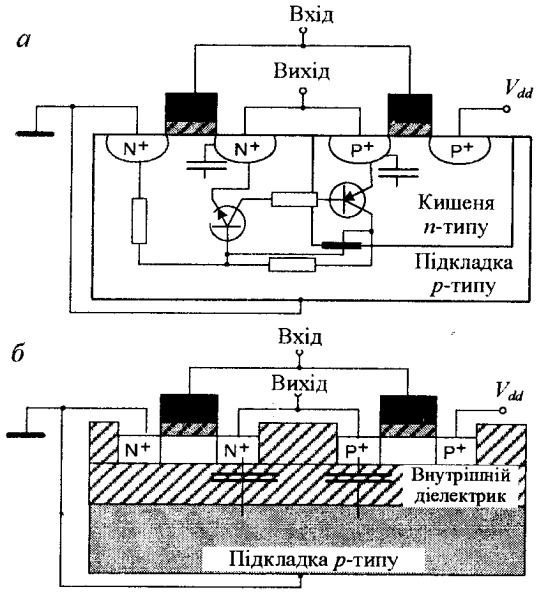


Рис. 9.3. Схема паразитних зв'язків у КМОН інверторі на базі:
а — об'ємного кремнію; *б* — структури КНІ

Основна паразитна ємність КМОН пари — це ємність між *n*-кишенею і *p*-підкладкою (рис. 9.3, *а*).

Зменшення розмірів приладів приводить до збільшення легування шарів і збільшення паразитної ємності. У випадку КНІ приладу основна паразитна ємність — це ємність внутрішнього діелектрика (рис. 9.3, *б*). Здебільшого вона мала, тому що товщина внутрішнього діелектрика, як правило, становить від 300 нм до 1 мкм.

Для ще більшого зменшення цієї ємності використовують підкладку *p*-типу. В зв'язку з тим, що у внутрішньому діоксиді кремнію, як правило, накопичується позитивний заряд, який приводить до виникнення додаткової області виснаження у підкладці *p*-типу, спостерігається зменшення сукупної ємності, що складається із послідовно з'єднаних ємності внутрішнього діелектрика та ємності виснаження на межі внутрішній діелектрик — підкладка кремнію. Таким чином, транзистор, виготовлений на базі КНІ структур, є фактично *квазіідеальним приладом*.

9.2. Технології отримання систем кремній на ізоляторі

9.2.1. Структури кремнію на сапфірі

Першою структурою КНІ, що промислово виготовлялася і до цього часу виготовляється та використовується в усьому світі для створення приладів спеціального призначення, була структура кремнію на сапфірі (КНС). Така структура створюється за методом газофазної епітаксії кремнію на сапфірову монокристалічну підкладку (α-Al_2O_3), орієнтовану у кристалічній площині (1,1–1,2). Таким чином, плівка монокристалічного кремнію наноситься на інший кристалічний матеріал, тобто використовується метод *гетероепітаксії*.

Позитивні якості КНС структур:

1) повна внутрішня ізоляція приладів, виготовлених на КНС структурах;

2) висока теплопровідність підкладки;

3) мала ємність товстого шару сапфіру, що значно підвищує максимальну частоту роботи інтегральної схеми.

Недоліки КНС структур і їх виробництва:

1) досить розвинений перехідний шар між кремнієвою плівкою і сапфіром за рахунок автолегування алюмінієм (рис. 9.4, *а*), що приводить до підвищених струмів витоку у МДН польових транзисторах по нижньому каналу (межа поділу кремнієва плівка — сапфір);

2) необхідність спеціального устаткування для роботи із сапфіровою підкладкою (лазерний розріз пластин, оскільки сапфір дуже твердий; спеціальна фотолітографія, тому що сапфір прозорий для багатьох довжин хвиль);

3) КНІ прилади не можуть бути виготовлені за стандартною кремнієвою технологією, оскільки це приводить до забруднення обладнання алюмінієм.

Використовують декілька технологій для покращення якості кремнієвої плівки в системах КНІ. Це твердофазна епітаксія із перерощуванням кристалічної плівки (*The Solid Phase Epitaxy and Regrowth — SPEAR*), подвійна твердофазна епітаксія (*The Double Solid Phase Epitaxy — DSPE*) і технологія високоякісної КНС структури із ультратонкою кремнієвою плівкою (*Silicon on Sapphire with Ultrathin Silicon, SOS with UTSi*). Останню схематично наведено на рис. 9.4.

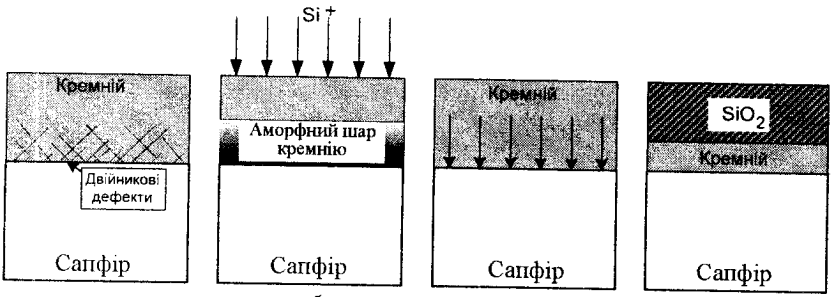


Рис. 9.4. Схематичне зображення процесу отримання високоякісної КНС структури з ультратонкою кремнієвою плівкою:
а — вирощена товста плівка кремнію; *б* — імплантація іонами кремнію з отриманням аморфізованого кремнієвого шару; *в* — твердофазна рекристалізація аморфного шару кремнію;
г — окиснення верхнього шару кремнію

Цей технологічний процес містить такі операції. Спочатку імплантують іони кремнію (Si^+) крізь кремнієву плівку в область на межі поділу кремній-сапфір, де існує максимально дефектний шар, насичений дислокаціями і двійниковими дефектами (рис. 9.4, *б*). При іонній імплантації використовують такі дози, щоб повністю перевести цей шар в аморфний стан. Потім застосовують термічний відпал за температур 900–1000 °С, щоб провести твердофазну рекристалізацію аморфного кремнієвого шару, в процесі якої затравкою виступає верхній монокристалічний шар кремнію (рис. 9.4, *в*). Це — технологія *SPEAR*, у результаті якої отримують повністю монокристалічну кремнієву плівку із значно зменшеною концентрацією дислокацій і подвійних дефектів.

Для покращення якості верхнього шару кремнієвої плівки додатково імплантують іони кремнію у верхній шар для одержання його в аморфному стані і проводять високотемпературний відпал, щоб провести твердофазну рекристалізацію верхнього шару плівки, в процесі якого затравкою виступає нижній монокристалічний шар кремнію.

Це — технологія *DSPE*. Для отримання тонкої плівки високої якості на сапфірі після технології *SPEAR* окиснюють верхній шар кремнієвої плівки (рис. 9.4, *г*), який витравлюють плавиковою кислотою.

9.2.2. Зонна перекристалізація полікристалічного кремнію

Метод зонної перекристалізації (*Zone Melting Recrystallization ZMR*) дозволяє виготовляти монокристалічну великоблокову плівку кремнію на окисненій кремнієвій підкладці. Таким чином, таку структуру можна повністю виготовляти за стандартною кремнієвою технологією.

Існує декілька методів виготовлення таких структур. На окиснену пластину кремнію методом газофазної епітаксії наносять мікрокристалічний кремній. У ряді випадків в оксиді виготовляють вікна, що є затравками для росту монокристалічної плівки (рис. 9.5). Потім цю плівку закривають шаром діоксиду і нітриду.

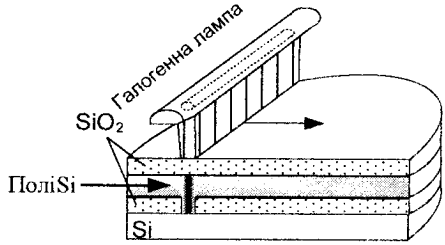
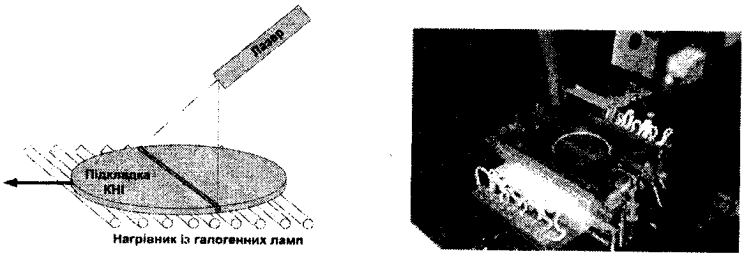


Рис. 9.5. Схема процесу перекристалізації полікремнію галогенною лампою з використанням затравкових вікон

Використовуючи деяке джерело енергії, проплавляють полікремнієву плівку по всій пластині в місцях затравок. У цих місцях плівка рекристалізується і отримує орієнтацію підкладки. Як правило, найбільш стійка орієнтація плівки ⟨100⟩. Переміщуючи зону розплаву по пластині, цілком перекристалізовують плівку кремнію за один прохід. Джерелом енергії може бути рухомий графітовий нагрівник або потужна галогенна лампа з рефлектором. При цьому зона розплаву фокусується до декількох міліметрів.

Найбільш вдала технологія, де використано потужний неодимовий лазер YAG Nd (λ = 1,06 мкм), називається *лазерною зонною перекристалізацією* полікремнію (ЛЗПП). Світло із такою довжиною хвилі не поглинається у полікремнію. Для того щоб відбувалося активне поглинання світла, пластину додатково підігрівають до температури 1100–1200 °С, що приводить до значного збільшення концентрації основних носіїв заряду у полікремнії, на яких проходить основне поглинання світла і розплавлення матеріалу (рис. 9.6, *а*). У цьому випадку вдається сфокусувати промінь лазера в смугу завширшки 0,5 мм, що забезпечує високу стабільність *зони розплаву*.



а *б*

Рис. 9.6. Зображення процесу лазерної зонної перекристалізації полікремнію (*а*), утримувача пластини (*б*)

Така техніка дозволяє виготовляти якісні шари великоблокового монокристалічного кремнію навіть без затравкових вікон, що особливо зручно для технології. Діапазон товщин плівок, що виготовляються таким методом, становить від 100 до 500 нм. Якість матеріалу дозволяє виготовляти інтегральні схеми середньої інтеграції, які мають усі позитивні властивості КНІ приладів.

Позитивні властивості технології.

1. Рухливість носіїв у плівці наближається до рухливості в об'ємному матеріалі.

2. Пластини вкриті зверху капсулюючим оксидом, що сприяє розвитку капілярного ефекту і поліпшенню якості плівки, а також захищає плівку від забруднення.

3. Дешева технологія порівняно з іншими розвинутими технологіями виготовлення КНІ структур.

Недоліки технології.

1. Кремнієві плівки мають великоблокову монокристалічну структуру з межами зерен.

2. Унаслідок руху розплавленої зони спостерігається хвилястість плівки до ~10 нм. Тому мінімальна товщина плівки не може бути менша за 100 нм. Товсті плівки (~1 мкм) мають низьку якість внаслідок послаблення капілярних ефектів.

9.2.3. Створення внутрішніх діелектричних шарів за допомогою іонного синтезу

Одним із найбільш поширених методів іонного синтезу внутрішнього діелектрика є метод відділення кремнієвої плівки від підкладки за допомогою імплантації кисню (*Separation by Implanted Oxygen — SIMOX*).

Уперше такий метод було запропоновано у 1978 р. японськими вченими із компанії *NTT*.

Стандартний режим полягає у високодозовій імплантації іонами оксигену (O^+) у кремній енергією порядку 200 кеВ і дозою $1{,}8 \cdot 10^{18}$ іон/см^2 за температури 600 °С (рис. 9.7). Після імплантації проводиться тривалий високотемпературний відпал за температури близько 1320 °С протягом 6–8 год. У результаті такого режиму створюються монокристалічні шари кремнію завтовшки приблизно 300 нм на поверхні діоксиду кремнію завтовшки близько 360 нм.

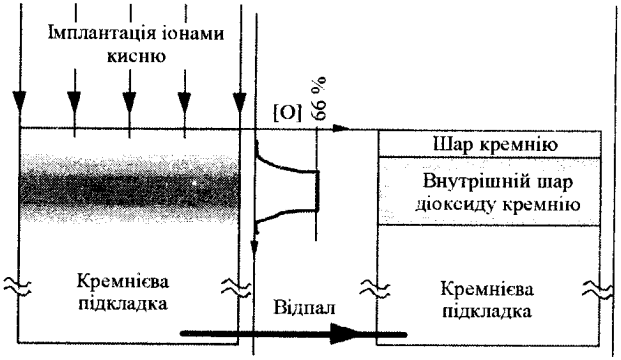


Рис. 9.7. Схематичне зображення процесу іонного синтезу внутрішнього шару діоксиду кремнію (SIMOX)

Експериментально було показано, що дози імплантації, яка дорівнює $1{,}4 \cdot 10^{18}$ іон/см^2, достатньо, щоб отримати суцільний внутрішній діелектричний шар. При цьому формується стехіометричний діоксид кремнію (SiO_2) (66 ат. % оксигену і 33 ат. % кремнію). Така доза називається *критичною*. Збільшення дози до $1{,}8 \cdot 10^{18}$ іон/см^2 розширює товщину внутрішнього діелектрика і покращує його діелектричні властивості.

Температура імплантації також є дуже важливим параметром для отримання якісного внутрішнього діелектричного шару. Якщо імплантацію проводити за температури нижчої ніж 500 °С, то кремнієвий поверхневий шар залишається аморфним і сильно дефектним. Збільшення температури імплантації вище ніж 500 °С дозволяє отримати кристалічний шар поверхневого кремнію на діоксиді кремнію, але зі значною кількістю дефектів.

Тому, після високотемпературної імплантації оксигеном необхідно проводити додатковий довготривалий високотемпературний відпал. Якість кремнієвої плівки сильно залежить від типу відпалу та атмосфери, в якій він проводиться. Показано, що відпал в атмосфері суміші аргону і 2 ат. % оксигену за температури 1350 °С значно покращує якість внутрішнього діелектрика і зменшує концентрацію кисневих преципітатів та інших дефектів у кремнієвій плівці.

Позитивні якості технології:

1) високий ступінь плоскопаралельності шарів кремнію і внутрішнього діелектрика;

2) монокристалічність шару кремнію;

3) можливість одержання тонких кремнієвих шарів (до 100 нм).

Недоліки технології:

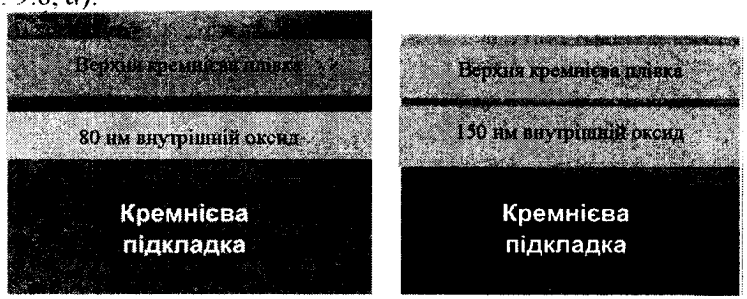
1) висока вартість пластин, оскільки використовуються великі дози імплантації і високі температури відпалу (вартість однієї пластини дорівнює ~ 500 дол. США);

2) електрична нестабільність внутрішнього діелектрика (оскільки він отриманий штучно);

3) присутність додаткових домішок у плівці кремнію, що зменшують час життя неосновних носіїв;

4) складність змінення товщини кремнієвої плівки і внутрішнього діелектрика.

Частину недоліків стандартної технології можна усунути, використовуючи низькодозову імплантацію ($D \approx 1{,}4 \cdot 10^{17}$ $O^+/см^2$, $E =$ = 120 кеВ), що знижує вартість структур і поліпшує їх якість (рис. 9.8, *а*).



а *б*

Рис. 9.8. Фотографії КНІ структур, виготовлених за низькодозовим методом *LD SIMOX* (*а*) та низькодозовим модифікованим методом *MLD SIMOX* (*б*)

Дозу імплантації треба точно витримувати для одержання суцільного шару діоксиду. При цьому товщина внутрішнього діелектрика зменшується до 80 нм.

Для керування товщиною внутрішнього діелектрика і покращення його якості використовують *метод високотемпературного внутрішнього термічного окиснення* (*Internal Oxidation — ITOX*). Якщо товщина зовнішнього діоксиду більша ніж 50 нм, водночас із зовнішнім діоксидом за температури окиснення 1350 °С лінійно збільшується товщина внутрішнього оксиду ($\Delta t_{в.о} = 0{,}06\, t_{ок}$). При цьому значно покращується шорсткість межі поділу внутрішній оксид — кремнієва плівка і густина внутрішнього діоксиду.

Для покращення якості внутрішнього оксиду також використовують додаткову імплантацію іонами оксигену у вже сформований внутрішній діелектрик або в імплантований шар перед остаточним відпалом. Причому додаткова імплантація проводиться значно меншою дозою (10^{15} іон/см^2) таким чином, щоб увести дефекти у шар із максимальною концентрацією оксигену.

У цьому випадку коалесценція оксигену буде однорідною в імплантованому шарі і буде формуватися щільний внутрішній оксид із відсутністю кремнієвих нановключень. Якщо додаткова імплантація проводиться як первинна низькодозова імплантація, то такий процес має назву *модифікований низькодозовий SIMOX* (*Modified Low-Dose — MLD*). Структуру, одержану за допомогою такого процесу, наведено на рис. 9.8, *б*. Товщина та однорідність такого внутрішнього оксиду є кращою за 2-3 нм, а шорсткість становить 0,12 нм на площі сканування атомарного силового мікроскопа 1×1 мкм^2.

За допомогою іонного синтезу можна створювати не тільки внутрішній діоксид кремнію, але й інші діелектричні шари, наприклад, нітрид кремнію (Si_3N_4), оксинітрид кремнію ($Si_XO_YN_Z$), а також карбід кремнію (SiC). Нітрид і оксинітрид кремнію є більш радіаційно стійкими, ніж діоксид кремнію, але на сьогодні структури КНІ з якісною кремнієвою плівкою і внутрішнім нітридом або оксинітридом не було отримано.

9.2.4. Створення структур КНІ методом спікання пластин

Для поліпшення якості внутрішнього діелектрика і можливості одержання будь-якого співвідношення товщин напівпровідникової плівки і внутрішнього діелектрика було запропоновано технологію

спікання напівпровідникових пластин (*Wafer Bonding — WB*). Принцип полягає у з'єднанні будь-яких двох пластин, що мають високу якість обробки поверхні, за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. Як правило, з'єднання за кімнатної температури може бути слабким, тому для посилення з'єднання і формування сильних зв'язків на межі поділу двох матеріалів під час з'єднання пластини нагрівають до температур 500–600 °С.

При формуванні систем КНІ здебільшого з'єднують дві окиснені поверхні кремнієвих пластин. Після цієї технологічної операції шліфують і травлять одну кремнієву пластину до необхідної товщини.

Позитивні якості технології:

1) можливість з'єднання будь-яких матеріалів між собою;

2) значне підвищення якості внутрішнього діелектрика;

3) використання яких завгодно внутрішніх діелектриків з різними товщинами.

Недоліки технології:

1) складність одержання тонких напівпровідникових шарів на діелектрику, які були б придатні для виготовлення великих інтегральних схем;

2) високі вимоги до чистоти приміщення, де проводиться спікання пластин (потрібне приміщення першого класу чистоти, тобто ~1 частинка на 1 $м^3$ приміщення), тому що кожна порошина, яка потрапила на поверхню підкладки, створює значні порожнини між плоскопаралельними шарами матеріалів.

Для вирішення проблеми створення якісних тонких шарів кремнію на оксиді методом спікання було запропоновано спеціальну техніку відділення верхньої підкладки від спеченої структури. Технологія відділення була запатентована як технологія різкого розрізання (*Smart Cut*®), а КНІ структури, отримані за цією технологією, були запатентовані компанією *SOITEC* (Франція) як *UNIBOND*®. Ідея методу полягає в додатковій високодозовій імплантації воднем у кремній крізь діелектрик однієї з пластин, що з'єднується (рис. 9.9, *а*).

Дозу імплантації вибирають ~$5 \cdot 10^{16}$ іонів/$см^2$, при якій утворюються мікропухирці на відстані максимуму проецийованого пробігу іонів водню. При спіканні пластин проводять термічний відпал

за температури 500 °С, що приводить до об'єднання водню у більші пухирці (ефект блістерингу) і відшарування напівпровідникового шару від системи (рис. 9.9, *в*). Потім проводять шліфування і полірування та отримують якісну КНІ структуру із необхідною товщиною монокристалічного шару кремнію на необхідній товщині діелектрика (рис. 9.9, *г*).

Відшаровану пластину після шліфування і полірування застосовують знову як затравкову підкладку з метою створення на ній нового окисненого шару.

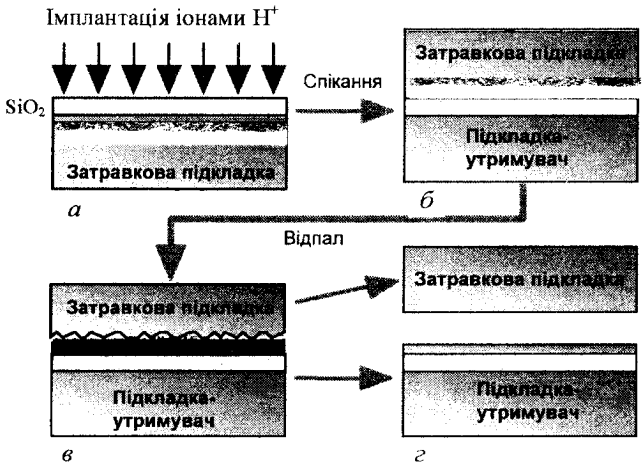


Рис. 9.9. Схема утворення КНІ структури за допомогою *Smart Cut*® процесу:
а — імплантація іонами водню у кремній крізь плівку діоксиду кремнію;
б — з'єднання імплантованої пластини із кремнієвою пластиною;
в — відпал пластин, при якому формуються тріщини і відшаровується верхня частина кремнієвої пластини;
г — полірування і шліфування пластин, що дає якісну КНІ структуру і нову затравкову підкладку

Позитивні якості технології:

1) висока якість оксиду і напівпровідникової плівки;

2) можливість одержання тонких нанорозмірних напівпровідникових шарів;

3) можливість створення систем різного напівпровідникового шару на окисненому кремнії.

Недоліки технології:

1) необхідна висока якість полірування пластин;

2) висока чистота приміщення;

3) спеціальна додаткова операція високодозової водневої імплантації;

4) високі ціни пластин.

Для створення тонких і супертонких нанорозмірних кремнієвих плівок на діелектрику фірмою Cannon (Японія) було запропоновано і запатентовано метод *трансферу епітаксіального шару* (*Epitaxial Layer Transfer — ELTRAN®*). Ідея методу полягає у вирощуванні високоякісної епітаксіальної плівки кремнію на поруватому кремнії як підкладці (рис. 9.10, *а*). Після епітаксіального вирощування кремнієвої плівки її окиснюють і цю окиснену поверхню з'єднують за підвищеної температури із дзеркально відполірованою поверхнею кремнієвої підкладки-утримувача (рис. 9.10, *в*).

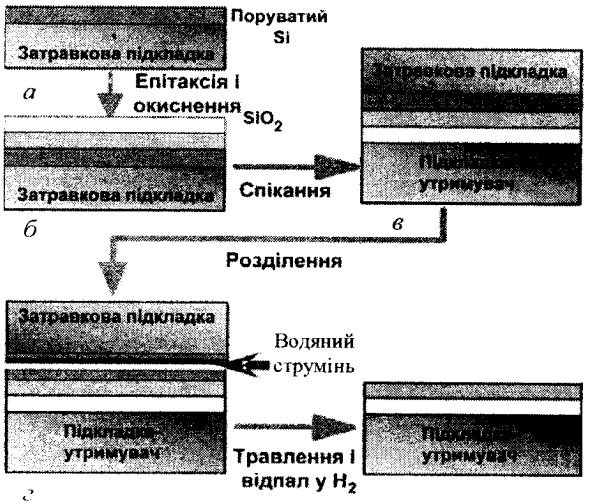


Рис. 9.10. Схема утворення КНІ структури за допомогою *ELTRAN®* процесу:

а — імплантація іонами водню у кремній крізь плівку оксиду кремнію;

б — з'єднання імплантованої пластини із кремнієвою пластиною;

в — відпал пластин, при якому формуються тріщини і відшаровується верхня частина кремнієвої пластини;

г — полірування і шліфування пластин, що дає якісну КНІ структуру і нову затравкову підкладку

У зв'язку з тим, що поруватий кремній механічно неміцний, отриману структуру можна зламати по шару поруватого кремнію. Таке відшарування виконують за допомогою тонкого водяного струменя води (рис. 9.10, *г*). Подальше травлення поруватого кремнію і відпалу у водні приводить до створення високоякісної плівки кремнію на оксиді кремнію. Метод *ELTRAN* дозволяє одержати шари кремнію від 20 до 150 нм на пластинах окисненого кремнію до 300 мм у діаметрі.

Позитивні якості технології:

1) висока якість кремнієвого шару та оксиду;

2) можливість варіювання товщиною кремнієвої плівки і термічного оксиду.

Недоліки технології:

Як і у всіх методів спікання, існують особливі вимоги до чистоти приміщення. Технологію виготовлення квантово-розмірних плівок кремнію товщиною до 5 нм на структурах КНІ було розроблено в *Naval Research Lab.* (США) і запатентовано як *ULTRA CUT*® процес.

Технологія поєднує в собі метод *SMART-CUT*, тобто імплантацію водню у кремній з подальшим спіканням підкладок, та дуже важливу операцію — введення стоп-шару для травлення.

Стоп-шар, який являє собою тонкий шар кремній-германієвого (SiGe) сплаву на малій глибині від поверхні кремнієвої пластини, формується за допомогою імплантації іонів Ge (рис. 9.11, *а*).

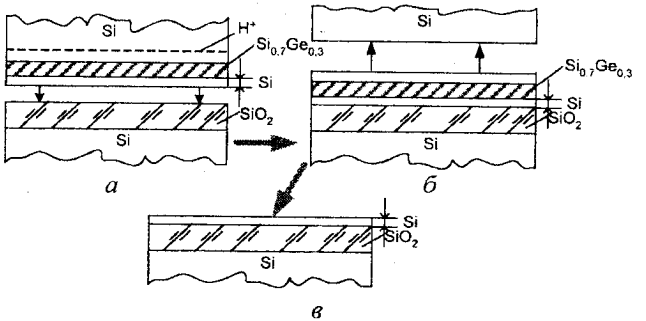


Рис. 9.11. Схема технологічного процесу *ULTRA CUT*®:
а — з'єднання підкладки-утримувача із пластиною, імплантованою воднем і германієм;
б — процес *SMART-CUT* — відрив частини кремнієвої пластини по області імплантації водню; *в* — травлення кремнієвого і кремній-германієвого шарів і отримання структури КНІ з ультратонким шаром кремнію

Після операції з'єднання пластин і високотемпературного відпалу частина пластини кремнію, яка була імплантована іонами водню, відшаровується по місцю формування водневих пухирців (*SMART-CUT* процес). Далі проводиться хімічне травлення Si до стоп-шару з подальшим травленням напруженого шару SiGe у протравлювачі, який ефективно травить SiGe, але не травить Si. Таким чином, отримують пластину КНІ з ультратонким шаром якісної кремнієвої плівки на ізоляторі.

На сьогодні найбільш поширеною технологією одержання КНІ пластин є технологія *SMART-CUT*, що дозволяє виготовляти пластини високої якості діаметром 300 мм, які використовуються для виготовлення таких супервеликих інтегральних схем, як швидкодіючі процесори (робоча частота вища за 1 ГГц) і динамічна пам'ять (більша ніж 1 Гбіт). Головна країна-виробник — Франція. КНІ пластини за технологією іонного синтезу (*SIMOX*) виготовляються в Японії і Китаї. Ця технологія не така гнучка порівняно з процесом *SMART-CUT*, але дозволяє цим країнам бути незалежними від примхів світового ринку. Пластини КНС постійно виготовляють у невеликій кількості для потреб військової і космічної галузей у США і Росії. Технологія зонної рекристалізації (*ZMR*) використовується для виготовлення сенсорних приладів, що працюють в екстремальних умовах.

9.3. Транзистори КНІ часткового збідніння

Тонкоплівкові польові прилади, якими є КНІ МДП транзистори, поділяють на три групи залежно від товщини напівпровідникової плівки та її легування:

Товстоплівкові КНІ прилади, або прилади часткового збідніння (*Partially Depleted — PD*), у яких товщина плівки L більша ніж подвоєна максимальна товщина шару виснаження X_m:

$$L > 2X_m = 2\sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s(2\varphi_B)}{qN_A}}; \quad \varphi_B = \frac{kT}{q}\left[\ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)\right]$$

(для плівки *p*-типу легування).

Тобто область збідніння поширюється не на всю плівку (рис. 9.12, *б*).

Тонкоплівкові КНІ прилади, або прилади повного збіднення (*Fully Depleted — FD*), у яких товщина плівки менша за подвоєну максимальну товщину збідненого шару. Область збіднення займає всю плівку або більша за товщину плівки (рис. 9.12, *в*): $L < 2X_m$. У цьому випадку починають проявлятися класичні розмірні явища на дебаївській довжині екранування. Якщо концентрація легування $N_A \approx 1 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, то максимальна товщина області збіднення дорівнює $X_m = 90$ нм.

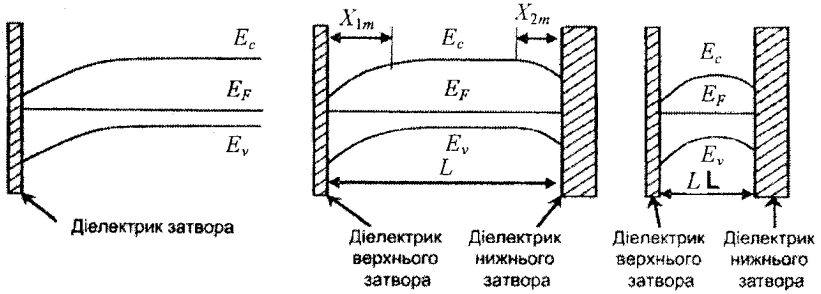


Рис. 9.12. Енергетичні діаграми для приповерхневого шару напівпровідника у стані збіднення (*а*); плівки напівпровідника у КНІ структурі неповного збіднення ($L > 2X_m$) (*б*); плівки напівпровідника у КНІ структурі неповного збіднення ($L < 2X_m$) (*в*)

Квантово-розмірні тонкоплівкові КНІ прилади, у яких товщина плівки порівняння з довжиною хвилі де Бройля $L \le \lambda_B = \dfrac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m^* E}}$ (для кремнію $L \approx 10$ нм).

У випадку приладів КНІ часткового збіднення, якщо плівку заземлено, то характеристики приладу не будуть відрізнятися від характеристик об'ємного приладу, але інтегральні схеми будуть мати усі перелічені вище переваги КНІ КМОН схем, тобто відсутність ефекту защіпання, малі паразитні ємності, підвищені робочі температури, знижену споживану потужність, високу радіаційну стійкість до імпульсної радіації і швидких частинок.

Якщо плівку не заземлено, то можуть проявлятися ефекти плаваючого потенціалу у плівці, основними з яких є:

• кінк-ефект;

• аномальний підпороговий нахил, або ефект паразитного біполярного транзистора;

• зменшення напруги пробою стоку;

• релаксаційні процеси у струмі каналу транзистора під час прикладання до затвора східчастої напруги.

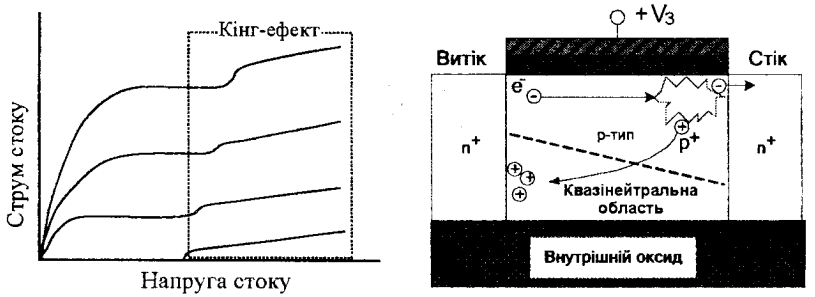
Ці ефекти виникають тому, що у напівпровідниковій плівці існує квазінейтральна область (рис. 9.12, *б*). Розглянемо ці ефекти більш детально.

9.3.1. Кінк-ефект

Кінк-ефект, або ефект перегину, з'являється на стік-стоковій характеристиці КНІ польового транзистора при підвищеній напрузі стоку (рис. 9.13, *а*).

Поява цього ефекту пояснюється генерацією електронно-діркових пар під час ударної іонізації в каналі приладу біля стоку, яка виникає, коли електрони досягають достатньої енергії (рис. 9.13, *б*). Генеровані електрони виходять у стік, а дірки дрейфують під дією електричного поля до витоку і збираються там у квазінейтральній області.

Накопичення дірок у цій області приводить до збільшення електричного поля, яке додатно зміщує витоковий *p-n* перехід у прямому напрямку, що збільшує електронний струм у каналі і частково нейтралізує дірки у квазінейтральній області.



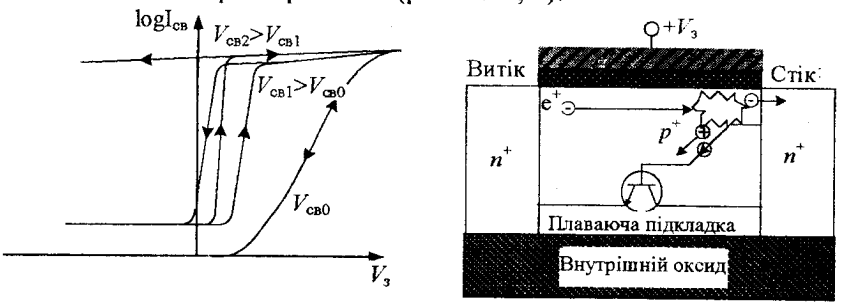
а *б*

Рис. 9.13. Схематичне зображення:
а — характеристики струму стоку від напруги стоку при появі кінк-ефекту;
б — фізичних процесів, які мають місце під час кінк-ефекту

9.3.2. Ефект паразитного біполярного транзистора

Ефект паразитного біполярного транзистора або аномальний підпороговий нахил виникає у стік-затворній характеристиці (рис. 9.14, *а*), коли напруга між стоком і витоком ($V_{св}$) досягає значення, при якому починається ударна іонізація електронно-діркових пар у каналі транзистора (рис. 9.14, *б*).

Генерація неосновних носіїв за допомогою ударної іонізації біля стоку приводить до *збільшення потенціалу* в підкладці і *зменшення порогової напруги* транзистора. У ряді випадків цей ефект спостерігається у підпороговій області, навіть коли струм стоку малий. У цьому випадку підпороговий нахил буде дуже малим (менше ніж 60 мВ на декаду). Якщо час життя дірок буде великим, то дірки, накопичуючись біля витоку, приводять до різкого збільшення струму стік/витік, що у свою чергу, збільшує ударну іонізацію електронно-діркових пар, тобто виникає позитивний зворотний зв'язок і подальший різкий стрибок струму. Позитивний зворотний зв'язок є самообмеженим, тому що збільшення потенціалу квазінейтральної області плівки збільшує напругу насичення на стоці, що приводить до зменшення електричного поля поблизу стоку і зменшення ефективності ударної іонізації. Якщо знижувати напругу на затворі, то буде зменшуватись потік електронів у каналі транзистора, а отже, зменшуватиметься генерація електронно-діркових пар, поки не зірветься позитивний зворотний зв'язок. Таким чином, буде спостерігатись гістерезис стік-затворної характеристики із малим нахилом характеристики (рис. 9.14, *а*).



а *б*

Рис. 9.14. Схематичне зображення:
а — характеристики струму стоку від напруги на затворі при вияві ефекту паразитного біполярного транзистора;
б — фізичних процесів, які спостерігаються під час вияву ефекту паразитного біполярного транзистора

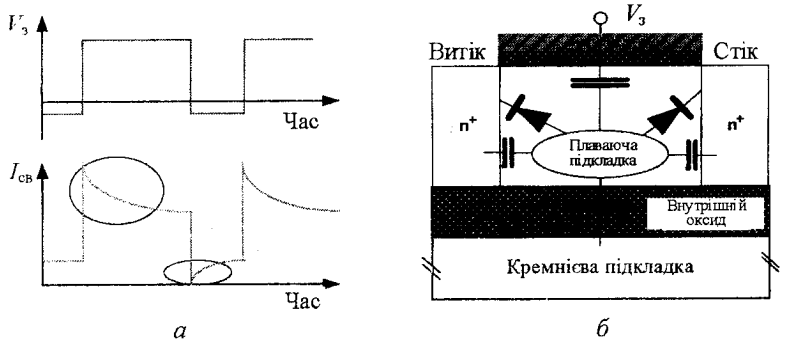
Якщо напруга на стоці дуже велика, то увімкнувши спочатку позитивний зворотний зв'язок, ми не зможемо його вимкнути зниженням напруги на затворі. В цьому випадку струм іде по квазінейтральній області і не керується напругою затвора. Таке явище (при великих напругах на стоці) називається *однотранзисторним защіпанням*.

У випадку початку ударної іонізації в каналі із плаваючим потенціалом також спостерігається зниження напруги пробою на стоці. Воно виникає за рахунок збільшеного струму, що проходить крізь стік.

9.3.3. Релаксаційні процеси у струмі каналу транзистора під час прикладання до затвора східчастої напруги

Релаксаційні процеси або ефекти перерегулювання (*overshoot effect*) у структурах з неповним збіднінням плівки (рис. 9.15, *а*) виникають у зв'язку з відсутністю швидкого обміну основними носіями між плівкою і контактами (*p-n* переходами стоку/витоку). Основними носіями для плівки *p*-типу провідності є дірки. Фактично існує тільки ємнісний зв'язок між квазінейтральною областю і контактами (рис. 9.15, *б*), який приводить до релаксаційних процесів.

Зростання потенціалу на затворі приводить до інжекції електронів у канал транзистора ($np > n_i^2$). Але в той же час нерівноважні дірки не можуть швидко вийти із плівки, що викликає зростання току інжекції (рис. 9.15, *а*) до того часу, поки нерівноважні дірки не рекомбінують.



а *б*

Рис. 9.15. Схематичне зображення:
а — ефектів перерегулювання струму стоку під час прикладання на затвор східчастої напруги; *б* — ємнісних зв'язків між квазінейтральною областю і контактами

Зменшення потенціалу на затворі приводить до різкого зменшення концентрації електронів у каналі і недостатньої концентрації дірок у плівці ($np < n_i^2$). Генерація дірок зумовлює додаткове зміщення переходу витоку і зростання струму в каналі (рис. 9.15, *а*).

Ефекти плаваючого потенціалу є паразитними ефектами під час роботи транзисторів, але деякі з них зараз використовуються для створення приладів динамічної пам'яті і прискорення часу переключення елементів КМОН логіки.

9.3.4. Методи пригнічення ефектів плаваючого потенціалу у плівці

Знизити чи позбавитися ефектів плаваючого потенціалу у напівпровідниковій плівці КНІ МОН транзисторів неповного збіднінння можна за допомогою таких підходів.

1. Створити контакт до кремнієвої плівки. Але у цьому випадку буде значно збільшена площа для виготовлення одного приладу, що значно зменшує можливу кількість елементів в одному кристалі інтегральної схеми.

2. Знизити час життя основних носіїв заряду у напівпровідниковій плівці поблизу області витоку. Для цього додатково імплантують іони інертного газу (аргону, Ar) у крайні області біля затвора (рис. 9.16).

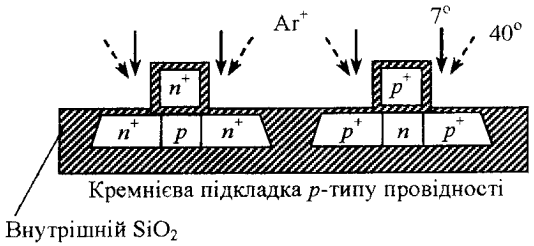


Рис. 9.16. Імплантація іонів Ar^+ у КМОН пару для пригнічення ефектів плаваючого потенціалу

3. Створити слаболеговані «висунуті» стік-витокові області (*Low-Doped Districts — LDD*) для зменшення електричного поля і вирогідності ударної іонізації біля стокових *p-n*-переходів (рис. 9.17).

4. Створити витік у КНІ МДН транзисторі із напівпровідника з меншою шириною забороненої зони для покращення виходу основних носіїв заряду із плівки у витік та їх збільшеної рекомбінації.

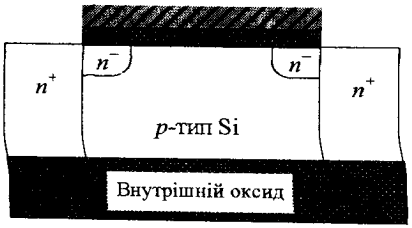
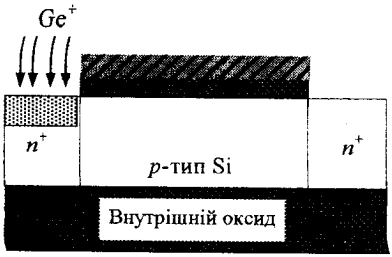


Рис. 9.17. КНІ МДН транзистор із *LDD* областями



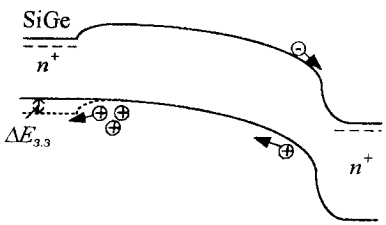


Рис. 9.18. КНІ МДН транзистор з витоком із SiGe та принцип його роботи

Для цього проводять додаткову імплантацію іонами германію в область витоку для створення в ньому кремній-германієвого сплаву, який має зменшену ширину забороненої зони порівняно із кремнієм (рис. 9.18).

5. Створити КНІ МДН транзистор повного збіднення, де відсутня *квазінейтральна область*.

9.4. Транзистори КНІ повного збіднення

9.4.1. Основні поняття, порогова напруга

Для транзисторів повного збіднення важливим моментом є величина і полярність прикладеної напруги до напівпровідникової підкладки.

У такому КНІ транзисторі існують дві межі поділу діелектрик-напівпровідник, потенціал яких пов'язаний один з одним. На кожній межі поділу може реалізуватися три зарядових стани відносно основних носіїв заряду (збагачення, збіднення та інверсія), і залежно від напруги на затворі $V_{з1}$ та на підкладці $V_{з2}$ у приладі може реалізуватися дев'ять зарядових станів (рис. 9.19).

Однак робочих станів для однозатворного транзистора, як правило, чотири. Для *n*-канального транзистора, що працює в інверсній моді, можна визначити такі чотири робочі стани (рис. 9.20):

1) робоча межа в інверсії, нижня — у збіднінні;
2) робоча межа в інверсії, нижня — у збагаченні;
3) робоча межа у збіднінні, нижня — у збіднінні;
4) робоча межа у збіднінні, нижня — у збагаченні.

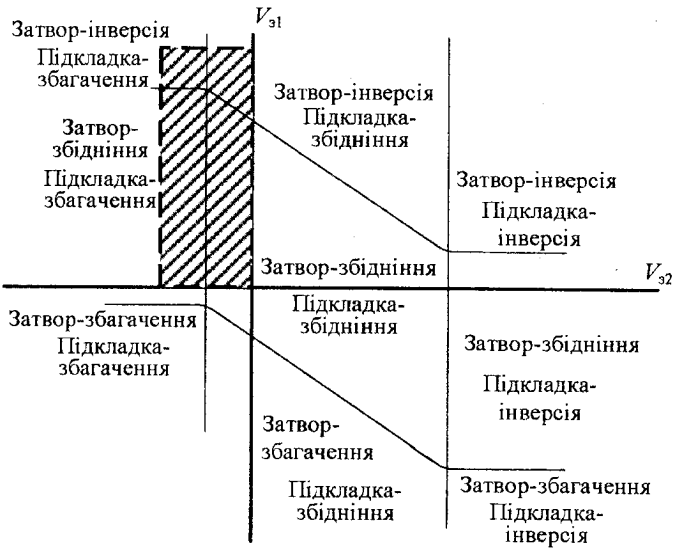


Рис. 9.19. Схематичне зображення зарядових станів на межах поділу затворний діелектрик — напівпровідникова плівка і внутрішній діелектрик — напівпровідникова плівка від напруги на затворі і підкладці

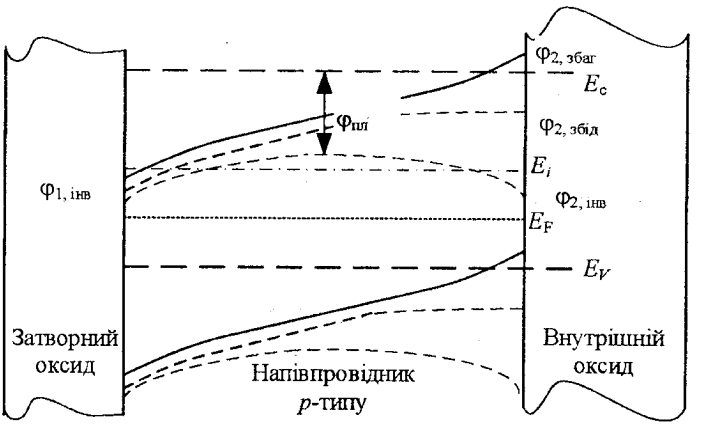


Рис. 9.20. Залежність потенціалу на межі поділу затворний діелектрик — напівпровідникова плівка від потенціалу внутрішній діелектрик — напівпровідникова плівка

Вираз для порогової напруги в транзисторі повного збіднення відрізняється від виразу для порогової напруги об'ємного приладу, тому що вона залежить від напруги на підкладці.

Якщо в об`ємному приладі

$$V_{\text{п}} = V_{\text{п.з}} + 2\varphi_{\text{в}} + \frac{qN_aX_m}{C_{\text{ок}}}, \tag{9.1}$$

де $V_{\text{п.з}} = \Phi_{MS} - \frac{Q_{\text{ок}}}{C_{\text{ок}}}$, $\varphi_{\text{в}} = \frac{kT}{q}\ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right)$ і $X_m = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Si}}2\varphi_{\text{в}}}{qN_a}}$, то у транзистора інверсного типу повного збіднення у випадку *збагачення* нижньої межі поділу $\varphi_{S2} \approx 0$:

$$V_{\text{п1,збаг2}} = V_{\text{п.з1}} + \left(1 + \frac{C_{\text{Si}}}{C_{\text{ок1}}}\right)\varphi_{\text{в}} + \frac{qN_aL_{\text{Si}}}{2C_{\text{ок1}}}. \tag{9.2}$$

Якщо $L_{\text{Si}} = 80\,\text{нм}; N_a = 10^{16}\,\text{см}^{-3}; t_{\text{ок}} = 30\,\text{нм}$ і $X_m = 90$ нм, то другий член у виразі (9.2) дорівнює

$$\left(1 + \frac{\varepsilon_{\text{Si}}\,t_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{SiO}_2}\,t_{\text{Si}}}\right) = 1 + \frac{12}{4}\cdot\frac{30}{80} = 1 + \frac{9}{8} = 2\frac{1}{8},$$

а $\frac{qN_aL_{\text{Si}}}{2C_{\text{ок1}}}$ принаймні у два рази менший, ніж $\frac{qN_aX_m}{C_{\text{ок}}}$ у виразі (9.1).

Отже, порогова напруга у транзисторі повного збіднення буде меншою, ніж порогова напруга в об'ємному МДН транзисторі.

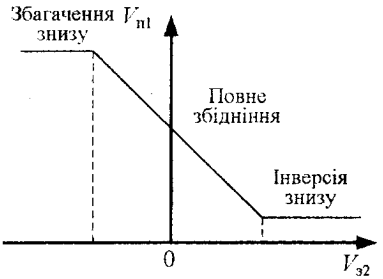


Рис. 9.21. Залежність порогової напруги КНІ транзистора повного збіднення від напруги на підкладці

Якщо на нижній межі поділу реалізується збіднення, то порогову напругу можна записати у такому вигляді:

$$V_{\text{п1,збід2}} = V_{\text{п.з1,збаг2}} - \frac{C_{\text{Si}}C_{\text{ок2}}}{C_{\text{ок1}}(C_{\text{Si}} + C_{\text{ок2}})}\left(V_{\text{з2}} - V_{\text{п2,збаг1}}\right),$$

тобто порогова напруга КНІ транзистора повного збіднення буде лінійно пов'язана з напругою на підкладці (рис. 9.21).

9.4.2. Особливості роботи КНІ транзисторів повного збідніння

Розглянемо випадок, коли кремнієва плівка має *p*-тип провідності і товщину порядку максимальної товщини збідніння. Прикладемо до затвора і до підкладки однакову напругу, що відповідає збідненню або інверсії (див. рис. 9.20). У цьому режимі область просторового заряду (ОПЗ) поширюється на всю товщину плівки і в результаті прикладання напруги відбувається зниження меж енергетичних зон (порівняно з об'ємом) по всій плівці. Позначимо зниження потенціалу всередині плівки через $\varphi_{пл}$. Інтуїтивно зрозуміло, що чим тонша плівка, тим менше потенціал на поверхні буде відрізнятися від потенціалу всередині плівки, тобто відбувається випрямлення зон. Таким чином:

- по-перше, відбувається додаткове «наповнення» плівки електронами;
- по-друге, напруженість поля в плівці буде меншою, ніж в об'ємному транзисторі за тієї ж напруги і легуванні плівки.

Оскільки рухливість у каналі можна описати емпіричним виразом

$$\mu_n(y) = \mu_{\max}\left[\frac{E_c}{E_{eff}}\right]^c,$$

де $\mu_{\max}$, E_c — параметри, залежні від процесу окиснення і властивостей приладу.

Зниження напруженості поля E_{eff} приводить до підвищення рухливості носіїв заряду в каналі КНІ транзисторів повного збідніння порівняно з об'ємними транзисторами того ж типу.

Підпороговий нахил стік-затворної характеристики польового МДН транзистора — дуже важлива характеристика, яка визначає швидкість переключення приладу від закритого до відкритого стану, тобто швидкодію приладу. Для МДН транзистора він визначається виразом

$$S = \frac{dV_з}{d\left(\log I_{св}\right)}. \qquad (9.3)$$

Для об'ємного приладу, якщо не брати до уваги ємність поверхневих станів на межі поділу діелектрик — напівпровідник, вираз (9.3) набуває вигляду

$$S = \frac{kT}{q}\log(10)\left[1 + \frac{C_{\text{збід}}}{C_{\text{ок}}}\right],$$

де $C_{\text{збід}}$ — мінімальна ємність збідніння, $C_{\text{збід}} = \varepsilon_0\varepsilon_{Si}/X_m$.

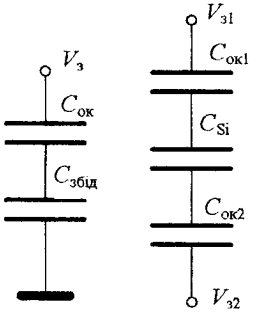


Рис. 9.22. Найпростіша еквівалентна схема:
а — МДН об'ємного транзистора;
б — КНІ транзистора повного збідніння

Найпростішу еквівалентну схему МДН об'ємного транзистора і КНІ транзистора повного збідніння наведено на рис. 9.22, звідки підпороговий нахил КНІ транзистора повного збідніння має вигляд:

$$S = \frac{kT}{q}\log(10)\left[1 + \frac{1}{C_{ок1}}\left(\frac{C_{Si}C_{ок2}}{C_{Si} + C_{ок2}}\right)\right]. \quad (9.4)$$

У зв'язку з тим, що внутрішній оксид, як правило, значно товщий за підзатворний оксид $C_{ок2} << C_{ок1}$, а ємність збідненої плівки кремнію $C_{Si} = \varepsilon_0\varepsilon_{Si}/L$ значно більша за ємність внутрішнього діелектрика $C_{ок2} << C_{Si}$, вираз (9.4) може бути перетворений у таку просту форму

$$S = \frac{kT}{q}\log(10).$$

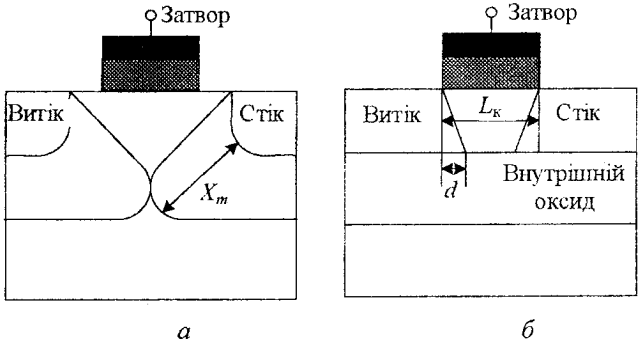
Тобто, підпороговий нахил КНІ транзистора є *найменшим теоретично можливим нахилом* і за кімнатної температури дорівнює 63 мВ на декаду.

Зменшення товщини плівки дозволяє значно зменшити довжину каналу приладу. Однак зі зменшенням довжини каналу менше ніж 1 мкм починають виявлятися так звані *ефекти короткого каналу*, що пов'язані із впливом ОПЗ стік-витокових *p-n* переходів на керування потоком носіїв у каналі.

Розглянемо основні ефекти короткого каналу.

1. Було показано, що ОПЗ стік-витокових переходів збільшують свою товщину від поверхні в об'єм МДН транзисторного каналу (рис. 9.23, *а*). Якщо довжина каналу L стає порівнянною з товщиною ОПЗ переходів, то може виникнути перекриття цих областей в об'ємі приладу і відсутність керування всім каналом з боку

затвора. Якщо ж ми використовуємо КНІ структуру з товщиною плівки $L << X_m$, то товщина ОПЗ переходів на нижній межі поділу буде меншою порівняно з довжиною каналу ($L_к >> d$), і цей ефект не буде впливати на роботу приладу.



а *б*

Рис. 9.23. Схематичне зображення ефекту короткого каналу в об'ємному МДН транзисторі (*а*) та КНІ транзисторі повного збіднiння (*б*)

Якщо ж на підкладку подати напругу, що збагачує нижню межу плівки, то керування каналом ще покращиться, тому що зменшиться товщина керованого каналу.

2. Інший ефект короткого каналу — зниження бар'єра, індуковане стоком (*Drain-Induced Barrier Lowering — DIBL*), — зумовлено розподілом напруги, що керує зарядом у каналі, між зарядом у каналі і в ОПЗ стік-витокових переходів. Ефект викликається зменшенням об'ємного заряду, що контролюється затвором, унаслідок збільшення збідненої зони *р-п* переходів стоку і витоку при збільшенні напруги на стоці. У приладах повного збіднiння цей ефект також пригнічений.

Слід відмітити, що КНІ транзистори повного збіднiння є нестійкими до повної дози випромінювання, тому що накопичення заряду у внутрішньому товстому діелектрику значно впливає на порогову напругу робочого приладу.

Для підвищення радіаційної стійкості треба зменшувати товщину внутрішнього діелектрика або зменшувати вплив заряду, що накопичується у ньому, на роботу МДН КНІ транзистора.

9.4.3. Багатозатворні КНІ транзистори

Для покращення керованістю струмом в каналі транзистора і пригнічення ефектів короткого каналу необхідно зменшувати товщину кремнієвої робочої плівки. Однак зменшення товщини плівки приводить до збільшення опору контактів стік/витік, що погіршує роботу приладу (зменшується величина струму насичення). Для вирішення цієї проблеми при збереженні керованості струмом і пригніченні ефектів короткого каналу було запропоновано багатозатворні транзистори, які найпростіше можна створити на КНІ структурах (рис. 9.24).

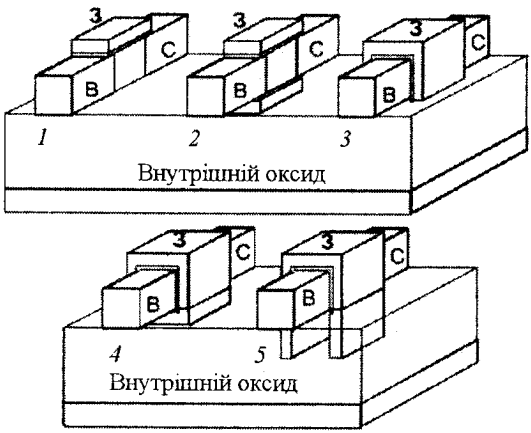


Рис. 9.24. Схеми різних типів КНІ транзисторів:
1 — однозатворний; *2* — двозатворний; *3* — тризатворний;
4 — чотиризатворний або транзистор із затвором,
що оточує; *5* — π-затворний

Першою реалізацією такого типу приладів було виготовлення *двозатворного КНІ транзистора* (рис. 9.24, прилад *2*), який було запропоновано у 1984 р. Балестрою зі співавторами (MINATEC, Франція). Для цього було зроблено позитивний затвор знизу приладу і з'єднано з верхнім затвором. Для підвищення ефективності приладу потрібно забезпечити однакову товщину діелектричного шару у верхньому і нижньому затворних діелектриках, що є складним завданням.

Необхідно відмітити, що для тонкоплівкових двозатворних транзисторів визначення порогової напруги не відповідає критерію $\varphi_S = 2\varphi_B$. У цьому випадку струм у каналі транзистора виникає вже у режимі слабкої інверсії (як ми згадували, плівка додатково «насичується» електронами). Гранична напруга зменшується зі зменшенням товщини плівки.

Двозатворні транзистори досить важко реалізувати на практиці. Один з варіантів — створення тонкої кремнієвої стінки за допомогою травлення з подальшим локальним прокисненням цієї стінки поблизу кремнієвої підкладки. Це так званий *DELTA* або «пальчиковий» транзистор (*FinFET*), який можна представити як тризатворний транзистор з дуже малою шириною кремнієвої плівки (рис. 9.24, прилад *3*).

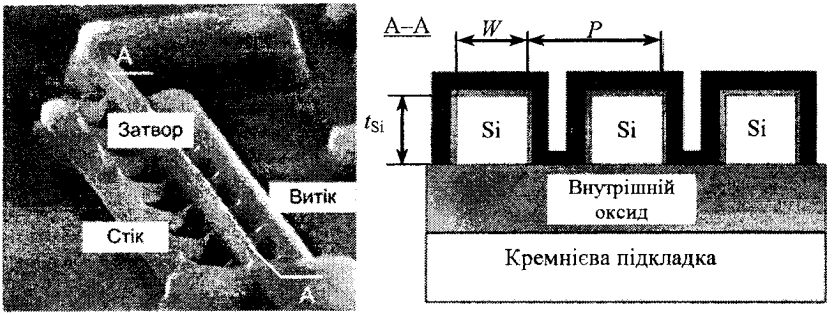
Найбільш ідеальним тонкоплівковим приладом є *транзистор з оточуючим затвором* (*Gate-all-Arround, GAA MOSFET*), у якому затвор повністю оточує канал транзистора (рис. 9.24, прилад *4*). Для виготовлення такого транзистора використовують стандартні КНІ пластини типу *SIMOX* або *UNIBOND*; в оксиді протравлюють порожнину, а потім окиснюють кремнієву «балку». Оксид росте як зверху плівки, так і знизу порожнини. Потім наносять легований полікремній, що заповнює порожнину і використовується як затворний матеріал.

Такий прилад має вже розглянуті переваги тонкоплівкового КНІ транзистора, в якому легко реалізується режим об'ємної інверсії, а також максимальна рухливість носіїв заряду, максимальна температура роботи приладу (через відсутність струмів витоку і можливості створення стік-витокових *p-n* переходов з мінімальною площею, що контактує з каналом). Оскільки оточуючий плівку діелектрик — тонкий, то теплообмін з підкладкою поліпшений порівняно зі звичайними КНІ системами. Крім того, підвищується радіаційна стійкість такого приладу до повної накопиченої дози. Однак складно виготовляти прилади з коротким каналом.

У багатозатворних транзисторах реалізується збільшене проходження струму у перерахунку до густини струму у звичайному однозатворному приладі. Якщо дослідити багатоканальний тризатворний прилад (рис. 9.25), то струм на одиницю ширини приладу набуває вигляду

$$I_{\text{св}} = I_{\text{св0}} \frac{W + 2t_{\text{Si}}}{P},$$

де W і t_{Si} — ширина і товщина кремнієвої балки відповідно; P — крок; $I_{\text{св0}}$ — струм у каналі однозатворного планарного приладу одиничної ширини.



а *б*

Рис. 9.25. Багатоканальний «пальчиковий» транзистор (*FinFET*), виготовлений фірмою *INTEL* у 2002 р. (*а*) та його схематичне зображення у перерізі А–А (*б*)

Якщо використовується *FinFET*, де $W << t_{\text{Si}}$, то $I_{\text{св}} = I_{\text{св0}} \frac{2t_{\text{Si}}}{P}$,

для тризатворного приладу, де $W = t_{\text{Si}}$, $I_{\text{св}} = I_{\text{св0}} \frac{3W}{P}$.

Тобто крок приладу повинен бути меншим за $3W$ для того, щоб проходив струм у каналі більший, ніж в однозатворному приладі. Можна показати, що проходження струму може бути збільшено у два рази при відповідному доборі параметрів багатоканального транзистора. Багатозатворні КНІ транзистори повного збіднення планується використовувати в інтегральних схемах, у яких технологічний процес буде дозволяти створювати довжини каналів транзисторів менші за 32 нм.

9.5. Квантово-розмірні транзистори КНІ

Квантово-розмірні тонкоплівкові КНІ прилади — це прилади, у яких товщина плівки порівнянна або менша, ніж довжина хвилі де Бройля, і в яких виявляються квантові ефекти, тобто виникає

квантування енергії. Якщо ми маємо плівку завтовшки $L_Z \le \lambda_B$, то рух вільних носіїв поперек плівки буде обмежено умовою утворення стоячих хвиль де Бройля:

$$L_Z = \frac{n\lambda_B}{2}, \text{ де } n = 1, 2, 3...$$

Таким чином, у тонкій плівці КНІ транзистора утвориться двовимірний електронний газ (2D газ).

Хвильова функція $\Psi(z)$, яка описує розподіл електронів в об'ємі матеріалу і відповідні енергії електронів, у загальному випадку може бути розрахована із спільного розв'язку рівняння Шредингера і Пуассона:

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m^*}\dfrac{d^2\psi(z)}{dz^2} - q\Phi(z)\psi(z) = E_n\psi(z); \\ \dfrac{d^2\Phi(z)}{dz^2} = \dfrac{q\left[N_a + n(z)\right]}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}}, \end{cases} \tag{9.5}$$

де $\Phi(z)$ — потенціал у напрямку z.

Якщо ступінь легування плівки невисокий та інверсний заряд теж малий (прикладена до приладу напруга відповідає пороговій напрузі), то кремнієву плівку можна розглядати як прямокутну потенціальну яму, тобто

$$\Phi(z) = \begin{cases} 0;\ 0 \le z \le L_z; \\ \infty;\ L_z \le z \le 0. \end{cases}$$

У цьому випадку розв'язок рівнянь (9.5) набуває вигляду: $\psi(z) = \sin\left(\dfrac{n\pi z}{L_z}\right)$ і $E_z = \dfrac{\hbar}{2m*}\left(\dfrac{n\pi}{L_z}\right)^2$. У графічному вигляді розв'язок наведено на рис. 9.26, *а*.

Отриманий результат свідчить про те, що поблизу порога відкривання двозатворного транзистора максимальна концентрація електронів спостерігається всередині плівки, тоді як у класичному випадку максимальна концентрація неосновних носіїв повинна спостерігатися на межах поділу напівпровідник — діелектрик.

Якщо $\Phi(z)$ буде мати слабопараболічну форму, то електрони починають притягатися до затворів, а енергетичні рівні зсуваються вище і спарюються (рис. 9.26, *б*).

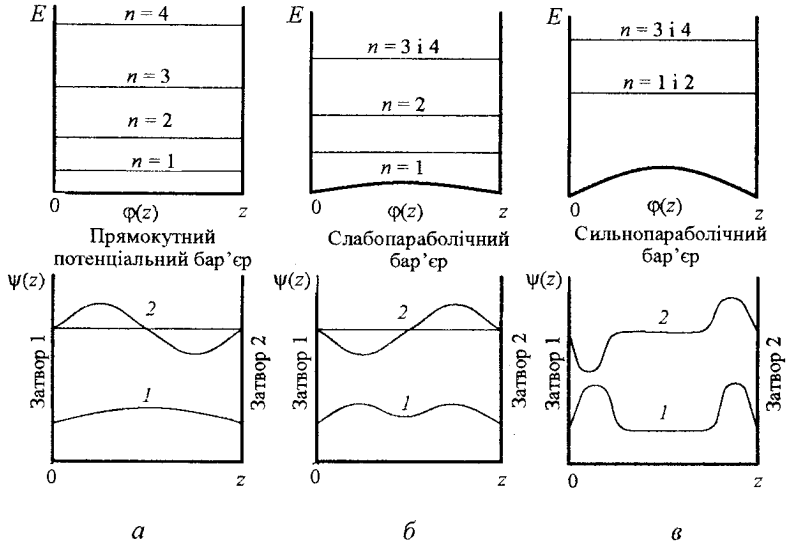


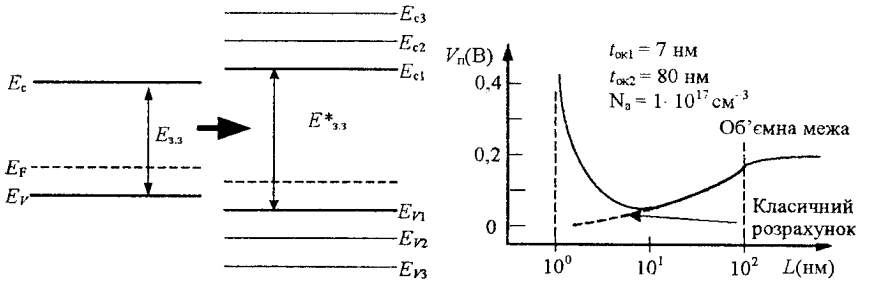
Рис. 9.26. Енергія квантування і розподіл густини електронного заряду у квантово-розмірних плівках у випадку:
а — нульового; *б* — слабопараболічного;
в — сильнопараболічного розподілу потенціалу у плівці

Таким чином, під час прикладання позитивної напруги до затворів двозатворного квантово-розмірного КНІ транзистора інверсія носіїв (тобто поява електронів у цьому випадку) буде спостерігатися в об'ємі плівки, а не на поверхні напівпровідникової плівки, як це має місце у класичному випадку. Такий ефект називається *об'ємною інверсією.*

У випадку об'ємної інверсії при протіканні струму носії взаємодіють в основному з об'ємними фононами, а не з шорсткостями на межах поділу, тому *рухливість носіїв буде вищою*, ніж у неквантових плівках.

Важливим проявом квантування є *збільшення ширини забороненої зони* за рахунок того, що нижній дозволений рівень енергії в зоні провідності піднімається над E_c, а верхній рівень у валентній зоні опускається нижче E_v (рис. 9.27, *а*).

Унаслідок збільшення ширини забороненої зони *порогова напруга* транзисторів із плівками товщиною, меншою ніж 10 нм, ефективно *збільшується* (рис. 9.27, *б*).



а *б*

Рис. 9.27. Схема: *а* — квантування зони провідності і валентної зони; *б* — розрахунку порогової напруги у КНІ інверсному транзисторі для класичного і квантового випадків

Збільшення ширини забороненої зони також приводить до зменшення власної концентрації носіїв, тобто *збільшення товщини шару просторового заряду*, що приводить до росту ефектів короткого каналу, якщо використовуються *p-n* переходи як стік і витік. Таким чином, при масштабуванні приладів у діапазоні 10 нм і менше треба заміняти *p-n* переходи на омічні контакти і створювати прилади типу збагачення.

У випадку існування 2D газу в кремнієвій плівці КНІ транзистора зростання напруги на затворі приводить до послідовного заповнення підзон.

Унаслідок міжзонного розсіювання рухливість носіїв зменшується щораз при переході від однієї до іншої підзони, що виявляється у флуктуації струму в каналі зі збільшенням напруги на затворі (рис. 9.28).

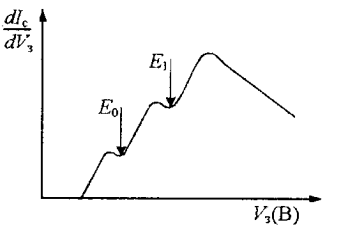
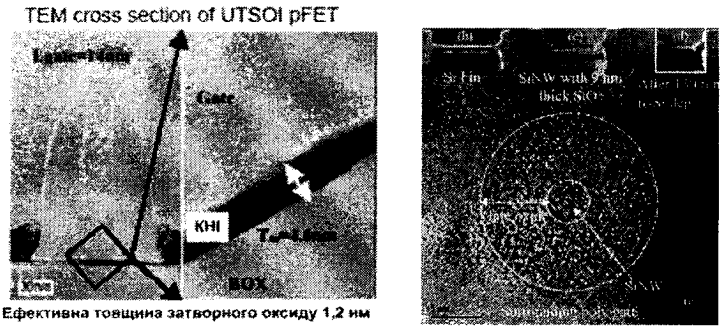


Рис. 9.28. Похідна стік-затворної характеристики квантово-розмірного КНІ транзистора із 2D газом електронів у каналі

На даний час на основі КНІ систем отримано різні об'єкти і прилади для вивчення квантово-розмірних явищ. Створено польовий транзистор з супертонкою кремнієвою плівкою (рис. 9.29, *а*) та інтегральні схеми на його основі. Показано можливість виготовлення польового транзистора на квантовій кремнієвій нитці (тобто в каналі якого утворений одновимірний електронний газ) (рис. 9.29, *б*), який демонструє хороші електричні характеристики.

Вивчаються ефекти тунелювання крізь підзони в *p-n* переходах, керованих затвором. Реалізовано прилади, в яких електронне перенесення у квантовій нитці проходить за механізмом кулонівської блокади (так званий одноелектронний транзистор).



а *б*

Рис. 9.29. Квантово-розмірні КНІ прилади:
а — супертонкоплівковий польовий транзистор із товщиною каналу 7 нм (*INTEL*, 2002 р.);
б — квантовий нитковий польовий транзистор з діаметром каналу 3 нм (*IBM*, 2006 р.)

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Визначте позитивні якості та недоліки систем КНС.
2. Що таке процес Smart Cut?
3. Опишіть технологію отримання супертонких плівок кремнію на ізоляторі.
4. Які переваги інтегральних схем, що виготовлені на основі КНІ систем, порівняно із традиційними КМОН схемами?
5. Які ви знаєте ефекти плаваючої плівки в КНІ транзисторах і як їх можна подолати?
6. Які позитивні якості мають КНІ транзистори повного збіднення?
7. Як квантування плівки впливає на характеристики КНІ МДН транзистора?
8. Порівняйте електричні характеристики одно-, дво- і тризатворного транзисторів.

Розділ 10
ОДНОЕЛЕКТРОННІ ПРИЛАДИ

10.1. Основні елементи одноелектронних приладів

Одноелектронні прилади — *це прилади, які виявляють одноелектронну точність під час перенесення заряду, основану на ефекті кулонівської блокади.*

Ефект кулонівської блокади розглянуто у розділі 6, де було показано, що ефект має місце за кімнатних температур, коли розмір частинки досягає значення 3–2 нм. За таких розмірів енергія квантування $\left(E_{\text{кв}} = \frac{\hbar}{2m^*}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2\right)$ стає порівнянною або більшою, ніж кулонівська потенціальна енергія заряджання наночастинки $\left(E_{\text{кул}} = \frac{q^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_S d}\right)$ для більшості матеріалів, де d — діаметр наночастинки. Тому частинки з такими малими розмірами називаються *квантовими точками*.

Використовуючи наночастинки з такими малими розмірами для створення приладів, маємо дві основні проблеми.

Перша проблема — це *складність технології* виготовлення таких нановключень. Друга проблема — *висока чутливість* транспортних властивостей носіїв заряду в таких системах *від розміру і виду квантових точок, а також присутності домішок і зарядів поблизу них*.

Тому дуже важливо створювати такі одноелектронні прилади, в яких повна енергія значно більша за теплову енергію, де повна енергія складається із квантової і кулонівської. У ряді випадків вдається створити прилади, що працюють, коли квантові ефекти пригнічено.

Одним із головних елементів одноелектронних приладів є *одноелектронний ящик*. Прилад складається з одного нанорозмірного острівця, відділеного від витокового електрода тунельним бар'єром. Зовнішнє електричне поле прикладається до острівця за допомогою іншого електрода (затвора), відділеного від острівця більш товстим ізолятором, що не дозволяє тунелювання (рис. 10.1).

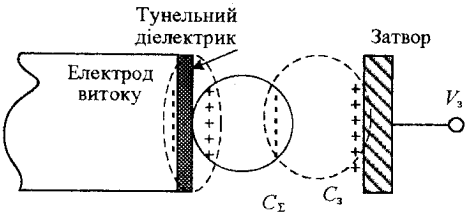


Рис. 10.1. Схематичне зображення наведення заряду
в одноелектронному ящику

Поле змінює електричний потенціал острівця і таким чином визначає умову тунелювання електронів. Вільна енергія системи W може бути описана як

$$W = \frac{(nq - Q_з)^2}{2C_Σ} + \text{const},$$

де nq — заряд острівця; $Q_з \equiv C_з V_з$ — зовнішній заряд; $C_з$ — ємність затвор-острівець; $C_Σ$ — сумарна ємність системи.

Важливо відмітити, що $Q_з$ — безперервна величина і може бути частиною електронного заряду, тоді як nq — дискретна величина, тобто у виразі вільної енергії для одноелектронного ящика вже включена дискретність змінення заряду.

Було показано, що тунелювання електрона крізь бар'єр є завжди випадковий процес з імовірністю Г, що залежить від зменшення ΔW вільної електростатичної енергії системи в результаті цього тунелювання

$$\Gamma(\Delta W) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

За таких температур, коли процес визначається в основному тунелюванням, заряд на острівці буде *східчастою функцією* від напруги на затворі (рис. 10.2). При цьому передбачається, що не проходять кілька одночасних тунельних процесів, тобто опір усіх тунельних бар'єрів системи R значно більший, ніж квантова одиниця опору R_Q

$$R >> R_Q \equiv \frac{\pi\hbar}{2q^2} \approx 6{,}5 \cdot 10^3 \text{ Ом}.$$

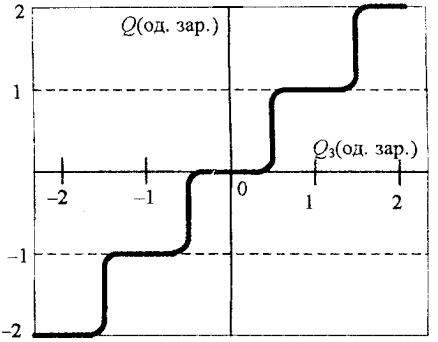


Рис. 10.2. Залежність накопичення заряду на нановістрівці одноелектронного ящика від зведеного заряду на затворі

Природа кулонівських сходинок дуже проста: збільшення напруги на затворі U_3 приводить до притягання все більше і більше електронів на острівець. Дискретність проходження електрона крізь слабопрозорий бар'єр приводить до дискретності росту заряду. Захоплення кожного наступного електрона східчасто зменшує енергію системи.

Основні недоліки одноелектронного ящика як компонента електричного ланцюга:

1) *система не має внутрішньої пам'яті* — кількість електронів на острівці прямо пропорційна до прикладеної напруги U_3, тобто такий елемент не може бути використаний для накопичення інформації;

2) крізь такий елемент *не можна пропускати постійний струм* і для вимірювання пройденого заряду потрібен надчутливий електрометр.

Одноелектронна пастка. Узагальненням одноелектронного ящика може бути одновимірна послідовність N острівців, розділених між собою тунельними бар'єрами (рис. 10.3). Основною особливістю такої системи є її *внутрішня пам'ять*, тобто у визначеній області прикладених до затвора напруг система може мати один або кілька заряджених станів на крайньому острівці.

Фізичний зміст збереження цих заряджених станів полягає в такому. Електрон, локалізований в одному з острівців нитки, поширює своє поле на деяку відстань порядку

$$M = \left(\frac{C}{C_0}\right)^{1/2},$$

де C — взаємна ємність між найближчими острівцями; C_0 — ефективна ємність острівця.

Це поле приводить до деякого відштовхування від крайнього острівця на відстань порядку M.

Таким чином, електростатична енергія цієї нитки має максимум десь усередині нитки (рис. 10.3, *б*).

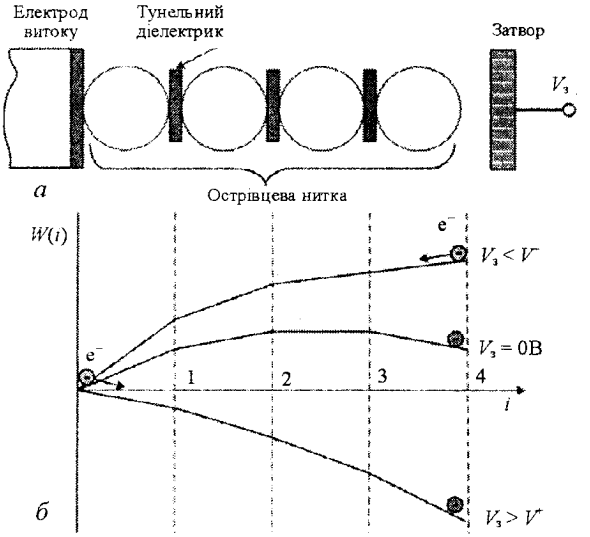


Рис. 10.3. Схема: *а* — одноелектронної пастки;
б — розподілу електростатичної енергії вздовж
острівцевої нитки залежно від прикладеної напруги на затвор

Прикладаючи досить велику напругу $V_з > V^+$, можна створити такий енергетичний профіль, що електрон буде спрямовано на крайній острівець. Якщо нитка не занадто довга $N < M$, то наступні електрони будуть відчувати відштовхування першого електрона і виникне кулонівська блокада. Якщо напругу зменшити до вихідного стану, то електрон буде захоплений на крайньому острівці. Прикладаючи деяку напругу, меншу ніж V^-, можна виштовхнути електрон із пастки.

10.2. Одноелектронний транзистор

10.2.1. Кулонівська блокада під час проходження заряду крізь два тунельних бар'єри

Два тунельних бар'єри — це головний елемент одноелектронного транзистора (ОЕТ). На рис. 10.4, *а* наведено схематично два тунельних переходи, на рис. 10.4, *б* зображено їх електричну схему. Для з'ясування вимог перенесення заряду крізь таку систему потрібно визначити зміну повної енергії системи під час проходження електронів крізь переходи 1 і 2.

Якщо крізь перехід 1 пройшло n_1 електронів, а крізь перехід 2 — n_2 електронів, то в загальному випадку повна енергія системи буде дорівнювати:

$$E(n_1,n_2) = E_S(n_1,n_2) - W_S(n_1,n_2),$$

де $E_S(n_1,n_2)$ — електростатична енергія, що накопичується у ланцюзі; $W_S(n_1,n_2)$ — робота, яку виконує джерело напруги під час проходження n_1 електронів крізь перехід 1 та n_2 електронів крізь перехід 2, і які дорівнюють

$$E_S = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2}, \qquad (10.1\text{ а})$$

$$W_S = V_{\text{св}}(\Delta Q_1 + \Delta Q_2). \qquad (10.1\text{ б})$$

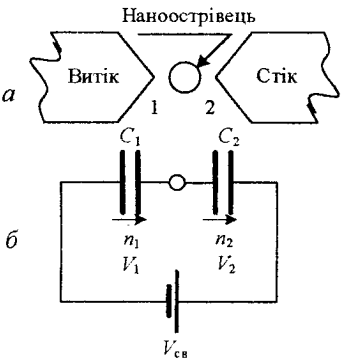


Рис. 10.4. Схематичне зображення:
а — наносистеми із двома тунельними переходами;
б — електричної схеми наносистеми

Розрахуємо заряди, що накопичуються на переході 1 і 2 ($Q_1 = C_1V_1$ та $Q_2 = C_2V_2$). Візьмемо до уваги, що заряд, який накопичується на наноострівці, дорівнює

$$Q = Q_2 - Q_1 = q(n_2 - n_1) \equiv -qn.$$

Оскільки $V_2 = V_{\text{св}} - V_1$,

$$C_2(V_{\text{св}} - V_1) - C_1V_1 = -qn. \qquad (10.2)$$

Із рівняння (10.2) отримуємо рівняння для визначення V_1:

$$V_1 = \frac{C_2V_{\text{св}} + qn}{C_1 + C_2} = \frac{1}{C_\Sigma}(C_2V_{\text{св}} + qn),$$

де $C_\Sigma = C_1 + C_2$.

Таким же чином отримуємо рівняння для V_2:

$$V_2 = \frac{1}{C_\Sigma}(C_1 V_{\text{св}} - qn).$$

Тоді $Q_1 = \frac{C_1}{C_\Sigma}(C_2 V_{\text{св}} + qn)$ і $Q_2 = \frac{C_2}{C_S}(C_1 V_{\text{св}} - qn)$, а електростатична енергія системи, яка описується рівнянням (10.1 а), набуває вигляду:

$$E_S = \frac{1}{2C_\Sigma}(C_1 C_2 V_{\text{св}}^2 + Q^2). \qquad (10.3)$$

Визначимо роботу, яку виконує джерело напруги під час цього процесу. Якщо один електрон тунелює із наноострівця крізь перехід 2 $\left(n_2' = n_2 + 1\right)$, то кількість електронів на острівці зменшиться до $\left(n' = n - 1\right)$, тоді як заряд на острівці збільшиться: $Q' = Q + q$. При цьому спад напруги на переході 1 визначається як $V_1' = V_1 - \frac{q}{C_\Sigma}$, і щоб відновити напругу із джерела, повинен пройти заряд $\Delta Q = -q\frac{C_1}{C_\Sigma}$. Якщо n_2 електронів тунелюють крізь перехід 2, то із витоку повинен вийти заряд $\Delta Q_1 = -q\frac{n_2 C_1}{C_\Sigma}$. Тоді при перенесенні заряду n_1 крізь перехід 1 із витоку вийде заряд $\Delta Q_2 = -q\frac{n_1 C_2}{C_\Sigma}$.

Вираз для роботи, що здійснюється джерелом для перенесення n_1 електронів крізь перехід 1 та n_2 електронів крізь перехід 2, отримують за допомогою виразу (10.1 б):

$$W_S = -\frac{qV_{\text{св}}}{C_\Sigma}\left(n_1 C_2 + n_2 C_1\right). \qquad (10.4)$$

Повну енергію всього ланцюга можна знайти за допомогою виразів (10.3) і (10.4):

$$E\left(n_1, n_2\right) = \frac{1}{2C_\Sigma}\left(C_1 C_2 V_{\text{св}}^2 + Q^2 + \frac{qV_{\text{св}}}{C_\Sigma}(n_1 C_2 + n_2 C_1)\right).$$

Зміну повної енергії під час тунелювання електрона крізь перехід 1 отримують у вигляді:

$$\Delta E_1^{\pm} = E(n_1, n_2) - E(n_1 \pm 1, n_2) = \frac{q}{C_\Sigma}\left[-\frac{q}{2} \mp (qn + C_2 V_{\text{св}})\right], \quad (10.5\ \text{а})$$

а крізь перехід 2:

$$\Delta E_2^{\pm} = E(n_1, n_2) - E(n_1, n_2 \pm 1) = \frac{q}{C_\Sigma}\left[-\frac{q}{2} \pm (qn - C_1 V_{\text{св}})\right]. \quad (10.5\ \text{б})$$

Для того щоб процес переходу електрона мав місце, повна енергія системи під час цього процесу повинна знижуватись, тобто $\Delta E_{1,2}^{\pm} > 0$. У випадку нейтрального наноострівця, $qn = 0$, вирази (10.5 а, б) можуть бути представлені у загальному вигляді як

$$\Delta E_{1,2}^{\pm} = -\frac{q^2}{2C_\Sigma} \mp \frac{qC_{1,2}V_{\text{св}}}{C_\Sigma} > 0.$$

Якщо вважати, що $C_1 = C_2 = C$, то вираз (10.5) ще більш спроститься:

$$-\frac{q}{4C} \mp \frac{V_{\text{св}}}{2} > 0. \quad (10.6)$$

Із нерівності (10.6) можна зробити висновок:

якщо працює нерівність

$$|V_{\text{св}}| > \frac{q}{2C},$$

заряд буде проходити крізь два тунельних переходи;

якщо працює нерівність

$$|V_{\text{св}}| < \frac{q}{2C}, \quad (10.7)$$

то заряд не буде проходити, і нерівність (10.7) є умовою для виявлення **ефекту кулонівської блокади** в системі з двома тунельними бар'єрами.

Вольт-амперна характеристика такої системи із наноострівцем буде мати вигляд, показаний на рис. 10.5.

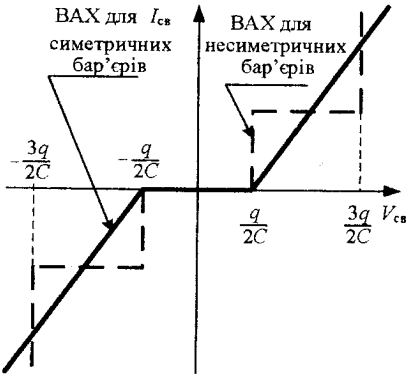


Рис. 10.5. ВАХ системи з двома тунельними переходами і нанокластером у випадках симетричних і несиметричних переходів

Тобто у діапазоні напруги між стоком і витоком від $-\frac{q}{2C}$ до $+\frac{q}{2C}$ струм у системі не проходить. Коли напруга більша ніж $\frac{q}{2C}$, спостерігається зростання струму за абсолютним значенням.

Якщо тунельні переходи мають однакову ємність ($C_1 = C_2 = C$), але різний опір (наприклад $R_1 >> R_2$), тоді швидкість тунелювання крізь перехід 1 буде мала, так що острівець буде залишатися зарядженим в області напруги $\frac{q}{2C} < V_{св} < \frac{3q}{2C}$. За цих умов струм контролюється зниженням напруги на переході 1. Тобто напруга на переході 1 збільшується на величину $\frac{q}{2C}$, як тільки досягається поріг для переходу 2 (рис. 10.5), тоді як струм збільшується на $\Delta I \approx \frac{\Delta V_1}{R_1} = \frac{q}{2CR_1}$.

10.2.2. Кулонівська блокада в одноелектронному транзисторі

Одноелектронний транзистор має вигляд звичайного МДН польового транзистора, але *з нанооострівцем, який вбудовано між двома тунельними бар'єрами*, що використовується відповідно замість каналу і *p-n* переходів на стоці і витоці (рис. 10.6, *а*).

Для отримання вольт-амперної характеристики такого приладу перш за все треба з'ясувати вимоги до напруг на затворі і стоці, коли реалізується *ефект кулонівської блокади*. Для цього проаналізуємо еквівалентну схему такого приладу (рис. 10.6, *б*) і з'ясуємо, в яких умовах зміна повної енергії системи буде меншою за нуль $\left(\Delta E^{\pm}_{1,2} < 0\right)$.

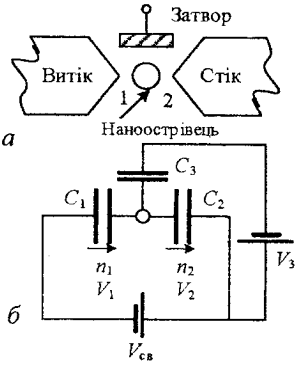


Рис. 10.6. Схематичне зображення одноелектронного транзистора (*а*) та його електричної схеми (*б*)

У випадку одноелектронного транзистора електростатична енергія $E_S(n_1,n_2)$ дорівнює

$$E_S = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_з^2}{2C_з},$$

тоді як робота джерела $W_S(n_1, n_2)$ визначається виразом (10.1 б).

Оскільки заряди на ємностях дорівнюють $Q_1 = C_1V_1$, $Q_2 = C_2V_2$, $Q_з = C_з\,(V_з - V_2)$, напруга між витоком і стоком $V_{св} = V_1 + V_2$, а заряд на нанооострівці може бути представлений як

$$Q = Q_2 - Q_1 - Q_з \equiv -qn.$$

Знаходимо вирази для зв'язку напруги на тунельних переходах з ємностями системи і заряду на нанооострівці

$$V_1 = \frac{1}{C_\Sigma}\left[\left(C_2 + C_з\right)V_{св} - C_зV_з + qn\right],$$

$$V_2 = \frac{1}{C_\Sigma}\left[\left(C_1V_{св} + C_зV_з\right) - qn\right],$$

де $C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_з$.

Зміну повної енергії системи під час перенесення електрона крізь перехід 1 можна представити у вигляді:

$$\Delta E_1^{\pm} = \frac{q}{C_\Sigma}\left\{-\frac{q}{2} \mp \left[qn + \left(C_2 + C_з\right)V_{св} - C_зV_з\right]\right\},$$

а крізь перехід 2:

$$\Delta E_2^{\pm} = \frac{q}{C_\Sigma}\left\{-\frac{q}{2} \pm \left[qn - C_1 V_{\text{св}} - C_3 V_3\right]\right\}.$$

Тоді умови кулонівської блокади для ОЕТ у випадку нульового заряду на нанооствівці у початковому стані ($qn = 0$) мають вигляд

$$\left|\left[(C_2 + C_3)V_{\text{св}} - C_3 V_3\right]\right| < \frac{q}{2},$$

$$\left|\left[C_1 V_{\text{св}} - C_3 V_3\right]\right| < \frac{q}{2}.$$

Отже, залежність напруги $V_{\text{св}}$ на стоці і витоці від напруги на затворі V_3, коли має місце ефект кулонівської блокади, може бути представлена зонами, виділеними сірим кольором на рис. 10.7, тобто в цих зонах електрони не можуть пройти крізь тунельні переходи 1 і 2.

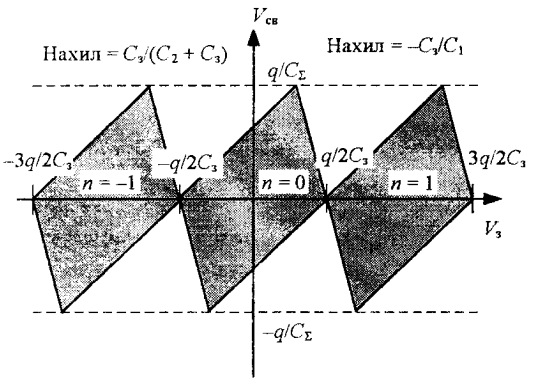


Рис. 10.7. Діаграма стабільності для одноелектронного транзистора (зони, виділені сірим кольором, відповідають зонам, де спостерігається кулонівська блокада)

Якщо напруга на стоці низька, то за низької температури струм у каналі залежно від напруги на затворі має вигляд періодичної функції з періодом $\Delta V_3 = (q/C_3)$ (рис. 10.8), і такі прилади можуть бути застосовані для створення логічних елементів та інтегральних схем.

Позитивні якості схем, де використано одноелектронні транзистори:

1) малі розміри, тобто висока щільність елементів на одному кристалі;

2) мала споживана потужність;

3) використання транзисторів одного типу провідності.

Недоліки одноелектронних схем:

1) неможливість прямо копіювати КМОН схему;

2) значний вплив температури на роботу таких приладів, як тільки теплова енергія досягає 1 % від повної енергії нанокластера;

3) значний розкид електричних параметрів (порогової напруги) від розміру нанострівця;

4) непередбачуваний розкид первинного заряду на нанострівцях, що пов'язано із неконтрольованими домішками і неконтрольованим наведеним зарядом.

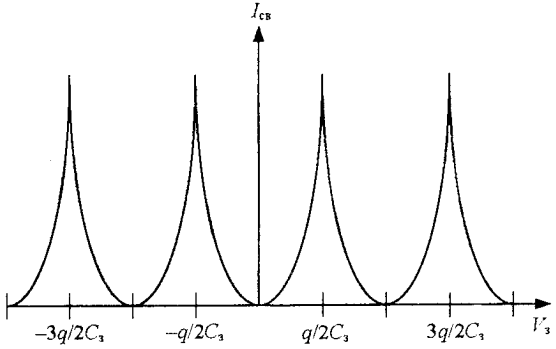


Рис. 10.8. Вольт-амперна характеристика ($I_{св} - V_з$) одноелектронного транзистора

Головна позитивна властивість одноелектронних приладів — це їх малі розміри і потенційна можливість отримувати велику щільність елементів, що дуже важливо для схем динамічної і довготривалої пам'яті.

10.3. Одноелектронна пам'ять

10.3.1. Елементи енергонезалежної пам'яті на наноструктурованому кремнієвому каналі

Один з перших таких елементів пам'яті було запропоновано співробітниками компанії *Hitachi* (Японія) у 1994 р. Зображення елемента наведено на рис. 10.9, *а*. Принцип його роботи засновано на явищі кулонівського блокування каналу, що виникає в тонкій (~3–5 нм) нанокристалічній плівці кремнію під час прикладання значної напруги до затвора транзистора.

Така наноструктурована плівка має значний розкид товщини у кожному нанокристаліті, що приводить до значного розкиду ширини забороненої зони кремнію по плівці і виникненню потенціальних бар'єрів між різними нанокристалітами. При низькій позитивній напрузі на затворі в нанокристалічному каналі тече струм крізь нанокристаліти, що розташовані випадковим чином (стан «1» рис. 10.9, *б*).

Якщо прикласти до затвора велику позитивну напругу, що значно збільшить струм у нанокристалічному каналі, електрон може захопитися у нанокристаліт, який відділений від каналу значним потенціальним бар'єром, і його електричне поле буде блокувати проходження струму по одному з каналів (стан «1» рис. 10.9, *б*). Тоді у залежності струму в каналі від напруги на затворі будемо спостерігати зниження струму (рис. 10.10), тобто гістерезис.

Подібну ситуацію, яка відповідає розкиду потенціальних бар'єрів, можна отримати, якщо зробити наноструктуровану хвилеподібну поверхню тонкої плівки кремнію на ізоляторі за допомогою спеціального протравлювача (рис. 10.11). Такі МДН транзисторні структури також мають властивість захоплювати заряд у потенціальних ямах, що виникають в різних частинах каналу під час збільшення струму в каналі, і виявляти гістерезисні характеристики струму в каналі від напруги на затворі.

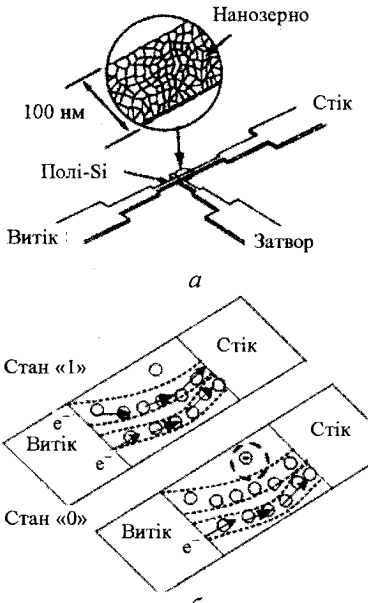


Рис. 10.9. Схема: *а* — елемента нанокристалічної пам'яті; *б* — проходження струму крізь нанокристаліти під час запису інформації

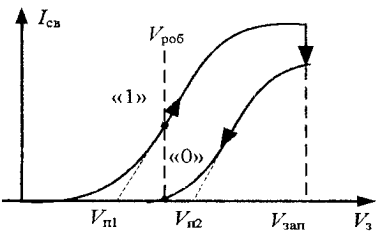
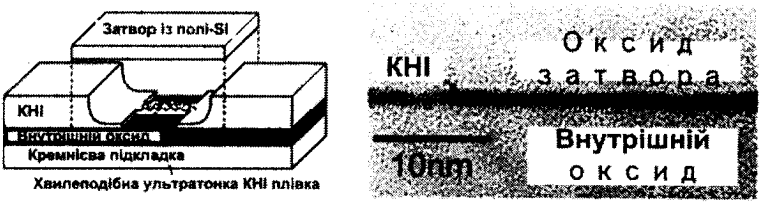


Рис. 10.10. Формування стану «нуля» та «одиниці» в стік-затворній характеристиці нанокристалічного транзистора

Недоліки приладу. Можливий значний розкид порогів логічного «0» і «1» через розкид розмірів нанокристалітів або глибин потенціальних бар'єрів у наноструктурованому каналі. Але ретельний контроль за технологічним процесом дозволяє значно зменшити розкид електричних параметрів.



а *б*

Рис. 10.11. Схема МДН транзистора з ультратонкою хвилеподібною плівкою кремнію, використаною як: *а* — канал; *б* — мікрофотографія каналу

10.3.2. Елементи енергонезалежної пам'яті з нанокристалітами в ролі плаваючого затвора

Головним елементом енергонезалежної пам'яті є польовий МДН транзистор із *плаваючим затвором*, який здебільшого виготовлено з *легованого полікремнію* і відділено від напівпровідникового каналу тонким діелектриком (рис. 10.12, *а*).

Запис інформації проходить тоді, коли прикладається позитивна напруга на сигнальний затвор, і електрон інжектується із каналу транзистора у діелектрик і захоплюється у плаваючий затвор.

Інжекція електронів проходить або під час утворення гарячих носіїв у каналі, або під час прикладання підвищеної напруги між сигнальним електродом і кремнієвою підкладкою для реалізації високопольового тунелювання Фаулера — Нордгейма (рис. 10.13, *а*).

Захоплення електронів на плаваючий затвор приводить до зсуву порогової напруги транзистора і значної зміни струму у каналі (див. рис. 10.10).

Зсув порогової напруги $\Delta V_{\text{п}}$ для елемента пам'яті з полікремнієвим плаваючим затвором товщиною $t_{\text{полі}}$ і густиною захопленого заряду $n_{\text{зах}}$ визначається як

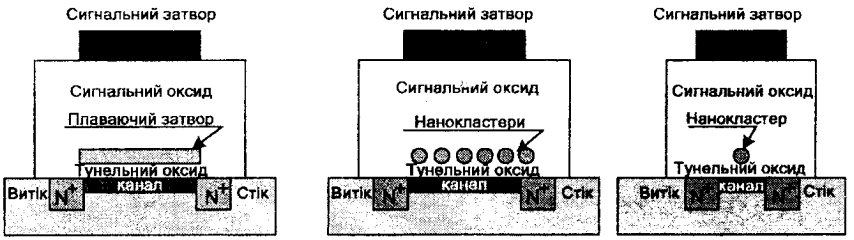
$$\Delta V_{\text{п}} = \frac{qn_{\text{зах}}}{\varepsilon_{\text{ок}}}\left(t_{\text{сиг}} + \frac{\varepsilon_{\text{ок}}}{2\varepsilon_{\text{Si}}} t_{\text{полі}}\right), \qquad (10.19)$$

де $t_{\text{сиг}}$ — товщина сигнального оксиду; $\varepsilon_{\text{ок}}$ і ε_{Si} — діелектричні сталі сигнального оксиду і полікремнію.

Головним недоліком таких елементів пам'яті є *деградація тонкого діелектрика* під час роботи, тому що для запису інформації використовуються підвищені електричні поля і гарячі носії заряду. Крім того, пробій в одному місці тонкого діелектрика приводить до повної деградації всього елемента пам'яті.

Для подолання вищезазначених недоліків було запропоновано замість *плаваючого затвора* з полікремнію використати *шар нанокластерів* (рис. 10.12, *б*). У цьому випадку нанокластер захоплює обмежену кількість електронів, якщо прикладати позитивну напругу до затвора (рис. 10.13, *б*), що приводить до зсуву порогової напруги МДН транзистора.

Проведемо оцінку зсуву порога транзистора, якщо маємо нанокластери кремнію діаметром 5 нм, які розташовані в оксиді на відстані 7 нм від затвора, і відстань між кластерами — 5 нм. Тоді враховуючи, що у випадку $t_{\text{полі}}$ = 5 нм, а щільність нанокластерів є $1 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, з виразу (10.19) можна отримати, що зсув порогової напруги дорівнює 0,36 В, якщо на кожний нанокластер захоплюється один електрон. Захоплення наступного електрона потребує збільшення напруги на затворі для пригнічення ефекту кулонівської блокади.



а *б* *в*

Рис. 10.12. Схематичне зображення елементів енергонезалежної пам'яті із плаваючим затвором в ролі якого виступають:
а — шар полікремнію; *б* — шар нанокластерів; *в* — один нанокластер

Якщо напруга на затворі знижується, то нанокластери, які мають один шар, відокремлений від каналу тунельним оксидом, повинні швидко викинути заряд у канал транзистора (як у випадку одноелектронного ящика). Але експеримент показує, що заряд довгий час зберігається в нанокластерах. Спеціальні дослідження показали, що тривале зберігання заряду при нульовій напрузі на затворі пов'язане із захопленням заряду на пастки, які локалізовані або на межі поділу нанокластер — оксидна матриця, або в самому кластері. У цьому випадку викид заряду із кластера може бути представлений тунельно-активаційним процесом (рис. 10.13, *в*).

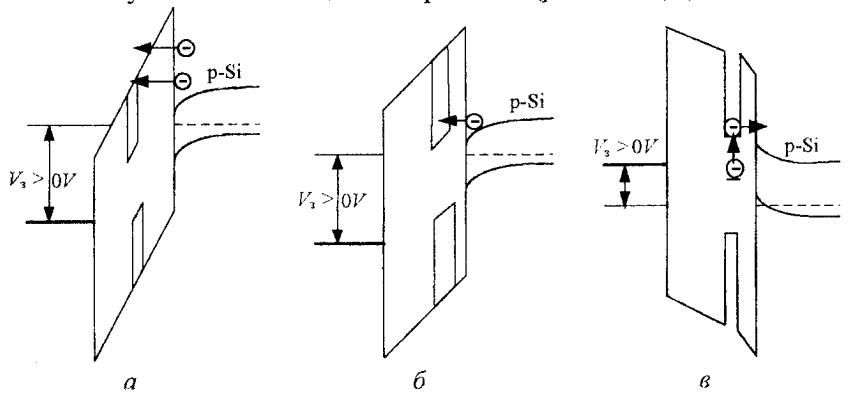


Рис. 10.13. Процес інжекції електрона з каналу транзистора у плаваючий затвор:
а — у випадку гарячих електронів;
б — тунелювання із каналу до нанокластера;
в — викид електрона із нанокластера

Якщо кластери мають значний розкид розмірів, то захоплення і викид заряду може не виявляти східчасті залежності від часу. Такі східчасті залежності спостерігаються для елементів пам'яті із малою кількістю (до 10) або одним нанокластером.

Елементи пам'яті із нанокластерним плаваючим затвором мають такі *позитивні властивості*:

1) ці елементи мають дискретний характер збереження заряду, тому пробій діелектрика на межі з одним із нанокристалітів не приводить до повної деградації елементів пам'яті;

2) боковий витік заряду не приводить до повної деградації елементів;

3) елементи пам'яті з нанокристалічним плаваючим затвором потребують значно нижчі напруги для тунелювання електрона із канала до нанокристаліта (рис. 10.13, *б*), тому значно збільшується час роботи приладу;

4) елемент може масштабуватися до розмірів одного нанокристаліта (рис. 10.12, *в*), що значно збільшує можливу ємність пам'яті.

Недоліки приладів. Складність контролю розмірів нанокристалітів, що приводить до розкиду напруги «запису» заряду та його «зчитування».

10.4. Технології одержання одноелектронних приладів і елементи схем одноелектронної логіки

10.4.1. Сучасні одноелектронні транзистори та їх параметри

Одноелектронні транзистори (ОЕТ) найпростіше можна реалізувати, використовуючи структури КНІ, в яких первинна кремнієва плівка вже досить тонка (100–300 нм) і травленням або окисненням можна зменшити її товщину до 5–10 нм. Основні технічні підходи до виготовлення одноелектронних транзисторів наведено на рис. 10.14.

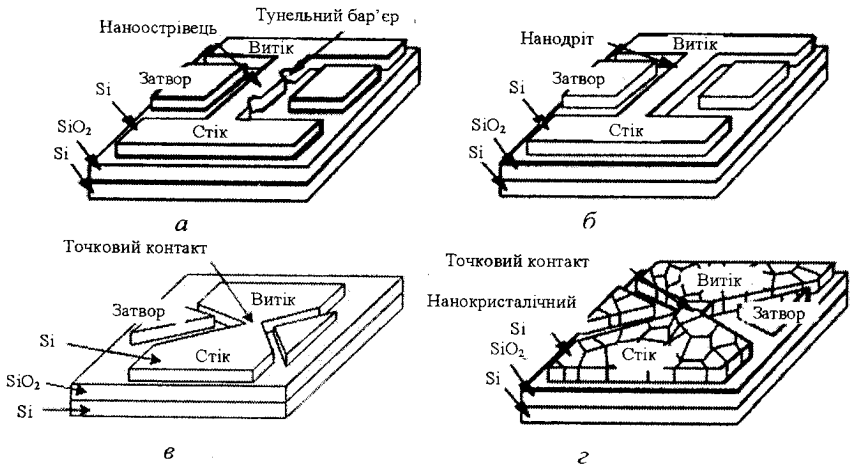


Рис. 10.14. Основні типи одноелектронних транзисторів:
а — ОЕТ з наноострівцем, отриманим шляхом звуження каналу;
б — ОЕТ із нанодротом; *в* — точково-контактний ОЕТ;
г — точково-контактний ОЕТ із нанокристалічного кремнію

Перший підхід до створення ОЕТ включає виготовлення штучного нанооострівця, коли у тонкому шарі кремнію товщиною і шириною біля 10–15 нм за допомогою електронної літографії може бути досягнуто звуження товщини або ширини (рис. 10.14, *а*), що приводить до утворення потенціальних тунельних бар'єрів у цих місцях. Для контролю заряду на нанооострівці використовують боковий або верхній затвор, відділений від острівця затворним оксидом (5–10 нм).

У ряді випадків використовують два затвори, один з яких працює для перенесення заряду крізь тунельні бар'єри, інший — для зміщення початку флуктуацій струму у каналі за напругою на затворі. Такий підхід дозволив виготовити прилади із нанооострівцями розміром 1,2 нм, які дають можливість працювати ОЕТ за кімнатної температури. Крім того, за цим принципом виготовляють як прилади, що працюють на перенесенні електронів, так і прилади, що працюють на перенесенні дірок, так звані однодіркові транзистори (ОДТ).

Другий підхід (рис. 10.14, *б*) полягає у тому, щоб створити тонкий кремнієвий дріт товщиною і шириною біля 30 нм і окиснити його до товщини 10 нм. Таке окиснення утворює в термічному оксиді кремнію значні механічні напруження стиснення (більше ніж $2 \cdot 10^4$ атм), що приводить до зменшення ширини забороненої зони в середній частині нанодроту і формування тунельних потенціальних бар'єрів з боку нанодроту. У деяких випадках створюється декілька нанооострівців у нанодроті, відділених тунельними потенціальними бар'єрами. Оцінка розмірів нанооострівців показала, що вони можуть бути меншими за 5 нм, що дозволяє приладам працювати за кімнатної температури.

Третій підхід дуже подібний до другого, але у цьому випадку створюється не нанодріт, а точковий контакт між двома кремнієвими острівцями (рис. 10.14, *в*).

Спеціальне травлення кремнієвої плівки (товщиною біля 20 нм) над точковим контактом і подальше окиснення приводить до утворення кремнієвого нанокристаліта, блокованого двома тунельними бар'єрами. Потім зверху наносять додатковий оксид і полікремнієвий електрод. Електроди можна також помістити збоку (рис. 10.14). ОЕТ, отриманий за третьою технологією, називають *точково-контактним*. Для створення точкового контакту використовують електронну літографію і плазмове травлення.

Точково-контактний ОЕТ може бути виготовлений за спрощеною технологією, якщо кремнієву плівку первинно наноструктуровано до нанокристалітів із розмірами 5–10 нм (рис. 10.14, *г*). Тоді на точковому контакті малої товщини (біля 10 нм) велика ймовірність отримати нанокристаліт, який буде відділений від стік-витокових контактів міжзеренними потенціальними бар'єрами, тобто утворюються тунельні бар'єри між контактами і нанокристалітом.

Вольт-амперна характеристика точково-контактного ОЕТ (рис. 10.15) показує наявність флуктуацій струму за кімнатної температури та їх зростання при збільшенні температури вимірювань.

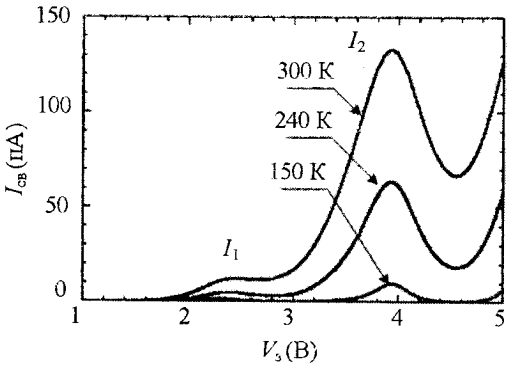


Рис. 10.15. Залежність струму стоку-витоку від напруги на затворі для точково-контактного ОЕТ

З осциляції ВАХ приладу та їх залежності від температури можна розрахувати повну енергію (E_a) і розміри острівця (d). Наведемо подібні оцінки.

Коли потенціал на затворі збільшується на величину $\Delta V_з$, то потенціал у квантовій точці зростає на величину $\Delta\Phi_{к.т} = \frac{C_з}{C_\Sigma}\Delta V_з = \alpha\Delta V_з$, де α — коефіцієнт підсилення модуляції струму, який може бути оцінений із залежності ширини піка струму на піввисоті (ШППВ) від температури, що має такий вигляд:

$$\text{ШППВ} = \frac{4{,}35 \cdot kT}{q\alpha}.$$

З експерименту було знайдено, що $\alpha \sim 0{,}15$. Тоді повна енергія наночастинки дорівнює $E_a = q\Delta\Phi_{к.с} = q\alpha\Delta V_з$. Якщо $\Delta V_з$ — напруга між першим і другим піком струму і $\Delta V_з \approx 1{,}6$ В, то можна знайти, що $E_a = q \cdot 0{,}15 \cdot 1{,}6 \approx 250$ меВ, тобто $E_a \approx 10\,kT$ для $T = 300$ К. Таким чином, прилад може працювати за кімнатної температури.

Із значення повної енергії нанокристаліта можемо знайти його розмір d. Якщо

$$E_a = \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_s d} + \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2,$$

то $d \approx 4{,}6$ нм, а $E_{кул} = \dfrac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_s d} = 164$ меВ та $E_{кв} = \dfrac{\hbar^2}{2m^*}\left(\dfrac{\pi n}{d}\right)^2 = 86$ меВ.

Оскільки розміри нановістрівця можуть змінюватися, то може змінюватись і порогова напруга транзистора. Для коректування порогової напруги ОЕТ (крім створення додаткового бокового затвора) можна використати додатковий плаваючий затвор у затворному діелектрику. Для цього у точково-контактному ОЕТ на тунельно-тонкий підзатворний діелектрик було осаджено діелектрик з нановключенням для реалізації ефекту пам'яті (рис. 10.16).

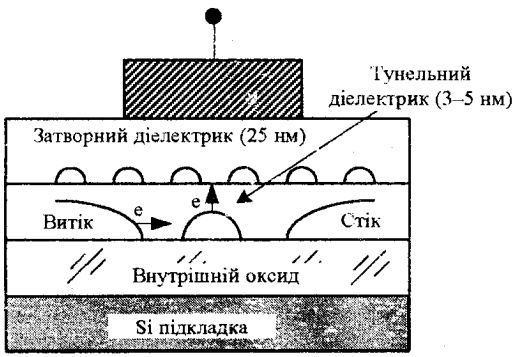


Рис. 10.16. ОЕТ із плаваючим затвором із нановключень

Було показано, що прикладаючи різну напругу на затвор, можна захоплювати електрони із квантової точки (каналу) на плаваючий затвор із нановключень, що майже лінійно впливає на порогову напругу ОЕТ.

10.4.2. Елементи одноелектронної логіки

За допомогою ОЕТ із плаваючим затвором було створено різні прості інтегральні схеми логіки. На рис. 10.17 наведено схему струмового ключа, виготовленого на двох ОЕТ зі спільним затвором.

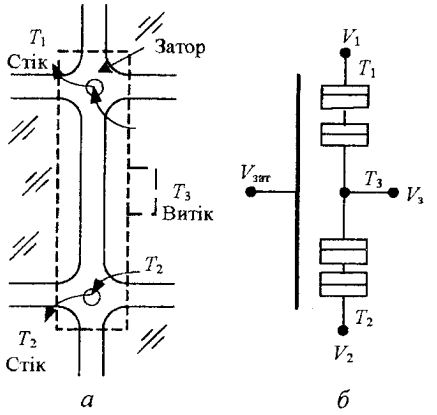
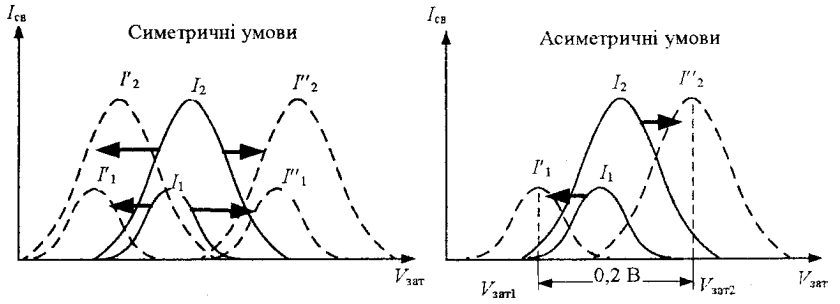


Рис. 10.17. Керований струмовий ключ на точково-контактних ОЕТ: *а* — схематичний вигляд ключа; *б* — еквівалентна схема

Було показано, якщо всі контакти T_1, T_2 і T_3 заземлено, тобто $V_1 = V_2 = V_3 = 0$ В, то прикладання до затвора великої позитивної (+8 V) або негативної (–9 В) напруги (симетричні умови) приводить до одночасного зсуву ВАХ обох транзисторів у бік збільшення або зменшення порогової напруги (рис. 10.18, *а*).

Якщо реалізувати асиметричні умови, тобто $V_1 > 0$ В, $V_2 < 0$ В і $V_3 = 0$ В, то можна змістити їхні ВАХ так, щоб пік струму на транзисторі 1 відносно піка струму на транзисторі 2 зсунувся за напругою на затворі на величину, достатню для того, щоб піки струму не перекривалися (порядку 0,2–0,3 В) (див. рис. 10.18, *б*). Можливість зсувати порогову напругу ОЕТ на деяку величину на осі напруги на затворі транзистора дає можливість на одному і тому ж типі приладу реалізувати різні логічні функції. Це пов'язано з тим, що ОЕТ із зміщеною стік-затворною характеристикою можна представити як транзистор комплементарний до незміщеного.

Прикладаючи на затвор напругу або $V_{зат1}$, або $V_{зат2}$ (рис. 10.18, *б* та 10.19), ми будемо почергово вмикати або транзистор 1, або транзистор 2, таким чином створюючи ключ для струмів I_1' і I_2''.



а *б*

Рис. 10.18. ВАХ для транзисторів 1 і 2 у керованому струмовому ключі після прикладання симетричної (*а*) та асиметричної (*б*) напруги до транзисторів

Зміщення характеристики можна робити шляхом прикладання напруги до додаткового бокового затвора або заряджання плаваючого затвора. Схеми звичайного і комплементарного ОЕТ наведено на рис. 10.20.

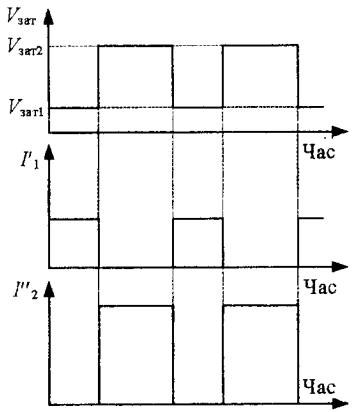


Рис. 10.19. Епюри напруги на затворі і струму у транзисторах 1 і 2 у струмовому ключі

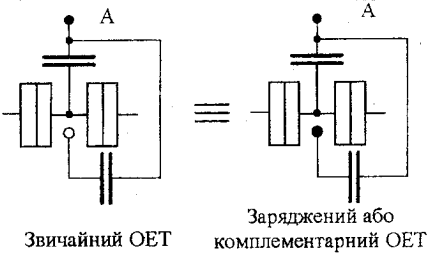


Рис. 10.20. Комплементарна пара ОЕТ

Схема інвертора зображена на рис. 10.21, *а*, а його передавальна характеристика — на рис. 10.21, *в*.

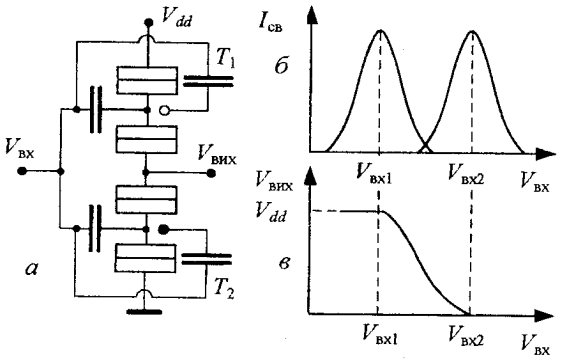


Рис. 10.21. Інвертор на ОЕТ:
а — електрична схема інвертора на ОЕТ;
б — стік-затворні характеристики комплементарних ОЕТ;
в — передавальна характеристика інвертора

Запитання та завдання для самоконтролю

1. Що таке кулонівська блокада? Поясніть принцип роботи одноелектронного ящика.
2. Визначте умову кулонівської блокади для нанокластера з двома тунельними переходами.
3. Поясніть принцип роботи одноелектронного транзистора.
4. Визначте умови кулонівської блокади для одноелектронного транзистора.
5. Укажіть позитивні характеристики елементів пам'яті із нанокристалічним плаваючим затвором.
6. Опишіть фізичний зміст технологічних операцій із виготовлення нанокластерів, відділених від стоку і витоку тунельними бар'єрами.
7. Опишіть технологію виготовлення точкового одноелектронного транзистора. Поясніть принцип роботи струмового ключа, виготовленого на базі ОЕТ.
8. Як працює одноелектронна транзисторна логіка?

ПІСЛЯМОВА

Фізичні властивості наночастинок і наносистем, що представлені у навчальному посібнику, демонструють нам їх яскраву відмінність від властивостей традиційних масивних матеріалів і приладів. Навіть класичний закон Кулона у нанорозмірних частинках постає перед нами у вигляді ефекту сильної взаємодії на рівні одиничного заряду.

При використанні тонких нанорозмірних плівок потенціальні бар'єри на різних поверхнях перекриваються, що приводить до нових властивостей систем порівняно з приладами на основі «товстих» плівкових матеріалів. Це дозволяє виготовляти прилади широкої функціональності.

Водночас створенню таких наноструктурованих і нанорозмірних систем із детермінованими параметрами перешкоджають випадкові процеси, легуючі домішки і заряди, які можуть приводити до сильного розкиду геометричних розмірів наносистем та значень вихідних зарядів на них, що у свою чергу, дає сильний розкид їх вихідних фізичних параметрів.

У цьому зв'язку знання підходів і технологій, що дають змогу створювати упорядковані наноструктури з певними геометричними і фізичними параметрами, які наведені у навчальному посібнику, допоможуть читачеві знаходити правильні рішення під час вивчення і конструювання новітніх наноприладів і наносистем.

Сподіваємося, що ознайомлення з матеріалом посібника було корисним і сприяло здобуттю нових знань та продукуванню ідей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Алферов Ж. И.* Двойные гетероструктуры: концепция и применение в физике, электронике и технологии. Нобелевские лекции по физике / Ж. И. Алферов // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172. — № 9. — С. 1068–1086.

2. *Бимберг Д.* Спонтанное упорядочение полупроводниковых наноструктур / Д. Бимберг, И. П. Ипатова, П. С. Коньев [и др.] // Успехи физических наук. — 1997. — 167. — № 5. — С. 552–564.

3. *Бонч-Бруевич В. Л.* Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. — М. : Наука, 1977. — С. 672.

4. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. — 1998. — Т. 168. — № 1. — С. 55–83.

5. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. — 1997. — Т. 167. — № 9.— С. 945–972.

6. *Елецкий А. В.* Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. — 1995. — Т. 165. — № 9. — С. 977–1006.

7. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов / С. Зи. — Т. 1. — М. : Мир, 1984. — С. 456.

8. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов / С. Зи. — Т. 2. — М. : Мир, 1984. — С. 456.

9. *Крото Г.* Фуллерены. Нобелевские лекции / Г. Крото, Р. Е. Смолли, Р. Ф. Керл // Успехи физических наук. — 1998. — Т. 168. — № 3. — С. 323–361.

10. *Нагаев Э. Л.* Малые металлические частицы / Э. Л. Нагаев // Успехи физических наук. — 1992. — Т. 162. — № 9. — С. 49–124 .

11. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц / Ю. И. Петров. — М. : Наука, 1982. — С. 286.

12. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. — М. : Наука, 1986. — С. 368.

13. *Полухин В. А.* Углерод: от расплава до фуллерита / В. А. Полухин, Н. А. Ватолин // Расплавы. — 1998. — № 4. — С. 122–156.

14. *Скришевський В. А.* Фізичні основи напівпровідникових хімічних сенсорів; за ред. О. В. Третяка / В. А. Скришевський. — К. : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2006. — С. 190.

15. *Технология* СБИС / ред. С. Зи. — Т. 1. — М. : Мир. — 1986. — С. 404.

16. *Технология* СБИС / ред. С.Зи. — Т. 2. — М. : Мир. — 1986. — С. 454.

17. *Шешин Е. П.* Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Е. П. Шешин. — М. : МФТИ, 2001. — С. 364.

18. *Шпак А. П.* Квантові низькорозмірні системи / А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, О. О. Коротченков, С. Ю. Смик. — К. : Академперіодика, 2003. — С. 310.

19. *Шпак А. П.* Кластерные наноструктурные материалы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов. — Т. 2. — К. : Академперіодика, 2002. — С. 540.

20. *Шур М.* Современные приборы на основе арсенида галия / М. Шур. — М. : Мир, 1991. — С. 632.

21. *Харрис П.* Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. — М. : Техносфера, 2003. — С. 336.

22. *Baccarani G.* Performance limits of CMOS technology and perspectives of quantum devices / G. Baccarani, S. Reggiani // C. R. Acad. Sci. Paris. — 2000. — V. 1. — Ser. IV. — P. 843–873.

23. *Colinge J. P.* Silicon-On-Insulator Technology: Material for VLSI // 3rd edition. Boston, Dordrecht, London: Kluwer. — 2004. — P. 384.

24. *Colinge J. P.* FinFETs and Other Multi-Gate Transistors // Springer. — 2007. — P. 350.

25. *Mitin V. V.* Quantum heterostructures. Microelectronics and optoelectronics / V. V. Mitin, V. A. Kochelap, M. A. Stroscio // Cambridge University Press. — 1999. — P. 642.

Навчальне видання

НАЗАРОВ Олексій Миколайович
НИЩЕНКО Михайло Маркович

НАНОСТРУКТУРИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Навчальний посібник

Технічний редактор *А. І. Лавринович*
Коректори *Т. М. Ковальчук, О. О. Крусь*
Комп'ютерна верстка *Л. Т. Колодіної*
Художник обкладинки *О. О. Зайцева*

Підп. до друку 20.12.12. Формат 60×84/16. Папір офс.
Офс. друк. Ум. друк арк. 14,41. Обл.-вид. арк. 15,5.
Тираж 300 пр. Замовлення № 229-І.

Видавець і виготівник
Національний авіаційний університет
03680, Київ—58, просп. Космонавта Комарова 1.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 977 від 05.07. 2002

Для нотаток