

538, 945-022.532(045.8)

3-40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Д.М. Заячук

НАНОТЕХНОЛОГІЇ І НАНОСТРУКТУРИ

*Рекомендувало Міністерство освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки
"Мікро- та наноелектроніка"*

Львів
Видавництво Національного університету "Львівська політехніка"
2009

Сумський державний
університет
БІБЛІОТЕКА

436940

33

*Рекомендувало Міністерство освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки
"Мікро- та наноелектроніка"
(лист № 1/11-1029 від 17.02.2009 р.)*

Рецензенти:

- Сидоренко С.І., доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України, заслужений діяч науки і техніки України, Національний технічний університет України "КПІ", м. Київ;
- Мельничук С.В., доктор фізико-математичних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, м. Чернівці;
- Корбутяк Д.В., доктор фізико-математичних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ;
- Болеста І.М., доктор фізико-математичних наук, професор, Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів

Заячук Д.М.

3-409 Нанотехнології і наноструктури: Навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. – 580 с.

ISBN 978-966-553-773-1

Викладено основи сучасних технологій вирощування тонких плівок, квантово-розмірних шарів, квантових ниток, квантових точок, фулеренів і вуглецевих нанотрубок, принципи епітаксії і основні режими гетероепітаксійного росту, можливості використання процесів самоорганізації для формування систем квантових ниток і квантових точок. Розглянуто основні фізичні властивості дво-, одно- і нульвимірних квантових напівпровідникових і вуглецевих структур, питання розмірного квантування і умови спостереження квантово-розмірних явищ, особливості функції густини станів у системах різної вимірності, кінетичні та оптичні характеристики низькорозмірних систем, фізичні явища, які спричиняє зниження вимірності системи – квантовий ефект Холла, квантування провідності балістичних 2D-контактів і вуглецевих нанотрубок, кулонівська блокада й одноелектронні процеси у резонансо-тунельних структурах, від'ємний диференціальний опір надграток тощо.

Призначений для студентів технічних та фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів. Може бути рекомендований аспірантам і науковим працівникам, що займаються фундаментальними і прикладними дослідженнями в галузі фізики, техніки і технології квантово-розмірних структур.

© Заячук Д.М., 2009

© Національний університет

"Львівська політехніка", 2009

ISBN 978-966-553-773-1

Моїй дружині Віоріці за розуміння і підтримку

ВСТУП	1
1. Вступ	2
2. Про любов	3
3. Про дружину	4
4. Про життя	5
5. Про діти	6
6. Про батьків	7
7. Про друзів	8
8. Про роботу	9
9. Про здоров'я	10
10. Про старість	11
11. Про смерть	12
12. Про надії	13
13. Про віру	14
14. Про молитву	15
15. Про щастя	16
16. Про спокій	17
17. Про мудрість	18
18. Про смирення	19
19. Про милість	20
20. Про прощення	21
21. Про співчуття	22
22. Про співпрацю	23
23. Про взаємодопомогу	24
24. Про взаєморозуміння	25
25. Про взаємодовіру	26
26. Про взаємодарунок	27
27. Про взаємодякони	28
28. Про взаємодопомогу	29
29. Про взаємодопомогу	30
30. Про взаємодопомогу	31
31. Про взаємодопомогу	32
32. Про взаємодопомогу	33
33. Про взаємодопомогу	34
34. Про взаємодопомогу	35
35. Про взаємодопомогу	36
36. Про взаємодопомогу	37
37. Про взаємодопомогу	38
38. Про взаємодопомогу	39
39. Про взаємодопомогу	40
40. Про взаємодопомогу	41
41. Про взаємодопомогу	42
42. Про взаємодопомогу	43
43. Про взаємодопомогу	44
44. Про взаємодопомогу	45
45. Про взаємодопомогу	46
46. Про взаємодопомогу	47
47. Про взаємодопомогу	48
48. Про взаємодопомогу	49
49. Про взаємодопомогу	50
50. Про взаємодопомогу	51
51. Про взаємодопомогу	52
52. Про взаємодопомогу	53
53. Про взаємодопомогу	54
54. Про взаємодопомогу	55
55. Про взаємодопомогу	56
56. Про взаємодопомогу	57
57. Про взаємодопомогу	58
58. Про взаємодопомогу	59
59. Про взаємодопомогу	60
60. Про взаємодопомогу	61
61. Про взаємодопомогу	62
62. Про взаємодопомогу	63
63. Про взаємодопомогу	64
64. Про взаємодопомогу	65
65. Про взаємодопомогу	66
66. Про взаємодопомогу	67
67. Про взаємодопомогу	68
68. Про взаємодопомогу	69
69. Про взаємодопомогу	70
70. Про взаємодопомогу	71
71. Про взаємодопомогу	72
72. Про взаємодопомогу	73
73. Про взаємодопомогу	74
74. Про взаємодопомогу	75
75. Про взаємодопомогу	76
76. Про взаємодопомогу	77
77. Про взаємодопомогу	78
78. Про взаємодопомогу	79
79. Про взаємодопомогу	80
80. Про взаємодопомогу	81
81. Про взаємодопомогу	82
82. Про взаємодопомогу	83
83. Про взаємодопомогу	84
84. Про взаємодопомогу	85
85. Про взаємодопомогу	86
86. Про взаємодопомогу	87
87. Про взаємодопомогу	88
88. Про взаємодопомогу	89
89. Про взаємодопомогу	90
90. Про взаємодопомогу	91
91. Про взаємодопомогу	92
92. Про взаємодопомогу	93
93. Про взаємодопомогу	94
94. Про взаємодопомогу	95
95. Про взаємодопомогу	96
96. Про взаємодопомогу	97
97. Про взаємодопомогу	98
98. Про взаємодопомогу	99
99. Про взаємодопомогу	100
100. Про взаємодопомогу	101

ПЕРЕДМОВА	11
ВСТУП	15
Розділ I. НАНОТЕХНОЛОГІЇ	19
Глава I. Технологічні методи вирощування тонких плівок і квантово-розмірних шарів	20
1.1. Засади тонкоплівкових технологій	20
1.1.1. Фізичне осадження тонких плівок	21
1.1.2. Хімічне осадження тонких плівок	27
Контрольні запитання і завдання	29
1.2. Вакуумне осадження тонких плівок	30
1.2.1. Процеси випаровування у технології осадження тонких плівок з газової фази	30
1.2.1.1. Випаровування одноатомних систем	31
1.2.1.2. Випаровування багатокомпонентних систем	33
1.2.1.3. Забезпечення процесу випаровування	35
1.2.2. Процеси конденсації у технології осадження тонких плівок з газової фази	36
1.2.2.1. Зародкоутворення у тонких плівках	38
1.2.2.1a. Термічна акомодация атомів пари на поверхні підкладки	39
1.2.2.1б. Час життя адсорбованих атомів	40
1.2.2.2. Моделі зародкоутворення	42
1.2.2.2a. Капілярна модель	43
1.2.2.2б. Атомна модель	47
1.2.2.3. Стійкість конденсації. Часткова і повна конденсація	51
1.2.3. Підкладки у тонкоплівкових технологіях	55
Контрольні запитання і завдання	57
1.3. Епітаксія тонких плівок з газової фази (ГФЕ)	59
1.3.1. Епітаксія і характер межі розділу "плівка – підкладка"	59
1.3.2. Епітаксія і псевдоморфізм	63
1.3.3. Режими гетероепітаксійного росту	64
1.3.4. Епітаксія й основні чинники, що її формують	67
1.3.4.1. Орієнтоване зародження	68
1.3.4.2. Орієнтований ріст	70
1.3.4.3. Коалесценція і рекристалізація	71
1.3.5. Епітаксія і фонові домішки	73
1.3.6. Епітаксія і морфологія та орієнтація поверхні підкладки	74
Контрольні запитання і завдання	75
1.4. Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ)	76
1.4.1. Формування молекулярних пучків	78

1.4.2. Розподіл молекулярних пучків поверхнею підкладки	80
1.4.3. Ріст плівки у методі МПЕ	81
1.4.4. Підкладки у методі МПЕ	85
1.4.5. МПЕ шарів кремнію та систем $A^{III}B^V$	86
1.4.6. Легування і контроль параметрів плівок у методі МПЕ	91
Контрольні запитання і завдання	93
1.5. Газофазна епітаксія з металоорганічних сполук (МОС гідридна епітаксія).....	94
1.5.1. МОС гідридна епітаксія і піроліз	96
1.5.2. Кристалізація в процесі МОС гідридної епітаксії.....	99
1.5.3. Технологія МОС гідридної епітаксії і робочий тиск газових компонентів	104
1.5.4. Легування в процесі МОС гідридної епітаксії.....	105
Контрольні запитання і завдання	107
1.6. Рідиннофазна епітаксія (РФЕ).....	108
1.6.1. Фізико-хімічні основи методу РФЕ	109
1.6.1.1. Епітаксійне нарощування з рідкої фази і фазні рівноваги	109
1.6.1.2. Епітаксійне нарощування з рідкої фази і концентраційне переохолодження	112
1.6.1.3. Швидкість росту плівки в умовах РФЕ.....	116
1.6.1.4. Легування сторонніми домішками в умовах РФЕ	117
1.6.2. Підкладки в методі РФЕ.....	119
1.6.3. Класифікація способів РФЕ	121
1.6.3.1. Ізотермічні способи РФЕ	121
1.6.3.2. Неізотермічні способи РФЕ.....	124
1.6.4. Механізм і кінетика кристалізації за РФЕ	127
1.6.5. Апаратурне забезпечення РФЕ.....	130
1.6.6. Морфологія поверхні епітаксійних шарів у процесі РФЕ	135
Контрольні запитання і завдання	137
Глава 2. Технологічні методи одержання квантових ниток	139
2.1. Літографічний метод створення квантових ниток	139
2.2. Використання електричного поля для створення квазіодновимірних провідних каналів	142
2.3. Використання профільованих поверхонь для створення квантових ниток	143
Контрольні запитання і завдання	152
Глава 3. Технологічні методи одержання квантових точок	153
3.1. Літографічний метод створення квантових точок.....	153
3.2. Використання процесів самоорганізації для формування ансамблів квантових точок.....	156
3.2.1. Теоретичні аспекти.....	157
3.2.2. Експериментально-технологічні аспекти	162
3.3. Створення ансамблів квантових точок методами колоїдної хімії	167
3.4. Зондові нанотехнології	168
Контрольні запитання і завдання	171

РОЗДІЛ II. КВАНТОВО-РОЗМІРНІ СТРУКТУРИ ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ ...	173
Глава 4. Потенціальна яма і потенціальний бар'єр	174
4.1. Просторові та енергетичні характеристики потенціальної ями	174
4.2. Характер руху класичних і квантово-механічних частинок у потенціальній ямі	176
4.3. Квантування енергетичного спектра частинки у потенціальній ямі	178
4.4. Форма потенціальної ями і характер квантування енергетичного спектра	185
4.5. Захоплення квантово-механічних частинок потенціальними ямами різної вимірності	187
4.6. Повний енергетичний спектр квантово-механічної частинки в потенціальній ямі	188
4.7. Тунелювання квантово-механічної частинки крізь потенціальний бар'єр	190
4.8. Резонансно-тунельні структури.	196
Контрольні запитання і завдання.	199
Глава 5. Вимірність системи і густина станів вільних електронів	200
5.1. Вимірність системи і " k -об'єм" одного квантового стану вільного електрона ...	200
5.2. Алгоритм розрахунку густини станів вільних електронів	202
5.3. Густина станів і квадратичний закон дисперсії	203
5.4. Густина станів і лінійний закон дисперсії.	209
5.5. Деякі узагальнення і $0D$ системи.	213
Контрольні запитання і завдання	215
Глава 6. Енергетичний спектр електронів у сильному магнітному полі. Рівні Ландау.	217
6.1. $3D$ системи	217
6.2. $2D$ системи	221
Контрольні запитання і завдання	224
Глава 7. Двовимірні структури	225
7.1. Двовимірні кристали	225
7.2. Двовимірні системи: дальній порядок і теплові флуктуації	230
7.3. Тонкі кристалічні плівки як квазідвовимірні структури	232
7.4. Двовимірні електрони. Системи з двовимірними електронами	237
7.4.1. Двовимірний електронний газ на гетеропереході	238
7.4.2. Двовимірний електронний газ у квантовій ямі	247
7.4.3. Двовимірний електронний газ в інверсійних шарах польових транзисторів	250
Контрольні запитання і завдання	253
Глава 8. Фізичні властивості систем з двовимірними електронами	254
8.1. Квантовий ефект Холла.	254
8.2. Цілочисловий квантовий ефект Холла	264
8.3. Метрологічні застосування квантового ефекту Холла	273
8.4. Дробовий квантовий ефект Холла	275
8.5. Балістичні $2D$ контакти і квантування їхньої провідності	284
Контрольні запитання і завдання.	290

Глава 9. Одновимірні структури	292
9.1. Одновимірні кристали. Перехід Пайерлса.....	292
9.2. Неможливість співіснування різних фаз в одновимірних структурах.....	295
9.3. Одновимірний електронний газ. Особливості розсіювання одновимірних носіїв заряду.....	297
9.4. Природні квазіодновимірні електронні системи.....	298
Контрольні запитання і завдання.....	299
Глава 10. Нульвимірні структури	300
10.1. Поглинання світла квантовими точками.....	300
10.1.1. Квантові точки великого радіуса.....	303
10.1.2. Квантові точки малого радіуса.....	304
10.2. Кулонівська блокада та одноелектронні процеси.....	307
Контрольні запитання і завдання.....	317
Розділ III. НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАДГРАТКИ	319
Глава 11. Класифікація надграток	322
11.1. Композиційні надгратки.....	322
11.2. Леговані надгратки.....	332
11.3. Композиційні леговані надгратки.....	336
Контрольні запитання і завдання.....	339
Глава 12. Енергетичний спектр надграток	340
12.1. Мінізонна енергетична структура надграток.....	340
12.2. Енергетичні характеристики надграток.....	345
12.3. Перехід “напівметал – напівпровідник” у надгратках.....	352
Контрольні запитання і завдання.....	355
Глава 13. Фізичні властивості надграток	356
13.1. Густина станів у надгратках.....	356
13.2. Концентрація вільних носіїв заряду у надгратках.....	361
13.3. Оптичні властивості надграток.....	366
13.3.1. Внутріньзонні переходи.....	370
13.3.2. Міжзонні переходи.....	374
13.4. Електропровідність надграток.....	378
13.5. Вольт-амперні характеристики надграток.....	381
13.6. Високочастотна провідність надграток у сильному електричному полі. Підсилення і генерування електромагнітних хвиль.....	389
Контрольні запитання і завдання.....	394
Розділ IV. СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ	395
Глава 14. Деякі вступні відомості про вуглець і його структури	395
14.1. Електронна структура і хімічні зв'язки.....	395
14.2. Структура алмазу.....	401
14.3. Структура графіту.....	402
14.4. Лінійні структури і моноциклічні кільця.....	404
Контрольні запитання і завдання.....	405

Глава 15. Фулерени	406
15.1. Історія відкриття фулеренів.....	406
15.2. Структура фулеренів.....	412
15.3. Формування фулеренів.....	417
15.4. Стабільність фулеренів.....	420
15.5. Ідентифікація фулеренів.....	423
15.6. Похідні фулеренів.....	436
15.6.1. Фулериди.....	437
15.6.2. Фулерити.....	442
15.7. Одержання фулеренів та їхніх похідних.....	449
Контрольні запитання і завдання.....	456
Глава 16. Вуглецеві нанотрубки	457
16.1. Історія відкриття вуглецевих нанотрубок.....	457
16.2. Просторова структура вуглецевих нанотрубок.....	459
16.3. Енергетична структура вуглецевих нанотрубок.....	474
16.4. Дефекти у вуглецевих нанотрубках.....	492
16.5. Електропровідність вуглецевих нанотрубок.....	500
16.6. Методи одержання і модифікації вуглецевих нанотрубок.....	505
16.6.1. Електродуговий метод вирощування нанотрубок.....	505
16.6.2. Лазерний метод вирощування нанотрубок.....	513
16.6.3. Каталітичний метод вирощування нанотрубок.....	519
16.6.4. Вирощування нанотрубок декомпозицією карбїду кремнію.....	523
16.6.5. Розділення та очищення нанотрубок.....	529
16.7. Методи експериментального дослідження структури вуглецевих нанотрубок.....	541
16.8. Адсорбційні властивості нанотрубок.....	554
16.9. Емісійні властивості нанотрубок.....	562
16.10. Перспективи практичного використання вуглецевих нанотрубок.....	568
Контрольні запитання і завдання.....	571
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	574
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	577

ПЕРЕДМОВА

Ця книга є результатом узагальнення навчального матеріалу, який автор протягом останніх п'яти років викладає у межах курсу лекцій “Наноструктури і нанотехнології” для студентів старших курсів Національного університету “Львівська політехніка” – майбутніх магістрів електроніки. Складовою частиною до нього певною мірою увійшов також навчальний посібник “Низькорозмірні структури і надгратки”, опублікований автором три роки тому, який за своєю суттю був коротким вступом до проблеми фізики і технології дискретних структур нанометрового діапазону та їхніх композицій.

Оскільки сьогодні постійно зростає інтерес до структур нанометрового діапазону, технології їхнього отримання, фізичних властивостей і перспектив практичного використання, структур, які, за прогнозами, стануть основою матеріально-технічної бази електроніки нового століття, очевидною стає потреба у навчальному посібнику, в якому відповідний матеріал був би проаналізований, систематизований і достатньо повно відповідно до сучасних уявлень викладений. За задумом посібник повинен бути доступним для студентів як старших, так і молодших курсів, які навчаються в університетах на фізичних і технічних спеціальностях електронного профілю. Тому матеріал посібника викладено і подано так, що математичний апарат в ньому використовується тільки в міру необхідності і в якомога простішому вигляді, щоб не затінити фізичної суті розглянутих проблем. Та попри те робота з посібником передбачає знайомство Читача з основами термодинаміки, статистичної фізики, квантової механіки, фізики твердого тіла, фізики напівпровідників і діелектриків.

Посібник поділено на чотири розділи. Перший розділ стосується питань технології вирощування тонких плівок, квантово-розмірних шарів, квантових ниток і квантових точок. Він розпочинається аналізом засад тонкоплівкових технологій і дуже стислим оглядом тих технологічних методів, які передували становленню сучасних методик формування квантово-розмірних структур. Це зроблено з тією метою, щоб Читач міг збагнути історичну і наукову логіку цього становлення. Далі подаються фізичні основи процесу осадження тонких плівок у вакуумі, які повинні підготувати Читача до сприйняття суті епітаксійних методик нарощування тонких плівок. Після цього розглядаються загальні принципи газозфазної епітаксії і основні режими гетероепітаксійного росту тонких плівок, на основі яких проаналізовано основні на сьогодні технологічні методики вирощування напівпровідникових наноструктур – молекулярно-променевої епітаксії і газозфазної епітаксії з металоорганічних

сполук. Розглянуто також метод рідиннофазної епітаксії, який хоча і дотично стосується формування наноструктур, але без якого розгляд питання формування епітаксійних шарів був би явно неповним. Під час аналізу технологічних методів формування систем квантових ниток і квантових точок основний акцент робиться на можливостях використання у них процесів самоорганізації. Закінчується розділ розглядом питання зондових нанотехнологій, які вже стають реалією технічного сьогодення і дають змогу керувати поведінкою атомів у технологічному процесі поштучно.

У другому розділі розглянуто питання дискретних низькорозмірних структур – напівпровідникових квантових шарів, ниток і точок – та їхніх фізичних властивостей. Розгляд починається з питання потенціальних ям і бар'єрів, оскільки поведінка носіїв заряду у таких квантово-розмірних структурах – це їхня поведінка в квантових ямах різної вимірності і форми, оточених потенціальними бар'єрами різної висоти і ширини. Далі аналізуються питання густини станів носіїв заряду у системах різної вимірності за різних законів дисперсії та вплив на цю характеристику, як і на енергетичний спектр електронів загалом, квантово сильних магнітних полів. Завдання цих параграфів – підготувати Читача до розуміння тих унікальних властивостей і ефектів, які спостерігаються у низькорозмірних системах і зумовлені їхньою метрикою: квантового ефекту Холла, квантування провідності балістичних $2D$ контактів, спектрів екситонного поглинання квантових точок, кулонівської блокади та одноелектронних процесів у резонансно-тунельних структурах, від'ємного диференційного опору надграток, специфіки і властивостей фулеренів, вуглецевих нанотрубок тощо.

У третьому розділі розглядаються напівпровідникові надгратки. Головна увага звернута на механізми формування одновимірного періодичного потенціалу в таких структурах і тих наслідків, до яких приводить поява такого штучного періодичного потенціалу. Розглядаються практично важливі фізичні властивості напівпровідникових надграток, серед яких акценти ставляться на оптичних властивостях, які дають змогу використовувати надгратки як ефективні поляризатори і фільтри світла, та на вольт-амперних характеристиках надграток, які є найважливішою властивістю таких структур і характер яких дає змогу ефективно застосовувати надгратки як підсилювачі і генератори електромагнітного випромінювання дальнього ІЧ діапазону.

Останній, четвертий розділ, стосується наноструктур на основі вуглецю – фулеренів і нанотрубок. Цим нанооб'єктам в останні півтора-два десятиліття приділяється дуже велика увага. За деякими оцінками уже в недалекому майбутньому вони можуть істотно потіснити з його позицій в електроніці, якщо не замінити повністю, її традиційний базовий матеріал – кремній. Тому системне ознайомлення студентів з питаннями технології отримання, струк-

тури, стабільності, можливостей ідентифікації, властивостей і перспектив практичного використання фулеренів і вуглецевих нанотрубок видається надзвичайно важливим.

На закінчення хотів би зауважити таке. Специфіка питань, які розглядаються в посібнику, унеможливило розуміння їхніх деталей без знайомства з першоджерелами, в яких крок за кроком відображено етапи становлення і розвитку цієї надзвичайно динамічної галузі людських знань – нанотехнологій і наноструктур. Ще менш можливо подати хоча би приблизну бібліографію таких видань. Тому в тексті наводяться посилання лише на ті джерела, з яких автор черпав використаний ілюстративний матеріал, а в списку цитованої літератури – переважно оглядові статті, у яких можна знайти багато конкретних посилань на першоджерела.

Світ нанотехнологій і наноструктур розвивається надзвичайно стрімко, а, отже, потреба у підручниках і навчальних посібниках, що стосуються цих питань, з кожним днем зростатиме. Тому автор з вдячністю прийме і врахує всі критичні зауваження і поради щодо удосконалення пропонованого посібника.

Починаючи розгляд курсу “Нанотехнології і наноструктури”, задамося одразу запитанням: “А чому, власне, *нано*?”

Приставка “нано” означає одну мільярдну, 10^{-9} . У контексті метрики такою є величина обмеження за розміром. Обмеження ж за розміром означає зміни в умовах руху вільних носіїв заряду. У деякому діапазоні ці зміни можуть мати суто кількісний характер, не змінюючи законів руху частинок. В іншому вони можуть стати істотнішими і набути рис не тільки кількісних, але й якісних – змін законів руху частинок.

Якщо говорити про діапазон великих розмірів, то природно очікувати, що закони руху будуть законами класичної фізики. Так само природно очікувати, що ці закони будуть законами квантової фізики в діапазоні малих розмірів. Але де ж, в якому діапазоні відбувається перехід від “великих розмірів” до “малих”? Саме у відповіді на це останнє запитання і треба шукати відповідь на перше.

З квантової механіки відомо, що граничним характеристичним параметром, який відділяє розміри систем, за яких поведінку електрона можна описувати законами класичної фізики, від розмірів систем, де такі закони незастосовні в принципі, а повинні використовуватися квантово-механічні закони, є довжина хвилі де Бройля вільного електрона λ :

$$\lambda = h / P, \quad (\text{B.1})$$

де P – імпульс електрона, h – стала Планка.

Оцінимо довжину дебройлівської хвилі вільного електрона у тих кристалічних матеріалах, в яких такі електрони існують – у металах і напівпровідниках. Природно, що вона буде різною в цих матеріалах, оскільки в них сильно відрізняються концентрації вільних носіїв заряду, а відтак істотно відрізняються значення квазіімпульсів електронів, які беруть участь у перенесенні електричного заряду. В металах на один атом кристалічної ґратки припадає один вільний електрон, а тому за порядком величини концентрація останніх – на рівні 10^{22} см^{-3} . У напівпровідниках вона може бути на багато порядків величини меншою, залежно від природи напівпровідника, ступеня і характеру його легування та температури.

За високих концентрацій вільних носіїв заряду вони перебувають у стані сильного виродження, а тому у перенесенні заряду беруть участь тільки ті з них, енергія яких близька до енергії Фермі E_f . Ця енергія є доволі великою. Відповідно великим є й імпульс (чи, точніше, для кристала – квазіімпульс) електрона, а отже, мала довжина його хвилі де Бройля. У напівпровідниках,

особливо за низьких рівнів їхнього легування, а отже, низьких концентрацій вільних носіїв заряду останні можуть перебувати у невідродженому стані, а отже, усереднена енергія носіїв, що беруть участь у перенесенні заряду, є величиною, близькою до теплової енергії k_0T . У будь-якому разі ця величина є меншою за енергію Фермі для вироджених носіїв заряду – умовою сильного виродження, як відомо, є співвідношення $E_f/k_0T \gg 1$. Більше того, за низьких температур вона буде малою і в абсолютному вираженні. Відповідно також малим буде квазіімпульс невідродженого електрона, а довжина його хвилі де Бройля – великою. Оцінимо ці величини кількісно.

Для оцінок використаємо найпростіший закон дисперсії вільних електронів – параболічний ізотропний:

$$E(P) = \frac{P^2}{2m^*}, \quad (\text{B.2})$$

де E – енергія; P – квазіімпульс; m^* – ефективна маса електрона у кристалі.

У такому наближенні за енергії електрона E його квазіімпульс має значення

$$P = \sqrt{2m^*E} \quad (\text{B.3})$$

і електрону відповідає довжина хвилі де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}. \quad (\text{B.4})$$

У разі сильного виродження для оцінки величини λ у формулу (B.4) як енергію E електрона потрібно підставити енергію Фермі E_f . Її можна оцінити відповідно до взаємозв'язку між E_f і концентрацією n сильно вироджених вільних носіїв заряду, який відповідно до закону дисперсії (B.2) має вигляд:

$$E_f = \frac{(3\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{2m^*} n^{2/3}. \quad (\text{B.5})$$

Тоді

$$\lambda = 2(\pi/3n)^{1/3}. \quad (\text{B.6})$$

Беручи для оцінок зазначену вище концентрацію вільних електронів у металах $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, отримаємо для довжини дебройлівської хвилі значення близько 1 нм.

Для невідродженого газу вільних носіїв заряду в напівпровіднику енергію E електронів у співвідношенні (B.4) можна замінити на теплову енергію k_0T . Тоді для довжини хвилі де Бройля невідроджених електронів одержимо:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*k_0T}}. \quad (\text{B.7})$$

Якщо для оцінки реальної величини λ взяти “середньостатистичне” значення ефективної маси електронів у напівпровідниках $m = 0,1m_0$ і підставити в (В.7) відповідні значення фундаментальних фізичних констант, то отримаємо:

$$\lambda = \frac{417,5}{\sqrt{T}} \text{ (нм)}. \quad (\text{В.8})$$

Підставивши у співвідношення (В.8) замість T температуру кипіння рідкого гелію 4,2 К, наприклад, одержимо $\lambda(4,2 \text{ К}) \approx 200 \text{ нм}$.

Числові значення отриманих оцінних величин довжини хвилі де Бройля вільного електрона в металах і напівпровідниках якраз і дають відповідь на поставлене нами питання: тому “nano”, що за реально доступних температур обмеження розмірів кристалічної структури саме нанометровою шкалою веде до появи у такій структурі принципово нових квантових властивостей, не притаманних масивним кристалам.

Одержані числові значення λ дають змогу зробити ще один практично важливий висновок. Якщо для простоти вважати кристалічну структуру елементарною кубічною, то концентрації атомів 10^{22} см^{-3} відповідає стала кристалічної ґратки приблизно 0,464 нм. Це значення того самого порядку, що й довжина хвилі де Бройля вільного електрона в металі. Водночас воно більш ніж на два порядки величини поступається довжині хвилі де Бройля вільного електрона у напівпровіднику. Звідси випливає, що сформувати в металі структуру, яка би, з одного боку, була вже кристалічною, тобто у якій були б сформовані хоча би декілька елементарних комірок, а з іншого боку, мала розміри, менші за довжину хвилі де Бройля вільного електрона, практично неможливо. Водночас для напівпровідників, які, на відміну від металів, допускають керування концентрацією вільних носіїв заряду у дуже широких межах, ця задача є цілком доступною.

Розміри реальної структури можуть бути обмеженими довжиною хвилі де Бройля вільного електрона у різній кількості напрямків – в одному, двох або трьох. Внаслідок цього виникають різні квантово-розмірні структури з багатьма принципово різними фізичними властивостями.

Якщо обмеження розміру системи відбувається в одному напрямку, то виникає структура, яку називають $2D$ структурою, або квантовим шаром. Інша поширена її назва – квантова яма. Основна ознака енергетичного спектра квантового шару – його розмірне квантування в одному напрямку (напрямку обмеження розміру) і неперервна залежність енергії носія заряду від його квазіімпульсу в двох інших напрямках (в площині шару). Характеристичні для $2D$ структур фізичні явища – квантовий ефект Холла і квантування провідності балістичного контакту. Основні технологічні підходи до керованого одержання $2D$ структур – епітаксія з молекулярних пучків або металоорганічних сполук і гідридів.

За квантового обмеження розміру системи в двох напрямках отримують так звані $1D$ структури, або квантові нитки (дроти, проводи). Основна ознака енергетичного спектра квантової нитки – його розмірне квантування у площині, перпендикулярній до осі нитки, і неперервна залежність енергії носія заряду від його квазіімпульсу для напрямку вздовж цієї осі. Характеристичні для $1D$ структур фізичні явища – фазовий перехід Пайєрлса “метал – діелектрик” у разі охолодження $1D$ кристала нижче від критичної температури і придушення процесів розсіювання вільних носіїв заряду. Основні технологічні підходи до керованого отримання $1D$ структур – поєднання молекулярно-променевої епітаксії й електронної літографії або використання процесів самоорганізації для епітаксійного нарощування малої кількості матеріалу на віцинальних поверхнях. Особливим видом $1D$ структур є вуглецеві нанотрубки.

За наявності квантово-розмірного просторового обмеження системи в трьох напрямках одержують структури, які називають $0D$ структурами або квантовими точками. Основна ознака енергетичного спектра квантової точки – його повне розмірне квантування, квантування в усіх трьох напрямках. Характеристичні для $0D$ структур фізичні явища – кулонівська блокада та одноелектронні процеси. Основні технологічні підходи до керованого отримання $0D$ структур – поєднання молекулярно-променевої чи МОС гідридної епітаксії з електронною літографією, використання процесів самоорганізації для епітаксійного нарощування малої кількості матеріалу на кристалічно неузгоджену підкладку, а також методи колоїдної хімії. Особливим видом $0D$ структур є фулерени.

Поєднання великої кількості квантових шарів у впорядковані системи з одновимірними квантовими потенціальними ямами і тунельно-прозорими потенціальними бар'єрами, в яких на додачу до природного тривимірного періодичного потенціалу кристалічних ґраток шарів виникає штучний одновимірний періодичний потенціал, веде до формування нового класу низькорозмірних структур, які називають надґратками. Основна ознака енергетичного спектра надґратки – його мінізонний характер. Характеристичні для надґраток фізичні явища – наявність спадних ділянок з від'ємним диференційним опором на вольт-амперних характеристиках, резонансне тунелювання електронів, підсилення і генерація електромагнітного випромінювання. Основні технологічні підходи до керованого отримання надґраток – епітаксія з молекулярних пучків або металоорганічних сполук і гідридів.

Розділ I

НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Мікро- і нано-. Ці префікси не без підстав вважаються визначальними віхами на шляху розвитку і вдосконалення сучасних напівпровідникових технологій. Якщо ці критерії розміру структур взяти за основу класифікації різних технологій, формування яких такі технології повинні забезпечити, то нанотехнології можна визначити як набір технологічних методів, які дають змогу цілеспрямовано і відтворювано формувати структури нанометрового діапазону – двовимірні, одновимірні і нульвимірні, а також їхні комбінації – з наперед заданими властивостями і характеристиками.

Зважаючи на надзвичайно широке коло тих об'єктів, які сьогодні прийнято зараховувати до наноструктур, неможливо охопити всі технологічні методи, які використовуються для їхнього створення. У цьому розділі ми розглянемо ті із них, які більш чи менш широко використовуються або можуть бути використані для створення наноструктур на основі кристалічних матеріалів, насамперед – напівпровідників. Розглядаючи ці технології, ми постараємося зрозуміти їх у контексті розвитку самих технологічних методів на шляху від мікро- до нано-, від простого до складного, від технології, яка давала можливість отримати більш чи менш досконалу тонку плівку, до технології, яка під час нарощування структури практично дає змогу контролювати поведінку мало не кожного окремо взятого атома. У кінці посібника, в розділі IV, розглянуто технологічні методи, які використовуються для створення таких специфічних нанооб'єктів, як фулерени, вуглецеві нанотрубки та споріднені до них структури. Все це якоюсь мірою покликане дати уявлення про надзвичайно широкий спектр технологічних можливостей отримання тих структур, з якими на сучасному етапі пов'язують майбутнє електроніки та електронної техніки і без реалізації яких годі було би говорити про створення, вивчення властивостей та перспективи практичного використання квантово-розмірних наноструктур.

Глава 1

ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК І КВАНТОВО-РОЗМІРНИХ ШАРІВ

Тонкою плівкою можна назвати структуру, розміри якої в одному напрямку, який називають товщиною, істотно обмежені, а в двох інших напрямках – у довжину і ширину – є довільними.

Безумовно, істотне обмеження якогось параметра – це поняття відносне. Коли говорять про тонкі плівки, то мають на увазі структури, товщина яких коливається у межах від десятих часток до одиниць мікрометрів. Структури завтовшки в десятки мікрометрів – це товсті плівки. Структури, товщина яких менша за десятку частку мікрометра, тобто становить близько сотні нанометрів і менше – це вже надтонкі плівки нанометрового, квантово-розмірного діапазону.

Плівка деякого матеріалу може бути рідкою, як, наприклад, водяна плівка на склі чи тонка масляна плівка на асфальті, або твердою, як тонкий шар металу на склі, що формує дзеркало, чи тонкий шар оксиду в структурі метал – оксид – напівпровідник. Саме твердотілі плівки і будуть об'єктом нашого інтересу.

Тонкі плівки металів, напівпровідників і діелектриків надзвичайно широко застосовуються у різних сферах людської діяльності. Перерахуємо тільки найвідоміші кожному приклади: дзеркала, сонячні окуляри, оптичні просвітлювальні покриття, інтерференційні фільтри, декоративні покриття на різних виробках, покриття електронно-променевих трубок, мікроелектронні зінтегровані схеми, прилади і пристрої сучасної мікро- і наноелектроніки різного функціонального призначення тощо. Тому не дивно, що упродовж тривалого часу використання тонких плівок було розроблено величезну кількість технологічних методів їхнього вирощування. Вони відрізнялися за багатьма показниками:

- за характером фізико-хімічних перетворень, які лежать в основі процесу росту плівки;
- за рівнем простоти реалізації;
- за контрольованістю і відтворюваністю росту плівки та його результатами;
- за рівнем універсальності застосування методу до вирощування плівок різних матеріалів тощо.

1.1. ЗАСАДИ ТОНКОПЛІВКОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Вочевидь першим, хто зумів отримати осаджені тонкі плівки, був Майкл Фарадей, який ще 1857 року провадив досліди з вибухів металевих провідників в інертній атмосфері. Через 30 років Р. Нарволд на прикладі провідників з

платини продемонстрував можливість осадження тонких металевих плівок у вакуумі з використанням джоулевого тепла. Справді масового поширення тонкоплівкові технології набули після того, як вдалося до належного рівня удосконалити вакуумне обладнання – з того часу вони набувають промислового значення.

Тонкі плівки отримують переважно осадженням на підкладку матеріалу плівки за рахунок активного середовища. Як активне середовище можуть бути використані:

- газова фаза;
- рідка фаза;
- тверда фаза.

Інакше кажучи, тонкі плівки можуть бути вирощені з газової, рідкої або твердої фаз. Значно рідше тонкі плівки формують за рахунок матеріалу самої підкладки.

Мабуть через те, що парова фаза характеризується найбільшою свободою взаємних переміщень і конфігурацій, найбільше різних варіантів осадження тонких плівок було розроблено саме з використанням газової фази.

Осадження з газової фази – це конденсація газо- чи пароподібних елементів і сполук з утворенням твердих осадів.

Склади парової фази й осаду, що формується з неї, можуть бути однаковими або різними. За критерієм відповідності складів газофазне осадження поділяють на фізичне і хімічне.

Осадження тонкої плівки, за якого склади осаду і парової фази є однаковими, називають *фізичним осадженням* з парової фази. За фізичного осадження покриття поверхні твердим осадом відбувається виключно за рахунок конденсації речовини.

Якщо склади осаду і парової фази, що його породила, є різними, то говорять, що відбувається *хімічне осадження* з парової фази. За хімічного осадження покриття поверхні твердим осадом формується за рахунок хімічних реакцій, що проходять поблизу поверхні, на поверхні або у приповерхневих шарах підкладки.

1.1.1. Фізичне осадження тонких плівок

Методи фізичного осадження тонких плівок з газової фази поділяються передовсім за способом створення газової фази, з якої вирощується плівка, тобто за способом випаровування матеріалу мішені. Таке випаровування забезпечують двоюко: або термічним нагріванням мішені, або її опроміненням високоенергетичними пучками. До групи методів, які використовують термічний нагрів мішені для створення активного парогазового середовища,

належать методи термічного осадження тонких плівок з молекулярних пучків у вакуумі, "гарячої стінки", "вибухового" та реактивного випаровування. До групи методів, які використовують випаровування матеріалу через опромінення поверхні мішені, зараховують методи електронного, іонного, магнетронного, реактивного, високочастотного та лазерного розпорошення.

Термічне осадження з молекулярних пучків. У технологічних методах, що класифікуються як термічне осадження тонких плівок з молекулярних пучків у вакуумі, або просто – з газової фази, матеріал, з якого нарощують плівку, нагрівають у високому вакуумі до температури, за якої тиск його пари стає доволі помітним – близько 10^{-2} мм рт. ст. і вище. Нагріваючись, він випромінює пучки атомів чи молекул в усіх напрямках. Щоб ці пучки могли безперешкодно поширюватися від джерела пари до підкладки, на яку вони осідають, тиск у системі для росту плівок повинен бути таким, щоб середня довжина вільного пробігу молекул пари була більшою за діаметр контейнера чи віддаль між матеріалом, що випаровується, і підкладкою. Найпрецизійнішим методом термічного осадження тонких плівок з молекулярних пучків у вакуумі є метод молекулярно-променевої епітаксії. Його ми детально проаналізуємо нижче, в п. 1.4, а зараз тільки відзначаємо.

Метод "гарячої стінки". Цікавим різновидом технології термічного осадження у вакуумі є так званий метод "гарячої стінки", основною особливістю якого є наявність нагрітого екрана – гарячої стінки, яка призначена для концентрування і спрямування на підкладку матеріалу, що випаровується. Під час росту реалізуються умови, що унеможливають втрати матеріалу, який випаровується, створюється можливість підтримування високого тиску пари матеріалу джерела та його компонентів, зводиться до мінімуму різниця температур джерела пари і підкладки. В сукупності це дає змогу за допомогою методу отримувати тонкі шари з достатньо відтворюваними і контрольованими параметрами.

Просте випаровування не можна застосовувати для вирощування тонких плівок з'єднань, яким притаманна дисоціація чи інконгруентне (неузгоджене) випаровування. Для тих випадків, коли безпосереднє випаровування не дає бажаних результатів, були розроблені спеціальні методи осадження тонких плівок, такі, як випаровування з двох джерел, реактивне випаровування і метод вибуху. Вони дають змогу контролювати склад пари безвідносно до відмінностей у леткості її складових.

Випаровування з двох випарників. Для виробництва багатшарових плівкових структур широко застосовуються установки, в яких два або більше випарників для різних речовин розміщують в одній і тій самій вакуумній системі. За одночасної роботи двох випарників можна отримати багатокомпонентні плівки, які безпосереднім випаровуванням одержати неможливо.

Випаровування двох матеріалів за різних температур з подальшою їхньою спільною конденсацією на одній і тій самій підкладці запобігає фракціонуванню і розкладанню. Можливе також спільне осадження речовин, які не утворюють ні сполук, ні твердих розчинів. Прикладом є плівки резисторів з керамічних оксидів і металів, так звані кераміти. Застосування методу вимагає точного контролю густини пари і температури випарника.

“Вибухове” випаровування. Випаровування методом вибуху чи спалаху, або, як його ще називають, дискретне випаровування – це дуже швидке, “миттєве” випаровування, спричинене різким підвищенням температури матеріалу. Метод використовується для осадження багатокомпонентних плівок, складові яких мають різні тиски насиченої пари. На відміну від методу двох випарників, у цьому методі не вимагається контролю густини пари і температури випарника. Дієвий контроль складу плівки досягається повним випаровуванням малих, дискретних (тому й дискретне випаровування), кількостей складових у заданому співвідношенні, які подаються у випарник неперервно. Використовується один випарник, температура якого достатньо висока, щоб відбувалося випаровування найменш леткого компонента. Вибух можна викликати також пропусканням через матеріал, призначений для випаровування, потужного імпульсу струму, достатнього для утворення плазми, яка конденсується на підкладку, розміщену у вакуумі.

Реактивне випаровування. Реактивне випаровування (випаровування металу, його реакція з киснем у паровій фазі й осадження на підкладку) використовується для вирощування тонких плівок оксидів металів у тих випадках, коли внаслідок часткового чи повного розкладання таких оксидів вони не можуть бути випарувані безпосередньо. Його визначальною рисою є те, що для забезпечення повного окиснення металевих плівок в установці для випаровування металу підтримується доволі високий тиск молекулярного кисню в межах 10^{-5} – 10^{-2} мм рт. ст.

Газове середовище, з якого росте тонка плівка, створюють не тільки за допомогою теплового нагрівання матеріалу. Його отримують також за допомогою розпорощення, вибивання матеріалу з поверхні мішені під впливом бомбардування високоенергетичними зарядженими частинками або інтенсивного електромагнітного випромінювання.

Електронне розпорощення матеріалу. Для випаровування матеріалу електронним бомбардуванням потік електронів в електричному полі прискорюється до енергій 5–10 кеВ і фокусується на поверхні матеріалу. Під час зіткнення більша частина кінетичної енергії електронів перетворюється на тепло, що дає змогу отримувати температури нагріву поверхні понад 3000 °С. Водночас випарник (тримач, де міститься матеріал, який потрібно випарувати) залишається за значно нижчої температури. Відповідно взаємодія між матеріалами випарника і речовини, що випаровується, сильно зменшується.

У пристроях, побудованих на принципі нагрівання електронним бомбардуванням, застосовуються електронні гармати. Джерелом електронів зазвичай є розжарений катод з вольфрамової дротини. Строк служби такого катода обмежений можливими реакціями з парою матеріалу, що випаровується, і його розпорощенням, що зумовлюється взаємним бомбардуванням катода позитивними іонами високих енергій.

Випарники, в яких поле прискорювання прикладається між катодом і матеріалом, що випаровується, називаються випарниками з анодом, що випаровується. В іншому типі випарників використовуються електронні гармати з незалежним анодом. Вони мають окремий анод з отвором, через який електронний промінь потрапляє в зону випаровування.

Енергія електронів у пучках достатня для іонізації як залишкових газів, так і молекул речовини, що випаровується. Ці процеси призводять до втрат енергії електронами пучка і його дефокусування. Для зменшення цих ефектів тиск у вакуумній камері повинен бути нижчим за 10^{-4} мм рт. ст.

Попри те, що нагрівання електронним бомбардуванням є дуже гнучким і майже універсальним методом випаровування, коли можна використовувати прямий нагрів, який контролювати набагато легше, цей метод не застосовується. Метод електронного бомбардування має практичну перевагу, коли необхідно отримати максимальну чистоту плівки або коли важко підібрати придатний матеріал для випарника.

Іонне розпорощення матеріалу. Крім випаровування матеріалу електронним бомбардуванням, у тонкоплівкових технологіях для пароутворення використовується також іонне розпорощення, основна перевага якого полягає в тому, що в принципі за його допомогою може бути осаджений будь-який матеріал.

За дуже низьких, менше за 5 eV, кінетичних енергій іонів, атомів чи молекул, що потрапляють на поверхню твердого тіла чи рідини, їхня взаємодія обмежується, по суті, тільки верхніми шарами мішені чи підкладки. Коли атом з такою низькою кінетичною енергією потрапляє на атомарно чисту поверхню, то він може або відбитися від неї, або встановити з нею термічну рівновагу і потім адсорбуватися або десорбуватися. В цій області енергій стан описується за допомогою коефіцієнтів акомодатії, прилипання і передавання імпульсу. За кінетичних енергій іонів, які падають, що переважають енергію зв'язку атомів, яка визначає теплоту сублимації матеріалу мішені, атоми ґратки мішені переміщуються в нові положення. За енергій, що переважають приблизно $4H$ (H – теплота сублимації матеріалу мішені), вирішальну роль починає відігравати вибивання атомів з поверхні та їхній викид у газову фазу. Цей процес називається фізичним іонним розпорощенням.

Для розпорощення мішені бомбардуванням зазвичай використовують саме іони, а не нейтральні атоми, оскільки за допомогою електричних полів їх

можна розганяти до будь-якої потрібної кінетичної енергії. Пряме використання іонної гармати зі сфокусованим, керованим пучком іонів є складним для практичної реалізації. Тому для осадження матеріалу іонним, або інакше – катодним розпорощенням, зазвичай використовують тліючий розряд в газах за зниженого тиску. У найпростішому випадку електричний розряд виникає між двома електродами, один з яких (катод) виготовлений з матеріалу мішені, а другий (анод) є підкладкою, на яку повинна осідати плівка. Якщо між електродами прикласти різницю потенціалів у декілька кіловольт, а простір між ними заповнити інертним газом, зазвичай аргоном чи ксеноном, під тиском 1–10 Па, в атмосфері цього газу утворюється плазма тліючого розряду. Позитивно заряджені іони прискорюються у напрямку до катода, бомбардують його поверхню і вибивають з неї будівельний матеріал для росту плівки. Електрони рухаються до анода, де поглинаються, передаючи аноду свою енергію. Розряд підтримується за рахунок вторинних електронів, які вилітають з поверхні катода, прискорюються та іонізують молекули інертного газу.

Магнетронне розпорощення матеріалу. За розпорощення матеріалу мішені іонним бомбардуванням з використанням газового розряду, коли підкладка для росту плівки є анодом системи, енергія, що розсіюється на ній електронами, які надходять із плазми, може бути дуже значною. Це може спричинити низку негативних ефектів, тому необхідно використовувати захисні засоби, щоб запобігти бомбардуванню анода-плівки швидкими електронами. З цією метою використовують магнітні поля, які за рахунок сили Лоренца, що виникає при цьому і спрямована перпендикулярно до напрямку руху зарядженої частинки, відхиляють високоенергетичні електрони, запобігаючи їхнім співударенням з підкладкою. Системи, які під час нарощування тонких плівок розпорощенням матеріалу мішені іонами тліючого розряду використовують схрещені електричне і магнітне поля, називають магнетронними. Рухаючись складеною спіралеподібною траєкторією, електрон врешті-решт все одно потрапляє на анод, але тільки після того, як втратить значну частину своєї енергії на іонізацію атомів газового середовища. Отже, система магнетрона приводить до підвищення ефективності іонізації газу, що полегшує підтримання тліючого розряду і відповідного розпорощення мішені, а також до істотного зменшення енергії, яка розсіюється електронами на аноді. На практиці використовуються різні види магнетронів – коаксіальні, циліндричні, плоскі.

Основні переваги магнетронного способу розпорощення – висока швидкість нанесення плівки і точність відтворення складу розпорощуваного матеріалу. Магнетронне розпорощення дає змогу отримувати покриття практично з будь-яких металів, сплавів і напівпровідникових матеріалів без порушення стехіометрії складу.

Реактивне розпорощення матеріалу. Під час іонного розпорощення відбувається захоплення домішок газів, які формують тліючий розряд. Як правило,

це шкідливий ефект, оскільки плівка, що формується, буде легована захопленими елементами. Але іноді він може бути корисним для отримання хімічної сполуки матеріалу, який піддають розпорошенню, і атомів газу, що забезпечують це розпорошення. Тому хімічно активний газ можна спеціально вводити в систему розпорошення як добавку до інертного робочого газу для одержання бажаної хімічної сполуки у вигляді плівки. Змінюючи тиск активного газу, можна підвищити ступінь керування складом плівки. Цей спосіб отримання плівок називають реактивним розпорошенням. Реактивним розпорошенням отримують зазвичай тонкі плівки оксидів, хоча вони використовуються і для отримання сполук азоту, наприклад, $Ta-N$, $Si-N$, вуглецю $Ta-C$ тощо.

Високочастотне розпорошення матеріалу. Реактивне розпорошення було спочатку основним методом для отримання тонких плівок діелектриків. Проста заміна металевої мішені діелектриком в звичайній системі іонного розпорошення на постійному струмі не дає бажаного результату через швидке утворення поверхневого заряду з позитивних іонів на передній поверхні діелектрика. Цей заряд перешкоджає подальшому іонному бомбардуванню діелектрика. Одним з ефективних способів боротьби з цим ефектом є заміна розряду в постійному електричному полі високочастотним розрядом. Іонне розпорошення в полі високочастотного розряду називають високочастотним розпорошенням. Воно дає змогу швидко наносити діелектричні плівки на підкладки великої площі. Частоти електромагнітного поля, за яких реалізується високочастотне розпорошення, лежать у межах від 50 кГц до декількох мегагерц. У цьому частотному діапазоні електрони, що коливаються в полі високої частоти, можуть набувати енергії, достатньої для іонізації газу, необхідної для підтримання тліючого розряду.

Важливою перевагою усіх різновидів методу іонного розпорошення є те, що плівки багатокomпонентних матеріалів, отримані цими методами, часто мають той самий хімічний склад, що і матеріал катода, який розпорошується. Така відповідність порушується, якщо температура катода надто висока, що спричиняє випаровування з поверхні легкого компонента, якщо на поверхні наявна значна кількість оксидів або якщо відбувається повторне розпорошення плівки.

Лазерне розпорошення матеріалу. Випаровування матеріалу досягається також під впливом потужного лазерного пучка. Якщо лазерний промінь потрапляє на поверхню, відбувається локальне розігрівання останньої. Коли густина потоку енергії променя переважає деяке критичне значення, поверхня починає вибухоподібно руйнуватися. На ній утворюється лунка, з якої матеріал мішені випаровується спочатку у вигляді конуса, а в міру того, як лунка поглиблюється, формується вузькоспрямований струмінь пари. За допомогою лазерного випаровування виготовляють плівки багатьох тугоплавких металів і сплавів. Порівняно з термічним розігрівом метод лазерного випаровування речовини дає чистіші плівки.

1.1.2. Хімічне осадження тонких плівок

На противагу фізичному осадженню, яке реалізується, власне, простим перенесенням матеріалу від джерела до підкладки за рахунок отриманої атомами і молекулами кінетичної енергії, під час хімічного осадження перенесення матеріалу здійснюється за допомогою хімічних реакцій, що ініціюються градієнтом температури чи концентрації між підкладкою і газовим середовищем, що її оточує.

Хімічні методи виготовлення тонких плівок можна розділити на дві великі групи залежно від того, за рахунок якого матеріалу формується плівка. До першої групи можна зарахувати методи, за якими плівка формується за рахунок матеріалу активного середовища. Це методи осадження з парової фази, електрохімічного осадження, хімічного відновлення або хімічного осадження. До другої групи належать методи, в яких плівка формується за рахунок матеріалу підкладки. Це методи анодування і термічного вирощування.

Осадження з парової фази. Хімічне осадження з парової фази – це осадження плівки на поверхню з довільного матеріалу за рахунок хімічних реакцій, таких, наприклад, як відновлення хлоридів Si і Ge воднем, розклад піролізом металоорганічних сполук та гідридів тощо, що відбуваються в газовій фазі у приповерхневій області. Сьогодні це один з основних методів отримання напівпровідникових тонких плівок. Тому надалі він буде розглянутий доволі детально. А тут згадаємо тільки про один з його різновидів, який далі розглядатися не буде – метод диспропорціонування. Реакція диспропорціонування – це реакція виду



де A і B – два хімічні елементи. Вищий валентний стан є стабільнішим за знижених температур. Тому, якщо нагрітий газ AB проходить через область нижчих температур, може розпочатися його диспропорціонування на складові A і AB_2 і, відповідно, осадження матеріалу A . Прикладом такої реакції може бути диспропорціонування йодиду германію, яке дає змогу вирощувати тонкі плівки германію:



Електрохімічне осадження. Електрохімічне осадження здійснюється в системі анод – катод, зануреній у водний розчин електроліту. Під час пропускання електричного струму іони металу з електроліту осідають на катоді, формуючи тонку плівку. Кількість осадженого матеріалу за певних параметрів процесу може бути визначена на підставі законів електролізу. Швидкість

осадження матеріалу може бути дуже високою і за великих густин струму близько 1 A/cm^2 може досягати рівня 1 мкм/с . Метод використовується переважно для нанесення металевих покриттів. У разі використання як підкладки анода системи можна здійснювати успішне осадження оксидів елементів.

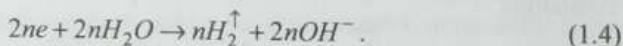
Хімічне відновлення (осадження). Відновленням називають процес втрати кисню сполукою під впливом того чи іншого хімічного елемента. Наприклад, мідь можна відновити з монооксиду міді за допомогою екзотермічної реакції з воднем: $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} - 31 \text{ ккал}$.

Загалом відновниками називають ті речовини, що містять у своєму складі атоми, здатні віддавати електрони і підвищувати свою валентність або ступінь окиснення. Відновниками можуть бути галогеноводні – сполуки водню й елементів VIII групи; вільні метали, бо вони можуть лише віддавати електрони; сполуки металів, у яких той чи інший метал проявляє нижчу валентність тощо. Отже, процес відновлення є протилежним до процесу окиснення. На його використанні якраз і ґрунтується метод хімічного відновлення або хімічного осадження – метод, який дає змогу осаджувати металеві плівки, використовуючи хімічне відновлення з розчинів відповідного складу. Для цього використовуються різні хімічні реакції – некаталітичні, каталітичні, каталітичні за присутності активаторів, каталітичні за присутності активаторів і сенсibilізаторів. Метод широко застосовується, наприклад, для металізації внутрішніх порожнин труб.

Анодування. Анодування – це метод нарощування тонких плівок оксидів, нітридів та інших сполук на металевих анодах M за рахунок самих анодів, коли під час пропускання електричного струму через водний розчин електроліту (можна використовувати й інші середовища, такі, як чисті спирти чи розплави солей) окисна чи інша плівка росте на аноді, а водень виділяється біля катода. Основні рівняння, які відображають процес анодування, можна записати так: в області анода



в області катода



Характерною рисою анодних окисних плівок є їхня аморфна структура.

Термічне вирощування. Термічне вирощування – це вирощування тонких плівок на металевих підкладках нагріванням цих підкладок у газових середовищах потрібного складу – кисень для оксидів, оксид вуглецю – для карбідів, азот для нітридів. Як і за анодування, найякісніші плівки мають аморфну, когерентну структуру.

Перелічені технологічні методи, які використовуються для вирощування тонких плівок, – це методи, в яких вирощування відбувається переважно через парову фазу. Вирощування тонких плівок з рідкої фази детально розглядається в кінці глави. Вирощування тонких плівок з твердої фази не набуло помітного застосування в технології створення тонкоплівкових структур, тому у цьому посібнику воно не розглядається. Головна проблема твердофазної епітаксії полягає у складності забезпечення фізично доброго і геометрично досконалого контакту між поверхнями кристалічної підкладки та іншої твердої фази, з якої або через яку надходять частинки для формування тонкої плівки. Прикладом першої ситуації є рекристалізація тонких аморфних шарів на поверхні кристалічної підкладки, створених, зокрема, під впливом лазерного опромінення. Реалізація другого процесу можлива за умови, коли частинки, які беруть участь у формуванні тонкої плівки, із задовільною швидкістю дифундують через тверду фазу. Типовим прикладом є дифузія кисню крізь діоксид кремнію, який використовується для нарощування шарів діоксиду кремнію на кремнії. Кисень, дифундуючи через поверхневий шар діоксиду кремнію, досягає поверхні кремнію, вступає з ним в реакцію, збільшуючи тим самим товщину плівки окисного шару з глибини. Дифузія сповільнюється у разі збільшення товщини окисного шару і практично припиняється, коли товщина сягає величини, дещо більшої за один мікрон.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення товстих, тонких і квантово-розмірних плівок.
2. В який спосіб можуть бути вирощені тонкі плівки?
3. Охарактеризуйте спільні й відмінні риси фізичних і хімічних методів осадження тонких плівок.
4. Охарактеризуйте методи термічного осадження тонких плівок у вакуумі.
5. Поясніть специфіку методів нетермічного осадження тонких плівок у вакуумі.
6. Зробіть порівняльний аналіз вирощування тонких плівок методами випаровування з двох випарників та вибухового випаровування.
7. Виконайте порівняльний аналіз вирощування тонких плівок методами електронного та іонного розпорощення матеріалу.
8. Зробіть порівняльний аналіз вирощування тонких плівок методами електронного та лазерного розпорощення матеріалу.
9. Сформулюйте основні технологічні проблеми отримання тонких плівок діелектриків і підходи до їхнього вирішення.
10. Поясніть роль хімічних реакцій під час хімічного осадження тонких плівок і способи ініціювання цих реакцій.

1.2. ВАКУУМНЕ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Вакуумне осадження тонких плівок – це вирощування тонких плівок з газової фази на підкладці в умовах вакууму. Його практично найважливішим частковим випадком є газофазна епітаксія, коли суцільна тонка плівка, що наростає, повинна мати монокристалічну структуру і строго повторювати кристалографічну орієнтацією підкладки, на якій відбувається нарощування плівки.

Основними процесами, що визначають ріст тонкої плівки з газової фази, є:

1. Випаровування – перехід речовини з конденсованої фази (твердої чи рідкої) у газоподібну.
2. Конденсація – зворотний перехід речовини з пари у конденсовану фазу на підкладці.

Важливу роль відіграє також перенесення пари речовини в просторі від випарника до підкладки. Воно може відбуватися або у вигляді вільного польоту атомів і молекул у вакуумі, або дифузією у газовому середовищі. Стосовно перенесення пари газове середовище-носії і вакуум відрізняються один від одного середньою довжиною вільного пробігу частинок, що рухаються. За високих тисків газу-носія частинка зазнає багатьох зіткнень з молекулами газу, перш ніж досягне поверхні підкладки. У вакуумі, особливо глибокому, частинка рухається від джерела до поверхні підкладки, майже не стикаючись з атомами і молекулами залишкових газів.

1.2.1. Процеси випаровування у технології осадження тонких плівок з газової фази

Перехід речовини з конденсованого у газоподібний стан, її випаровування можна розглядати двояко – або з погляду термодинаміки процесів, або з погляду їхньої кінетики.

Загалом термодинамічний підхід – це підхід, який застосовують до макроскопічних систем і який дає змогу аналізувати процеси на феноменологічному, описовому рівні, без використання в явному вигляді будь-яких фізичних образів чи моделей, наприклад, уявлень щодо будови тіл з атомів чи молекул, послуговуючись лише макроскопічними характеристиками системи, такими, як енергія, ентропія, ентальпія тощо. У випадку, який нас цікавить, термодинамічний підхід дає змогу одержати макроскопічну картину процесу випаровування, яка буде характеризуватися за допомогою функцій, що залежать від макроскопічних параметрів системи, таких, як об'єм, маса, температура і тиск.

За допомогою кінетичного підходу можна отримати картину процесу випаровування на мікроскопічному, атомарному рівні, яка ґрунтується на

кінетичній теорії газів, що розглядає газ як систему, яка складається з великої кількості атомів чи молекул однакової маси і радіуса. Як правило, припускають, що формою і внутрішньою структурою частинок можна знехтувати і розглядати молекули як пружні кульки, діаметр яких набагато менший за середні відстані між ними, частинки перебувають у стані неперервного хаотичного руху, стикаючись одна з іншою і зі стінками посудини, що їх оточує, а зіткнення є єдиною формою взаємодії часток.

1.2.1.1. Випаровування одноатомних систем

Основним питанням, яке необхідно з'ясувати під час вивчення процесів випаровування у контексті росту тонких плівок з газової фази, є питання про швидкість випаровування речовини. Швидкістю випаровування називають кількість молекул чи атомів, які покидають одиницю площі поверхні конденсованої системи за одиницю часу.

У конденсованій фазі атоми і молекули зв'язані між собою силами хімічного зв'язку. Щоб розірвати хімічний зв'язок між частинками і звільнити їх від впливу одна іншої, необхідно витратити певну енергію. Отже, щоб покинути конденсовану фазу, атом чи молекула повинні подолати енергетичний бар'єр, який розділяє між собою конденсовану і газову фази. Для того, щоб подолати цей бар'єр, частинка повинна мати достатню енергію. Якщо ця енергія не забезпечується за рахунок якихось спеціальних зовнішніх впливів, то вона може мати тільки теплову природу. Тому швидкість випаровування буде залежати від температури поверхні конденсованої фази.

Покидаючи конденсовану фазу, молекули чи атоми створюють у ростовій камері газове середовище, яке характеризується деяким тиском p . Хаотично рухаючись і стикаючись між собою, молекули і атоми газової фази зіштовхуються водночас і з поверхнею конденсованої фази. Зіткнувшись з поверхнею, вони можуть або відбитися, або бути захоплені нею. Останнє означає, що взаємодія газової і конденсованої фаз має динамічний характер – атоми і молекули як випаровуються, так і конденсуються. Який з цих процесів буде домінувати, залежить від тиску в газовій фазі. За малих тисків домінуватиме, очевидно, перехід з конденсованої фази в газову і відбуватиметься випаровування речовини. За високих тисків буде домінувати перехід з газової фази у конденсовану і відбуватиметься конденсація речовини. Між низькими і високими тисками існуватиме деяке критичне значення тиску газової фази p^* , за якого кількість молекул чи атомів, що покидають конденсовану фазу, дорівнюватиме кількості молекул чи атомів, що повертаються до неї. Цей тиск p^* , за якого конденсована і газова фази перебувають у стані термодинамічної рівноваги, називається рівноважним тиском, або тиском насиченої пари. Отже,

окрім температури, іншими параметрами, які будуть впливати на швидкість випаровування, є тиск насиченої пари речовини p^* , що випаровується, і загальний тиск у системі p .

Тиск насиченої пари p^* залежить від температури і збільшується з її ростом. Розрахунок показує, що його можна подати за допомогою такого співвідношення:

$$\ln p^* = aT^{-1} + b + c \ln T + dT + gT^2, \quad (1.5)$$

де a, b, c, d і g – деякі коефіцієнти, які характеризують речовину і є різними для різних матеріалів. Знаючи вказані коефіцієнти, можна розрахувати значення p^* для будь-якого хімічного елемента за будь-якої температури.

Тиск над поверхнею конденсованої фази, поміщеної у деякий об'єм, може створюватися двоюко:

- за рахунок природного процесу випаровування конденсованої фази;
- за рахунок штучного нагнітання газу в об'єм чи відкачування його з об'єму: перше веде до збільшення, друге – до зменшення тиску.

Очевидно, що штучне нагнітання чи відкачування газу повинно створювати менш чи більш сприятливі умови для природного випаровування атомів чи молекул з поверхні конденсованої фази, а відтак впливати на швидкість випаровування. Швидкість випаровування, як вперше встановив Герц, досліджуючи випаровування ртуті, за будь-яких умов є пропорційною до різниці між рівноважним тиском пари p^* при температурі T поверхні речовини, що випаровується, і гідростатичним тиском p , створеним на цій поверхні:

$$\frac{dN}{Sdt} \sim (p^* - p), \quad (1.6)$$

де dN – це кількість молекул, які покидають поверхню S за час dt . Зважаючи на те, що за заданої температури T для будь-якого матеріалу величина тиску насиченої пари p^* є фіксованою, доходимо висновку, що швидкість випаровування за фіксованої температури не може перевищувати деякого граничного значення і що це граничне її значення безпосередньо зв'язане з тиском насиченої пари p^* за цієї температури. Такий висновок повністю узгоджується з експериментальними даними. Швидкість випаровування dN/dt не може переважати певну максимальну величину, навіть якщо подавання тепла, що стимулює випаровування, необмежене. Теоретичний максимум швидкості випаровування відповідає тій ситуації, коли з поверхні випаровується така кількість молекул, яка необхідна для встановлення рівноважного тиску p^* на цій поверхні, причому жодна з молекул на поверхню не повертається. Остання

умова означає вимогу абсолютного вакууму, коли гідростатичний тиск на поверхні конденсованої фази дорівнює нулю.

Теоретичний розрахунок показує, що кількість молекул dN масою m , які випаровуються з поверхні площею S за час dt , задається співвідношенням

$$\frac{dN}{Sdt} = \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi mk_o T}}. \quad (1.7)$$

Співвідношення (1.7) показує, що параметром, який дає змогу оцінити здатність речовини до випаровування і її температури, за яких можна досягти потрібних швидкостей випаровування, є тиск насиченої пари над поверхнею конденсованої фази.

Співвідношення (1.7) виведено за припущення, що тиск у газовій фазі формується як рівнодійна процесів випаровування і конденсації. Проте молекули, які стикаються з поверхнею конденсованої фази, можуть не тільки захоплюватися нею, але й, як зазначалося, відбиватися. Відповідно, є деяка частина молекул, які роблять внесок у тиск речовини, що випаровується, але не беруть участі в молекулярному потоці при переході з конденсованої у газоподібну фазу. Цей фактор можна врахувати за допомогою так званого коефіцієнта випаровування α_v . Коефіцієнт випаровування визначається як відношення реальної швидкості випаровування у вакуум до теоретично можливої згідно із співвідношенням (1.7) величини, яку отримують з рівноважного тиску. З урахуванням цього коефіцієнта найзагальніше рівняння для швидкості випаровування молекул з поверхні площею S , яке називають рівнянням Герца-Кнудсена, має вигляд

$$\frac{dN}{Sdt} = \alpha_v \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi mk_o T}}. \quad (1.8)$$

Потрібно зазначити, що наявність коефіцієнта випаровування вносить у загальному випадку доволі істотну невизначеність у розрахункове значення швидкості випаровування і створює значні проблеми у питанні контролю цього технологічного параметра росту плівки з газової фази. Зокрема, значення коефіцієнта випаровування α_v сильно залежить від стану поверхні, наприклад, від наявності на ній оксидів чи інших сторонніх забруднень, які можуть дуже істотно сповільнювати процес випаровування.

1.2.1.2. Випаровування багатокomпонентних систем

Ще значніші проблеми виникають під час випаровування багатокomпонентних систем. По-перше, лише порівняно невелика кількість неорганічних сполук, сплавів і сумішей випаровуються в таких співвідношеннях, у яких вони існують у твердій чи рідкій фазах. По-друге, елементні складові

рідини чи твердого тіла зазвичай мають різні тиски насиченої пари. Через це склад пари, що утворюється з багатокомпонентного джерела, як правило, не збігається зі складом джерела пари. Більше того, відповідно до закону збереження незбіг складу пари та її джерела призводить до того, що склад джерела неперервно змінюється під час випаровування, а відтак неперервно змінюються й умови пароутворення. Зрештою все це веде до того, що склад тонкої плівки, яка росте з парової фази, відрізняється від складу вихідного багатокомпонентного матеріалу у випарнику.

Справді, під час випаровування металів, наприклад, основним видом частинок у газовій фазі є одиничні атоми металів і лише незначну частку (зазвичай менше за 0,1 %) становлять двоатомні молекули. Пара деяких неметалів – *C, S, Se, Te, P, As, Sb* – складається з багатоатомних молекул. Під час випаровування сполук перехід у газоподібний стан зазвичай супроводжується зміною виду молекул, їхньою дисоціацією чи асоціацією або обома процесами одночасно. Асоціація не впливає на стехіометричне, тобто таке, яке відповідає хімічній формулі системи, співвідношення складових, оскільки вона відбувається уже в газовій фазі. Дисоціація ж зазвичай сильно впливає на таке співвідношення, що особливо проявляється, коли один із продуктів дисоціації є нелетким. Останній випадок відповідає термічному розпаду і унеможливорює застосування безпосереднього випаровування. Отже, осадження плівок з одного випарника можливе тільки за умови, якщо речовина переходить у газоподібний стан у вигляді молекул, що не розпадаються, або якщо продукти розпаду володіють однаковою леткістю.

За випаровування без дисоціації найпростіший перехід сполуки в газоподібну фазу описується рівнянням

$$AB(\text{рідка чи тверда фаза}) = AB(\text{газоподібна фаза}). \quad (1.9)$$

Під час випаровування з дисоціацією для бінарних сполук *AB*, де *A* – метал, а *B* – неметал, процес часто проходить за такою формулою:

$$AB(\text{тверда фаза}) = A(\text{газоподібна фаза}) + (1/2)B_2(\text{газоподібна фаза}). \quad (1.10)$$

Однакова леткість обох складових сполуки є необхідною, але недостатньою умовою осадження плівки стехіометричного складу. Для цього обидві складові *A* і *B*₂ повинні спочатку адсорбуватися на підкладці у необхідному співвідношенні, а потім з'єднатися для утворення сполуки *AB*. Різниця в коефіцієнтах прилипання, про які йтиметься нижче, може призвести до того, що у плівці буде надлишок чи недостача того чи іншого компонента.

Багато різних сполук випаровується неузгоджено, з розкладанням, тобто за високих температур леткість їхніх складових відрізняється настільки сильно, що хімічний склад пари і, відповідно, плівки не збігається з хімічним складом речовини, яка випаровується. Найпростішою реакцією розкладу є

$$AB(\text{тверда фаза}) = A(\text{тверда фаза}) + (1/2)B_2(\text{газоподібна фаза}), \quad (1.11)$$

де метал A утворює окрему фазу.

Є сполуки, зокрема сполуки $A^{III}B^V$, випаровуванню яких передують розклад з утворенням рідкої фази згідно з реакцією

$$AB(\text{тверда фаза}) = A(\text{рідка фаза}) + (1/n)B_n(\text{газоподібна фаза}), \quad (1.12)$$

де $n = 2$ або 4 . Для порівняно легких елементів V групи (P , As і Sb) тиск 10^{-2} мм рт. ст. досягається за температур від 700 до 900 °С. У цьому діапазоні температур метали III групи Al , Ga і In перебувають у розплавленому стані, але значення тисків їхньої насиченої пари на декілька порядків нижчі, ніж для елементів V групи.

Складові сплави $A-B$ випаровуються подібно до чистих металів незалежно один від іншого і переважно у вигляді окремих атомів. Пара над поверхнею сплаву, що складається з окремих атомів, спостерігається навіть тоді, коли чистий елемент випаровується у вигляді молекул, як, наприклад, моноатомна пара сурми над поверхнями сплавів $Pt-Sb$ чи $Au-Sb$. Однак тиск пари складових сплаву відрізняється від тиску пари чистих елементів за тієї самої температури. Це відбувається внаслідок зміни хімічного потенціалу одного металу, коли він розчиняється в іншому металі, утворюючи сплав $A-B$. Визначити його можна за допомогою закону Рауля, який стверджує, що тиск кожної складової над ідеальним сплавом зменшується пропорційно до молярної концентрації складової у сплаві:

$$\begin{aligned} p_A &= x_A p_A^* \\ p_B &= x_B p_B^* \end{aligned} \quad (1.13)$$

де x_A , x_B – молярна концентрація компонентів A і B у сплаві $A-B$ ($x_A + x_B = 1$); p_A , p_B – тиски їхньої насиченої пари над поверхнею сплаву; p_A^* і p_B^* – тиски їхньої насиченої пари над чистими елементами A і B відповідно.

1.2.1.3. Забезпечення процесу випаровування

Для випаровування речовини у вакуумі необхідно мати випарник, який містив би речовину, призначену для випаровування, і підтримував її за температури, достатньої для одержання потрібного тиску пари. Для отримання приблизних оцінок робочих температур випарників зазвичай приймають, що необхідно мати рівень тиску пари матеріалу, який випаровується, приблизно 10^{-2} мм рт. ст. Для більшості практично цікавих матеріалів ці температури переважають $1000-2000$ °С.

Перша проблема, яка виникає практично і пов'язана з випарниками – це проблема забруднення плівки матеріалом випарника. Щоб запобігти забруд-

ненню осаджуваних плівок, речовина випарника за робочої температури повинна мати незначний тиск насиченої пари. Матеріалами, що відповідають таким вимогам, є тугоплавкі метали й оксиди.

Подальший вибір всередині цих категорій здійснюється з урахуванням ймовірності утворення сплавів і можливості виникнення реакцій між речовиною випарника і речовиною, що випаровується. Утворення сплаву часто супроводжується значним зниженням температури плавлення, що може призвести до швидкого руйнування випарника. До додаткових чинників, які впливають на вибір матеріалу випарника, належать можливість отримання потрібної форми (дротини, широкої смужки, тигля тощо) і можливість його нагрівання різними способами.

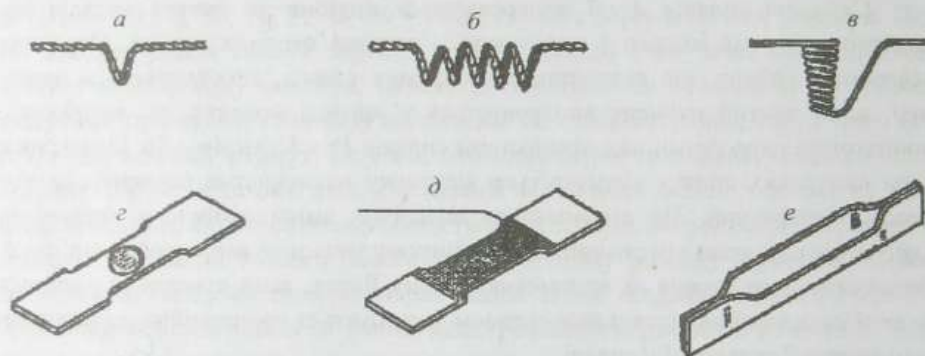


Рис. 1.1. Випарники з дротів і металевої фольги: а – у вигляді петлі; б – у вигляді спіралі; в – у вигляді кошика; г – з фольги з заглибленням; д – з фольги, покритої оксидом алюмінію, із заглибленням; е – типу човника

Найпростіші промислові випарники різних типів з дротів і металевої фольги, які нагріваються джоулевым теплом, показані на рис. 1.1. Коли для нанесення плівки потрібна значна кількість розплавленого металу – декілька грамів і більше, застосовуються тиглеві випарники.

Матеріалами для випарників є тугоплавкі метали з високими температурами плавлення і низькими тисками пари, зазвичай вольфрам, молібден, тантал. Іншими матеріалами, які часто використовуються як випарники для металів, є графіт, склоподібний вуглець, нітрид бору.

1.2.2. Процеси конденсації у технології осадження тонких плівок з газової фази

Як перехід речовини з конденсованого у газоподібний стан, так і зворотний перехід з газоподібного стану у конденсований – рідкий або твердий – теж

можна розглядати і з погляду термодинаміки процесів, і з погляду їхньої кінетики. З огляду на характер взаємодії системи “пара – підкладка” можливі три умови для конденсації речовини в процесі її цілеспрямованого осадження на підкладку:

1. Пара осідає на підкладку того самого хімічного складу, що й вона сама.

2. Пара осідає на підкладку відмінного від її хімічного складу.

3. Склад пари і підкладки різний, але на поверхні підкладки вже сформувався тонкий шар матеріалу, що нарощується.

З погляду термодинаміки, для того, щоб відбулася конденсація, необхідно, щоб парціальний тиск пари матеріалу плівки в газовій фазі перевищував рівноважний тиск цього матеріалу над конденсованою фазою за певної температури. Парова фаза, парціальний тиск якої перевищує тиск насиченої пари за заданої температури, називається пересиченою. Пересичення парової фази над порівняно не гарячою підкладкою для росту плівки досягається за рахунок високої температури джерела пари.

Перш ніж розглянути процес конденсації і його роль у формуванні тонких плівок з кількісного погляду, доцільно буде зробити два зауваження якісного плану. Перше із них зводиться до того, що розглядати конденсацію речовини на підкладку лише як взаємодію двох різних фаз – “пересичена пара” і “поверхня підкладки” – недостатньо. У загальному випадку необхідно розглядати ще і третю фазу – фазу, яку формують атоми пари, що адсорбувалися поверхнею підкладки (адсорбцією називають захоплення молекул газу поверхнею рідини або твердого тіла без їхнього проникнення в об’єм), але ще не зв’язані з іншими подібними до них адсорбованими атомами, тобто ще не зайняли тих стаціонарних місць, які вони займатимуть у нарощуваній тонкій плівці. Характеристикою адсорбованої фази, яка утворюється на поверхні конденсованої фази, є поверхнева концентрація n_s , яка визначається як кількість атомів адсорбованої речовини, що припадає на одиницю площі поверхні. За малих тисків пари, з якої адсорбуються атоми, концентрація n_s повинна бути пропорційною до тиску. Однак, якщо поверхня, що адсорбує атоми, не є достатньо однорідною, що, як правило, характерно для твердих поверхонь, це твердження виконується тільки наближено. А за великих тисків пари збільшення поверхневої концентрації n_s її атомів зі збільшенням тиску сповільнюється і значення n_s прямує до граничного, що відповідає утворенню мономолекулярної плівки зі щільно розташованими атомами адсорбованої речовини.

Суть другого зауваження зводиться до того, що конденсацію недостатньо розглядати як випадкове падіння на підкладку атомів-кульок, які прилипають там, де впали. Навпаки, адсорбовані атоми володіють достатньо високою поверхневою рухливістю і, рухаючись поверхнею, можуть стикатися один з

одним. Між атомами, що зіткнулися, виникає взаємодія, яка може вести до їхнього зв'язування в єдине ціле. Власне ріст плівки в процесі конденсації атомів пари і розпочинається зі з'єднання декількох адсорбованих атомів у невеликі скупчення, які називають зародковими центрами, або зародками. Утворення зародків називають зародкоутворенням. Необхідно, проте, пам'ятати, що для формування стійкого зародка потрібно скомпенсувати енергетично не вигідний ефект появи поверхні розділу між конденсованою і пароподібною фазами речовини. Це означає, що існує певний мінімальний критичний розмір, який повинен мати зародок, що виникає з метастабільної фази, щоб він став центром утворення нової фази. З тієї причини, що ймовірність появи будь-яких флуктуацій швидко зменшується зі зростанням їхніх розмірів, початок фазового переходу з пересиченої пари у конденсований стан визначається ймовірністю виникнення зародків саме таких мінімально необхідних розмірів.

Маленькі формування будь-якого матеріалу характеризується вищим тиском насиченої пари, ніж масивний матеріал за тих самих умов. Це впливає з того, що в маленькому утворенні питома вага сформованих хімічних зв'язків на один атом є меншою, ніж у масивному кристалі, а відтак атому в середньому необхідно розривати їх меншу кількість, щоб покинути таке утворення і випаруватися. Іншими словами, пара, яка є насиченою у фізичному контакті з масивною конденсованою фазою, буде ненасиченою у контакті з маленькими зародками. Це означає, що для того, щоби відбулося утворення зародка, необхідно створити над поверхнею підкладки ступінь пересичення, більший за одиницю. Для того, щоб із таких зародків утворилася тонка плівка, вони повинні збільшуватися під час осадження пари і взаємодіяти, розростаючись. Врешті-решт, збільшуючись у розмірах, зародки починають зливатися, в результаті чого утворюється неперервна тонка плівка. Але це відбувається тільки після того, як середня товщина плівки становитиме декілька атомних шарів. Часто утворення зародків і їхній ріст відбуваються одночасно під час росту плівки.

1.2.2.1. Зародкоутворення у тонких плівках

Початковим етапом утворення зародка тонкої плівки є зіткнення молекул чи атомів пари з підкладкою. Зіткнувшись з підкладкою, атом пари може або миттєво відбитися від неї, або адсорбуватися підкладкою. Атом, що відбився від поверхні, не становить інтересу для процесу зародкоутворення тонкої плівки. Такий інтерес становлять тільки атоми, що адсорбувалися. Водночас адсорбування атома поверхнею підкладки зовсім не означає його закріплення в тому місці поверхні, де відбулася адсорбція. Закріпитися на поверхні означає для атома сформувати з нею хімічний зв'язок. Це може відбутися за умови, що виграш в енергії системи "підкладка + атом" за рахунок утворення такого

зв'язку буде максимальним із усіх можливих. А максимальним він може бути тоді, коли атом знайде на поверхні те місце, де густина обірваних зв'язків, частину з яких він може заповнити, буде максимальною. Пошуки місця передбачають можливість для атома переміщатися поверхнею, мігрувати нею.

Мігруючи поверхнею, атом може або десорбуватися з неї, тобто знову випаруватися через певний проміжок часу після адсорбції, або зрештою міцно закріпитися на підкладці. Остаточне закріплення адсорбованого атома на підкладці можливе:

- внаслідок зіткнення атома, що мігрує, з неоднорідностями підкладки: сходинками, виступами, дислокаціями, іншими дефектами, де є можливість сформувати більшу кількість хімічних зв'язків з атомами підкладки, ніж на ідеальній плоскій поверхні;
- у результаті зіткнення атомів, що мігрують, між собою, й утворення ними зародка тонкої плівки;
- внаслідок зіткнення атома, що мігрує, із зародком, що вже утворився, і приєднання до нього.

Реалізація можливостей закріплення адсорбованого атома на поверхні визначається дією різних чинників. Розглянемо основні із них.

1.2.2.1а. Термічна акомодация атомів пари на поверхні підкладки

Взаємодія потоку пари, що падає на поверхню підкладки, з цією поверхнею розпочинається з термічної акомодации пари, з її теплового пристосування до стану поверхні підкладки. У загальному випадку атоми пари падають на поверхню підкладки, володіючи енергією, значно більшою за $k_0 T_s$, де T_s – температура підкладки. Щоб закріпитися на поверхні підкладки, адсорбуватися нею, такий атом повинен акомодуватися на поверхні, тобто передати підкладці свою надлишкову теплову енергію. Частина атомів встигає це зробити і, отже, термалізується на поверхні. Інша частина не встигає термалізуватися і, зберігаючи деяку надлишкову енергію, покидає підкладку. Наскільки ефективним є процес досягнення термічної рівноваги атомів пари з підкладкою, оцінюють за допомогою так званого коефіцієнта термічної акомодации, який визначають так

$$\alpha_T = \frac{T_v - T_l}{T_v - T_s}, \quad (1.14)$$

де T_v – температура, яка відповідає енергії атомів, що падають на підкладку, а T_l – температура, яка відповідає енергії атомів, що покидають підкладку. Оскільки між температурами, через які визначають коефіцієнт термічної акомодации (1.14), виконується співвідношення $T_v > T_l > T_s$, то у загальному

випадку $\alpha_T < 1$. Він дорівнює одиниці тільки за повної термічної акомодатії атомів пари на підкладці.

Яким буде коефіцієнт термічної акомодатії, залежить передовсім від кінетичної енергії атомів, що падають на підкладку. Модельні теоретичні оцінки на прикладі зіткнень "гарячих" атомів з одновимірною ґраткою приводять до висновку, що для того, щоб коефіцієнт термічної акомодатії був меншим за одиницю, кінетична енергія атома, що падає, повинна більш ніж у 25 разів переважати енергію, необхідну для десорбції атома після встановлення його рівноваги з підкладкою. Іншим чинником, що впливає на ефективність термалізації атомів пари на поверхні підкладки, є взаємне співвідношення між масами атомів пари і підкладки. Ймовірність повної термічної акомодатії атомів на підкладці зростає, якщо збільшується відношення маси атомів, що падають, до маси атомів, що формують кристалічну ґратку підкладки. Отже, на поверхні підкладки краще акомодуються повільні важкі атоми.

Акомодатія атомів, що падають, з реальною тривимірною ґраткою підкладки є не такою інтенсивною, як акомодатія з модельною одновимірною ґраткою, та все одно доволі ефективною. Теоретичні оцінки для тривимірної ґратки показують, що акомодатія відбувається практично повністю, якщо кінетична енергія атома, що падає, менша, ніж енергія, необхідна для десорбції атома після встановлення рівноваги з підкладкою. Якщо, наприклад, енергія активації для десорбції становить 1 еВ, то для того, щоб термічна акомодатія була неповною, атом, що падає, повинен мати кінетичну енергію, що відповідає температурі понад 12 000 К.

Важливо, наскільки швидко атом, що падає на підкладку, термалізується на ній. Теоретичні розрахунки показують, що основним чинником тут є частота коливань атомів кристалічної ґратки підкладки – зіткнувшись з ґраткою, атом, що падає, втрачає практично всю надлишкову кінетичну енергію за декілька коливань атомів ґратки підкладки. Це означає, що в реальних процесах пара, яка потрапляє на підкладку, практично миттєво приходить у термодинамічну рівновагу з нею.

1.2.2.16. Час життя адсорбованих атомів

Навіть зазнавши термічної акомодатії, адсорбований атом не обов'язково закріпиться на поверхні підкладки. Таке може трапитися, наприклад, якщо між ним і атомами підкладки не виникне хімічного зв'язку. Наскільки ефективну участь у формуванні тонкої плівки братимуть адсорбовані атоми, що термалізувалися на поверхні підкладки, залежить від того, як довго адсорбований атом може жити на підкладці, не десорбуючись з неї, а мігруючи поверхнею і шукаючи на ній ті місця, закріплення в яких дасть максимальний вигравш в енергії системи.

Щоб десорбуватися з поверхні, атом повинен подолати те притягання, яке виникло між ним і підкладкою на етапі адсорбції, тобто подолати певний потенціальний бар'єр. Тому середній час життя адсорбованого атома τ_a до його повторного випаровування з поверхні залежатиме від вільної енергії активації десорбції атома ΔG_{des} і температури, і як для будь-яких процесів, пов'язаних з подоланням потенціального бар'єра, ця залежність буде експоненційною. Відрив атома від поверхні під час десорбції, природно, пов'язаний з коливаннями атомів на поверхні, а отже, з тим часом, який атом затрачає на одне коливання, тобто з періодом коливань. Вважаючи, що частота коливань атомів на поверхні підкладки становить ν_o , середній час життя адсорбованого атома τ_a можна записати як

$$\tau_a = (1/\nu_o) \exp(\Delta G_{des} / k_o T). \quad (1.15)$$

Якщо для оцінок взяти, що $\nu_o = 10^{13}$ Гц, енергія активації процесу десорбції $\Delta G_{des} = 1$ еВ, то за температури підкладки, наприклад, 1000 К отримаємо час життя приблизно 10^{-8} с. Така мала величина часу життя повинна би означати, що отримання стабільного шару є неможливим навіть у тому разі, коли температура підкладки настільки низька, що нехтовно малою є швидкість випаровування матеріалу з масивного кристала за цієї температури, тобто ступінь пересичення пари набагато перевищує одиницю. Це явно суперечить експерименту, який засвідчує, що насправді конденсація пари спостерігається навіть тоді, коли її пересичення перевищує одиницю зовсім ненабагато.

З отриманої розбіжності теоретичної оцінки і досліду випливає, що для правильного опису процесу зародкоутворення недостатньо враховувати тільки взаємодію атома, що падає, з атомами підкладки. Обов'язково повинна бути врахована взаємодія атомів, що адсорбуються підкладкою, між собою.

Щоб виникла взаємодія, щонайменше два атоми повинні зустрітися. Ймовірність такої зустрічі внаслідок падіння двох атомів в одну точку на підкладці є нехтовно малою. Зустріч може з порівняно високою ймовірністю відбутися в результаті міграції адсорбованих атомів поверхнею. Тому важливого значення для зародкоутворення набуває швидкість поверхневої дифузії адсорбованих атомів. Якщо знати швидкість поверхневої дифузії, то можна оцінити відстань, яку встигне пройти атом поверхнею підкладки за час свого життя τ_a , а отже, оцінити, наскільки реальною є ймовірність зустрічі з іншими атомами, що мігрують, для утворення зародка тонкої плівки.

Коли термічна рівновага між атомами пари, що потрапили на поверхню, і підкладкою досягнута, швидкість поверхневої дифузії адсорбованого атома (за умови, що відстань між позиціями адсорбції дорівнює a_o) визначається співвідношенням

$$v_{dif} = a_o \nu_1 \exp(-\Delta G_{dif} / k_o T), \quad (1.16)$$

де ν_l – частота коливань атома на поверхні, зв'язана з дифузією. Вважаючи, що $\nu_l = \nu_0$, можна оцінити кількість місць, які атом змінює на поверхні підкладки за час його життя до повторного випаровування, як відношення довжини його дифузійного пробігу за час τ_a до величини a_0 :

$$m_a = \frac{\tau_a \nu_{dif}}{a_0} = \exp\left(\frac{\Delta G_{des} - \Delta G_{dif}}{k_0 T}\right). \quad (1.17)$$

Як бачимо, адсорбований атом тільки тому встигає змінити певну кількість місць на підкладці за час свого життя, що потенціальний бар'єр дисоціації є більшим за потенціальний бар'єр поверхневої дифузії, тобто $\Delta G_{des} > \Delta G_{dif}$. Таке співвідношення енергій активації процесів десорбції і поверхневої дифузії є цілком природним, адже завжди важче відірвати предмет від поверхні, підняти його, ніж перемістити цей самий предмет поверхнею. Кількість місць, які змінює адсорбований атом на поверхні, залежить від кількісного співвідношення величин ΔG_{des} і ΔG_{dif} . Якщо, як і вище, прийняти $\Delta G_{des} = 1$ eV і температуру підкладки 1000 K, то за умови, що ΔG_{dif} становить половину ΔG_{des} , отримаємо, що адсорбований атом за час життя на поверхні підкладки змінює на ній приблизно 330 місць, а якщо ΔG_{dif} становить 20 % від величини ΔG_{des} , то кількість цих місць зростає до більш ніж 10^5 .

Змінюючи під час дифузії таку велику кількість місць, адсорбований атом стикається з іншими адсорбованими атомами. Внаслідок таких зіткнень виникають скупчення адсорбованих атомів – зародки нової фази. Останні, порівняно з окремими атомами, повинні бути стійкішими до повторного випаровування, оскільки вони зв'язані силами зв'язку, що характеризують енергію конденсації. Однак стійкість невеликих зародків, що містять всього декілька атомів, визначається не тільки об'ємною енергією конденсації. Атоми у такому зародку мають зазвичай менше найближчих сусідів, ніж в об'ємі, і майже завжди мають менше або зовсім не мають сусідів, що належать до наступної координаційної сфери. Отже, відношення поверхні до об'єму в них дуже велике й внаслідок великої поверхневої енергії зародки стають менш стійкими. Вважається постулатом теорії утворення зародків, що існує стаціонарний стан, за якого зародки різних розмірів перебувають у рівновазі з адсорбованими атомами, які упродовж часу життя τ_a дифундують по підкладці, стикаючись один з одним і з різними зародками. Як тільки зародок досягає в середньому певної критичної величини, він уже не розпадається на окремі адсорбовані атоми, а росте, утворюючи стійкий конденсат.

1.2.2.2. Моделі зародкоутворення

На вивчення процесів утворення зародків у тонких плівках була витрачена величезна кількість зусиль, зважаючи на принципову важливість питання. У

результаті сформувалися дві загальноприйняті сьогодні основні моделі зародкоутворення – капілярна й атомна. Перша розглядає формування зародка на основі законів термодинаміки, друга розглядає цей процес на корпускулярному рівні за допомогою методів статистичної фізики.

1.2.2.2а. Капілярна модель

Як випливає з назви, капілярна модель – це модель, відповідно до якої в основу розгляду процесу утворення зародка покладено поняття поверхневого натягу, який веде до виникнення капілярних ефектів.

Коли якась частина атомів переходить із газоподібного в конденсований стан на поверхні підкладки, формуючи зародок, вільна енергія цих атомів змінюється. Зміни вільної енергії відбуваються з таких причин:

- внаслідок формування об'єму зародка;
- у результаті формування поверхні між зародком і газовою фазою;
- внаслідок формування поверхні між зародком і підкладкою.

Оскільки зародок формується на поверхні підкладки, то, розраховуючи зміни вільної енергії системи “атоми, що формують зародок + підкладка” при переході атомів з газоподібного в конденсований стан, необхідно також урахувати скорочення відкритої поверхні підкладки на ту величину, яка покривається зародком.

Оскільки конденсована фаза є упорядкованішою за газову, то це означає, що у конденсованому стані вільна енергія деякої сукупності атомів менша за вільну енергію тієї самої сукупності атомів в газоподібному стані. Тому формування об'єму приводить до виграшу у вільній енергії системи. Зменшення вільної енергії відбувається за рахунок взаємодії між атомами і формування між ними хімічних зв'язків.

На поверхні зародка на межі розділу “зародок – газова фаза” хімічні зв'язки поверхневих атомів обірвані. Крім того, у приповерхневих шарах кількість сусідів атомів з боку поверхні і з боку об'єму різна. Це викликає появу відмінної від нуля рівнодійної сили, направленої від поверхні. Ця рівнодійна компенсується за рахунок деформації приповерхневих шарів, за рахунок поверхневого натягу. І обрив хімічних зв'язків на поверхні, і деформація приповерхневої області означає зростання вільної енергії системи, тому формування поверхні зародка призводить до програшу в енергії. Свій внесок у сумарну енергію робить також поверхня розділу між зародком і підкладкою. Цей внесок може спричиняти як зростання, так і зменшення вільної енергії зародка залежно від того, яка взаємодія є сильнішою – між атомами зародка, чи між атомами зародка і підкладки.

Якщо врахувати все сказане, то зміну вільної енергії ΔG під час утворення зародка радіуса r порівняно з вільною енергією тієї самої кількості атомів у паровій фазі над поверхнею підкладки можна подати за допомогою виразу

$$\Delta G = a_1 r^3 \Delta G_v + a_2 r^2 \sigma_{v-c} + a_3 r^2 \sigma_{s-c} - a_3 r^2 \sigma_{s-v}, \quad (1.18)$$

де $a_1 r^3$ – об'єм зародка; $a_2 r^2$ – площа його поверхні, що межує з паровою фазою; $a_3 r^2$ – площа контакту зародка з підкладкою; a_1, a_2, a_3 – константи; ΔG_v – зміна вільної енергії під час конденсації цього матеріалу в масивному кристалі одиничного об'єму за тих самих умов на пересичення ($\Delta G_v < 0$), σ_{v-c} (> 0) і σ_{s-c} ($> 0, < 0$) – вільні енергії поверхні розділу конденсат – пара і конденсат – підкладка у зародку, відповідно, σ_{s-v} – поверхнева енергія підкладки. Три останні величини беруть у розрахунку на одиницю площі. Доданок $a_3 r^2 \sigma_{s-v}$ входить у рівняння (1.18) з мінусом тому, що площа вільної поверхні підкладки розміру $a_3 r^2$ зникає під час утворення зародка.

За малих значень радіуса зародка домінує внесок у зміну вільної енергії, спричинений появою його поверхні – за малих розмірів зародків майже всі атоми розташовуються на поверхні. Цей внесок є додатним, тому й загальна зміна ΔG також буде додатною. Додатний знак ΔG за деякого значення r означає, що існування зародка такого радіуса на поверхні підкладки є енергетично не вигідним. Більше того, на початковій стадії формування зародка енергетично не вигідним для системи є не тільки його існування, а й збільшення розміру зародка, оскільки його вільна енергія за малих r буде збільшуватися зі зростанням радіуса. Тому на цьому етапі потрібна зовнішня рушійна сила як для того, щоб почати формування зародка, так і для того, щоб змусувати його рости. Джерелом цієї рушійної сили є пересичення газової фази парою елемента, що осаджується на підкладку.

У разі збільшення радіуса зародка постійно зростає і відносна частка атомів, які формують його об'єм. Тому за великих r у виразі (1.18) починає домінувати доданок, пропорційний до r^3 . Оскільки він від'ємний, це приводить до зміни характеру кривої $\Delta G = f(r)$ – зростання ΔG зі збільшенням r змінюється його спаданням. Зменшення ΔG із збільшенням r означає, що системі стає енергетично вигідним збільшення розмірів зародка, а тому за будь-якої можливості він буде розростатися.

Оскільки складові співвідношення (1.18) є як додатними, так і від'ємними, вільна енергія зародка є немонотонною функцією його радіуса і зі зміною r проходить через максимум. Критичний розмір зародка r^* , за якого ΔG стає максимальним, можна знайти з умови екстремуму:

$$\partial \Delta G / \partial r = 0. \quad (1.19)$$

Якщо припустити, що форма зародка не змінюється у разі зміни його розміру та що величини ΔG_v , σ_{v-c} і σ_{s-c} не залежать від розміру зародка, то отримаємо

$$r^* = \frac{2(a_3\sigma_{s-v} - a_3\sigma_{s-c} - a_2\sigma_{v-c})}{3a_3\Delta G_v} \quad (1.20)$$

Вільна енергія ΔG^* , що відповідає цьому розміру, дорівнює

$$\Delta G^* = \frac{4(a_2\sigma_{v-c} + a_3\sigma_{s-c} - a_3\sigma_{s-v})^3}{27a_3^2\Delta G_v^2} \quad (1.21)$$

Залежність вільної енергії зародка від його розміру схематично показана на рис. 1.2. Конденсований стан з енергією $\Delta G > 0$ енергетично не вигідний, тому система спонтанно буде переходити з нього в інший, енергетично вигідніший стан. Напрямок такого переходу залежатиме від того, в який спосіб система може зменшити свою енергію. Наприклад, надлишку вільної енергії $\Delta G'$ (рис. 1.2) будуть відповідати зародки двох різних радіусів – r_1 і r_2 . У першому випадку спонтанне зменшення вільної енергії зародка можливе тільки за рахунок зменшення його радіуса, тобто внаслідок розпаду зародка. У зародка радіуса r_2 зменшення вільної енергії досягається збільшенням розмірів, тобто ростом зародка.

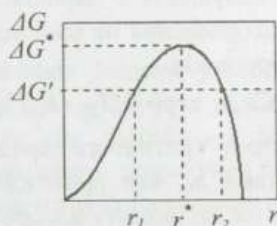


Рис. 1.2. Залежність вільної енергії зародка тонкої плівки від його розміру

Максимум вільної енергії зародка відповідає мінімуму його стійкості. Звідси випливає, що найменш стійкий зародок – це зародок критичного розміру r^* . Якщо від критичного зародка відривається один атом, зародок розпадається. Але якщо до зародка критичного розміру додається ще один атом, то новостворений зародок стає стійкішим за попередній і, в середньому, не розпадається на окремі атоми, а продовжує рости, утворюючи стійкий острівцець. Тому для росту стабільної плівки насамперед необхідне утворення зародків критичних розмірів або більших.

Основними характеристиками, які описують утворення зародків у межах термодинамічної теорії, є концентрація критичних зародків n^* – кількість

зародків на одиниці площі поверхні, і частота їхнього утворення I^* – кількість критичних зародків, що виникають за одиницю часу на одиничній площі поверхні підкладки.

Зародок може вирости до критичних розмірів і розростатися далі або за рахунок об'єднання з атомами газової фази, що падають безпосередньо на його поверхню, або унаслідок зіткнень з адсорбованими атомами, що дифундують поверхнею підкладки. Оскільки критичні розміри зародків є доволі малими (в граничному випадку аж до одного атома), то зародки критичних розмірів покривають тільки малу частину площі поверхні підкладки. Тому для формування критичних зародків важливішим, очевидно, є останній механізм, причому його ефективність залежить від коефіцієнтів поверхневої дифузії адсорбованих атомів. За такої умови кількість критичних зародків повинна визначатися їхньою вільною енергією ΔG^* та поверхневою концентрацією n_a адсорбованих атомів. Допускаючи, що між адсорбованими поверхнею підкладки атомами і зародками різних розмірів, що формуються з таких атомів, існує метастабільна рівновага, отримаємо вираз для метастабільної концентрації критичних зародків n^* :

$$n^* = n_a \exp(-\Delta G^* / k_o T). \quad (1.22)$$

Частота утворення критичних зародків I^* залежатиме від швидкості j , з якою адсорбовані атоми об'єднуються в зародки. Останню, своєю чергою, будуть визначати кількість адсорбованих на одиницю площі атомів n_a , частота v_o і довжина a_o дифузійних перескоків

$$j = C n_a v_o \exp(-\Delta G_{dif} / k_o T), \quad (1.23)$$

де C – стала, яка охоплює розмір критичного зародка r^* , довжину дифузійних перескоків адсорбованого атома a_o , яка приблизно дорівнює сталій ґратки підкладки, густину місць N_o , на які можуть адсорбуватися атоми ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$), кількість атомів у критичному зародку, температуру T та величину ΔG^* ; ΔG_{dif} – вільна енергія активації поверхневої дифузії адсорбованих атомів.

Заповнення поверхні підкладки адсорбованими атомами n_a залежить від швидкості осадження R (кількості атомів, які потрапляють на одиницю площі поверхні за одиницю часу), середнього часу життя адсорбованого атома τ_a до його повторного випаровування, та часу осадження t

$$n_a = R \tau_a [1 - \exp(-t / \tau_a)]. \quad (1.24)$$

За звичайних умов конденсації $t \gg \tau_a$, тому

$$n_a = R \tau_a = (R / v_o) \exp(\Delta G_{des} / k_o T). \quad (1.25)$$

Число n_a залишається постійним до початку утворення зародків. Постійність n_a якраз і означає, що між парою й адсорбованими атомами зберігається рівновага, тобто потік атомів, що падають на підкладку, дорівнює

потоків атомів, що випаровуються з неї. З утворенням зародків адсорбовані атоми приєднуються до них, різко зменшуючи n_a .

Об'єднуючи співвідношення (1.22) – (1.25), отримаємо частоту утворення зародків I^* :

$$I^* = jn^* = CR \cdot \exp[(\Delta G_{des} - \Delta G_{dif} - \Delta G^*)/k_o T]. \quad (1.26)$$

Як бачимо, частота утворення зародків тим більша, чим більша енергія десорбції ΔG_{des} , і чим менші вільна енергія активації поверхневої дифузії адсорбованих атомів ΔG_{dif} та вільна енергія критичного зародка ΔG^* . Велике значення потенціального бар'єра ΔG_{des} утруднює десорбцію, що сприяє зростанню кількості адсорбованих атомів. Мале значення потенціального бар'єра ΔG_{dif} полегшує поверхневу дифузію, а отже, сприяє об'єднанню адсорбованих атомів у зародки. Відповідно зменшення значення ΔG^* зменшує рівень нестабільності критичного зародка, що сприяє полегшенню його виживання.

Співвідношення (1.22) і (1.26) є основними рівняннями, які характеризують процес утворення зародків згідно із термодинамічною теорією. З останнього співвідношення, зокрема, бачимо, що ймовірність виникнення зародків завжди відмінна від нуля за як завгодно малої швидкості осадження матеріалу з газової фази на підкладку.

1.2.2.26. Атомна модель

Термодинамічна, капілярна модель утворення зародків приводить до загалом правильних якісних висновків, хоча на кількісному рівні існують певні труднощі. Зокрема, вона не дає задовільних результатів під час описання критичних зародків малих розмірів – розрахунки розмірів початкових зародків у межах моделі часто дають значення їхніх радіусів в одиниці ангстрем, а то і менше від ангстрема, тобто менше або навіть значно менше від сталої кристалічної ґратки матеріалу плівки. Такі невідповідності не є несподіваними, оскільки, строго кажучи, для утворень малого розміру не можна використовувати ті самі значення поверхневих енергій, які справедливі для масивних зразків. Водночас з аналізу експериментальних даних випливає, що в реальних умовах осадження тонких плівок критичні зародки нерідко складаються всього з кількох атомів, а отже, постає проблема коректного описання формування саме таких, малих зародків. Її вдасться вирішити за допомогою атомної моделі утворення зародків.

В атомній моделі малих зародків процес їхнього формування описують за допомогою методів статистичної фізики. У цій моделі замість макроскопічних термодинамічних енергетичних характеристик (змін вільних енергій різних процесів) використовують мікроскопічні характеристики – потенціальні енергії взаємодії окремих адсорбованих атомів і зародків, визначаючи функцію розподілу адсорбованого газу залежно від цих енергій. Інакше кажучи, в атом-

ній моделі розрахунок ведуть, відштовхуючись від енергії дисоціації E_i зародка з i атомів на окремі атоми, тобто від енергії, яку потрібно затратити на подолання потенціального бар'єра, зумовленого процесами притягання між атомами, тоді як у капілярній моделі його ведуть, відштовхуючись від змін вільної енергії ΔG у разі утворення зародка з деякої кількості атомів стосовно тієї енергії, яку ця кількість атомів мала би в газовій фазі. Невизначеність поверхневої енергії зародків в капілярній моделі в атомній моделі замінюється невизначеністю кількості атомів у критичному зародку та енергії його дисоціації.

Розрахунок частоти утворення критичних зародків з i^* атомів у межах атомної моделі дає таке співвідношення:

$$I^* = R a_o y N_o \left(\frac{R}{v_1 N_o} \right)^{i^*} \exp \left[- \frac{(i^* + 1) E_{des} + E_i^* - E_{dif}}{k_o T} \right], \quad (1.27)$$

де E_i^* – енергія дисоціації критичного зародка; E_{des} – енергія активації процесу десорбції адсорбованого атома; E_{dif} – енергія активації процесу поверхневої дифузії адсорбованого атома; y – довжина кола, що обмежує поверхню зародка, на яку можливе надходження атомів з парової фази; v_1 – частота десорбції адсорбованого атома.

Оскільки капілярна модель ґрунтується на використанні вільної енергії, а атомна – потенціальної, частота десорбції адсорбованого атома v_1 в атомній моделі виражається через частоту десорбції адсорбованого атома v_o у капілярній моделі за допомогою ентропійного члена $e^{\Delta S/k_o}$ рівняння Гіббса–Гельмгольца:

$$1/v_1 = (1/v_o) e^{\Delta S/k_o}. \quad (1.28)$$

Реальні процеси зародкоутворення досліджують, порівнюючи результати експерименту з передбаченнями теорії, які випливають зі співвідношення (1.27). Зазвичай розглядають тільки найменші значення кількості атомів у критичному зародку $i^* = 1, 2, 3 \dots$. Ці значення є тим меншими, чим більший ступінь пересичення пари.

Найменше значення i^* відповідає дуже високим пересиченням і дорівнює одиниці. Це означає, що найменшим стійким утворенням є зародок з двох атомів – утворившись, двоатомний зародок, імовірніше, буде рости, а не розпадатися. Інакше кажучи, за високого пересичення ріст починається практично з кожного адсорбованого атома, який встиг приєднати до себе інший атом, що мігрує, до того, як десорбуватися.

Зниження пересичення приведе до того, що ймовірність приєднання одного атома до іншого зрівняється з ймовірністю розпаду пари. У цьому разі критичним стане зародок з двох атомів, а стабільною, тобто такою, що швидше за все буде розростатися, а не розпадатися – конфігурація з трьох атомів. За подальшого зниження пересичення стабільними будуть ставати конфігурації з чотирьох, п'яти і більше атомів.

Побудуємо геометрично найпростіші одно-, дво- і триатомні критичні зародки і можливі відповідні їм дво-, три-, і чотириатомні стабільні утворення (рис. 1.3).

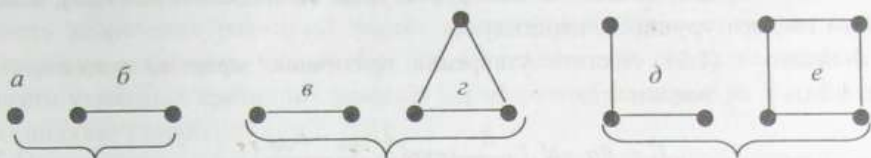


Рис. 1.3. Схематичне зображення конфігурацій атомів у двовимірних зародках: а, в, д – критичні зародки; б, г, е – найменші стабільні зародки

Одноатомний критичний зародок – це окремий атом (а). Відповідний йому двоатомний стабільний зародок – це два атоми на відстані, яка відповідає їхній рівноважній відстані у структурі плівки на підкладці (б). За такої ситуації немає якоїсь певної переважної орієнтації росту зародків на підкладці.

Двоатомний стабільний зародок у попередньому випадку (б) – це, відповідно, критичний зародок у наступному (в). Очевидно, найкращою ситуацією для третього атома утворити стабільну конфігурацію з першими двома – це розташуватися на поверхні підкладки симетрично стосовно них, тобто утворити з атомами критичного зародка правильний трикутник (г). Тоді всі атоми найменшого стабільного зародка стають еквівалентними і мають по два зв'язки на атом зі своїми сусідами. Кожен наступний атом приєднуватиметься до вже наявного зародка за тією самою схемою, формуючи з двома найближчими сусідами правильний трикутник. Тому розростання такого зародка приводитиме до формування у площині, паралельній до поверхні підкладки, щільної упаковки атомів, коли кожен атом плоского шару має шість найближчих сусідів. Це притаманно, зокрема, площинам типу (111) у ГЦК структурах. Відповідно, за трикутної форми найменшого стабільного зародка зародок ГЦК структури матиме орієнтацію (111), тобто під час росту паралельно до поверхні підкладки будуть формуватися площини (111) плівки, що кристалізується.

Якщо три атоми утворюють критичний, а не стабільний зародок, то це, очевидно, означатиме, що ці три атоми на поверхні підкладки займають не однакові (один до решти двох) позиції і потребують ще одного атома для того, щоб виникло утворення, у якому кожен атом буде мати еквівалентні зв'язки з двома собі подібними. Така ситуація показана на рис. 1.3 на картинках (д) і (е), коли найменший стабільний зародок має вигляд квадрата, що для все тієї самої структури ГЦК відповідає зародку орієнтації (001).

Зі сказаного, зокрема, випливає, що зміна пересичення веде не тільки до зміни кількості атомів у критичному, а відтак і в стабільному зародках. Змінюючи геометричну конфігурацію стабільних зародків, пересичення спричинятиме і зміну їхньої кристалографічної орієнтації, а отже, і зміну кристалографічної орієнтації тонкої плівки, що росте на підкладці.

Ступінь пересичення заданої пари можна змінювати, змінюючи, наприклад, температуру підкладки T_s . Це супроводжуватиметься переходом від одного критичного зародка до іншого. Використовуючи співвідношення (1.27), можна знайти температуру такого переходу.

Згідно з (1.27) частота утворення критичних зародків, показаних на рис. 1.3 (а, в, д), має вигляд:

$$I_1^* = Ra_o y N_o \left(\frac{R}{v_1 N_o} \right) \exp \left[- \frac{2E_{des} - E_{dif}}{k_o T} \right]; \quad (1.29)$$

$$I_2^* = Ra_o y N_o \left(\frac{R}{v_1 N_o} \right)^2 \exp \left[- \frac{3E_{des} + E_2^* - E_{dif}}{k_o T} \right]; \quad (1.30)$$

$$I_3^* = Ra_o y N_o \left(\frac{R}{v_1 N_o} \right)^3 \exp \left[- \frac{4E_{des} + E_3^* - E_{dif}}{k_o T} \right]. \quad (1.31)$$

Перехід від одного критичного зародка до іншого, від однієї його орієнтації до іншої, відбуватиметься за температури, за якої частоти утворення таких зародків зрівнюються. Тому, прирівнюючи між собою вирази (1.29) і (1.30), ми отримаємо температуру T_{1-2} , за якої відбувається перехід від одноатомного до двоатомного критичного зародка, яка дорівнюватиме

$$T_{1-2} = -(E_{des} + E_2) / k_o \ln(R / v_1 N_o). \quad (1.32)$$

Прирівнюючи вирази (1.30) і (1.31), одержимо температуру T_{2-3} , за якої відбувається перехід від двоатомного до триатомного критичного зародка:

$$T_{2-3} = -(E_{des} + E_3 - E_2) / k_o \ln(R / v_1 N_o). \quad (1.33)$$

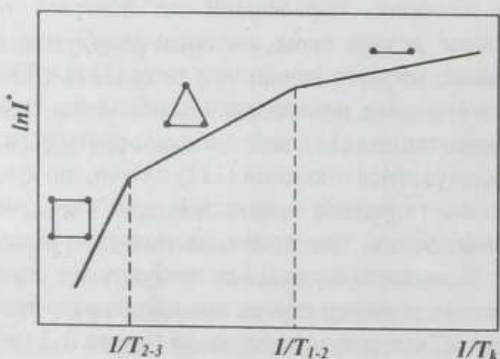


Рис. 1.4. Залежність частоти утворення зародків від температури конденсації. Вставками показано найменші стабільні зародки, які відповідають кожній із лінійних ділянок залежності

Зі співвідношень (1.29)–(1.31) випливає, що у координатах $[\ln I^*, 1/T_k]$ залежність частоти утворення критичних зародків від температури конденсації

повинна бути лінійною з нахилом прямої, який є різним для різних критичних зародків, а перехід від домінування зародка одного розміру до домінування іншого повинен давати злом лінійної залежності. Це дає принципову можливість визначення розмірів і форми критичних зародків за тих чи інших температур осадження плівки. На рис. 1.4 схематично показана залежність частоти утворення критичних зародків від оберненої температури конденсації, що випливає з теорії.

Опис процесу зародкоутворення за допомогою критичних зародків дуже малого розміру є основним досягненням атомної моделі малих зародків.

Якщо порівнювати між собою капілярну й атомну моделі зародкоутворення, то можна стверджувати таке. Атомна модель добре описує конденсацію тих матеріалів, для яких характерні малі критичні зародки, тобто матеріалів з великим виграшем у вільній енергії конденсації у масивному кристалі, а також конденсацію за дуже високих пересичень. Капілярна модель зручна для опису конденсації матеріалів з малою вільною енергією конденсації та конденсації за малих пересичень, коли критичні зародки великі. У граничному випадку дуже великих критичних зародків ці дві моделі стають еквівалентними.

1.2.2.3. Стійкість конденсації. Часткова і повна конденсація

Як ми щойно переконалися, теорія зародкоутворення у межах як капілярної, так і атомної моделей стверджує, що для того, щоб конденсація плівки була стійкою, потрібно подолати деякий потенціальний бар'єр, необхідний для формування мінімального стійкого зародка. Оскільки формування плівки починається з формування зародків, то на початкових стадіях росту плівка матиме структуру острівців.

В умовах великого бар'єра зародкоутворення плівка середньою товщиною навіть у декілька моноатомних шарів буде складатися з малої кількості великих зародків. Зародки повинні бути великими, оскільки за таких умов великим є мінімально можливий стійкий розмір. При цьому їх буде порівняно небагато, оскільки частота утворення зародків порівняно мала. Плівка, нарощена в умовах малого енергетичного бар'єра зародкоутворення, повинна складатися з великої кількості маленьких зародків, оскільки їхній мінімальний стійкий розмір тепер малий, а частота зародкоутворення велика.

Плівка, що складається зі щільно упакованих маленьких острівців, стає неперервною, оскільки ці острівці дотикаються і зростаються один з одним на ранніх стадіях осадження. Плівка, що складається з невеликої кількості порівняно великих острівців, буде володіти острівцевою структурою аж до порівняно

великих середніх товщин. Отже, за великого потенціального бар'єра зародкоутворення утворюється великозерниста плівка, а за малого – дрібнозерниста.

Сказане зовсім не означає, що одне зерно – це результат росту одного зародка. Навпаки, зазвичай зерна тонкої плівки – це результат коалесценції, злипання багатьох зародків. Зародки, стикаючись один з одним, зростаються, оскільки тоді новий острівець, що утворюється, має меншу площу поверхні, ніж сума площ початкових зародків, що зіткнулися, а, відповідно, меншу поверхневу вільну енергію.

“Переформатування” зародків за рахунок зростання має й інший, крім енергетичного виграшу, наслідок – воно приводить до збільшення вільної поверхні підкладки. На звільнених ділянках поверхні знову адсорбуються атоми з пари. Починається вторинне утворення зародків і їхнє розростання. Так, врешті-решт, утворюється неперервна плівка.

Коли на початкових стадіях росту плівки острівці є ще достатньо малими, вони мають впорядковану структуру, є монокристалічними. Однак як тільки острівці стають достатньо великими, такими, що починають дотикатися один до одного, у плівку вводяться границі зерен й інші дефекти кристалічної ґратки. Вони існують доти, доки не відбудеться коалесценція острівців у єдиний великий кристаліт. Формування єдиного кристаліту, тобто утворення з упорядкованою структурою, з різних зародків дуже часто спостерігається під час експерименту навіть тоді, коли два початкові зародки мають абсолютно різну кристалографічну орієнтацію. Це означає, що в полікристалічних плівках, щонайменше на ранніх стадіях їхнього утворення, неперервно проходить рекристалізація. У результаті цього процесу кількість зерен плівки на одиницю площі стає набагато меншою, ніж кількість початкових зародків, сформованих процесами конденсації, адсорбції і поверхневої дифузії.

Одним із найважливіших параметрів, які використовують для характеристики процесу конденсації, є коефіцієнт прилипання (або, як його ще називають, – коефіцієнт конденсації) α_s . Його визначають як відношення кількості атомів, адсорбованих поверхнею N_a , до повної кількості атомів N_t , що падають на поверхню:

$$\alpha_s = \frac{N_a}{N_t}. \quad (1.34)$$

Загалом коефіцієнт конденсації відображає вплив двох різних фізичних процесів, які спричиняють неповне прилипання молекул чи атомів пари до поверхні підкладки. Одним з них є безпосереднє відбивання молекул, кінетична енергія яких під час співударяння не повністю передається твердому тілу. Іншим механізмом є швидка десорбція, зв'язана або з малою енергією адсорбції (з малим енергетичним виграшем у результаті адсорбції), або з високою температурою підкладки.

Експеримент показує, що на початковій стадії росту плівки конденсація матеріалу плівки на підкладку є частковою, неповною, тобто на цьому етапі середнє значення коефіцієнта прилипання менше, а то і набагато менше за одиницю. Крім того, помічено, що коефіцієнт прилипання сильно залежить від повного часу конденсації, протягом якого атоми матеріалу плівки надходять на підкладку, а також від температури підкладки.

Відмінність коефіцієнта прилипання від одиниці на початкових етапах осадження зазвичай пояснюється значним повторним випаровуванням матеріалу плівки з підкладки. Особливу роль у цьому процесі відводять атомам, що адсорбувалися на тих ділянках підкладки, які розміщені поза так званою зоною захоплення навколо кожного стійкого зародка. Розглянемо це питання детальніше.

На початкових стадіях конденсації виникають зародки різних розмірів. Їхній ріст відбувається, переважно, за рахунок атомів, які адсорбовані на поверхні і мігрують нею. Тому в міру розростання зародка ділянка поверхні підкладки, що його оточує, збіднюється на адсорбовані атоми. Внаслідок цього в ній уже неможливе подальше утворення нових зародків. Ділянку поверхні, збіднену на адсорбовані атоми і центровану на зародок, називають зоною захоплення. Радіус цієї зони r_s можна приблизно оцінити на підставі значень коефіцієнта поверхневої дифузії адсорбованих атомів підкладкою D і середнього часу життя адсорбованого атома до його повторного випаровування τ_a , як

$$r_s \approx \sqrt{D\tau_a}. \quad (1.35)$$

Починаючи з деякого часу t , що пройшов з початку надходження атомів на підкладку, стабільно розростатимуться тільки ті зародки, які сягнули надкритичних розмірів. Ступінь заповнення одиничної площі підкладки надкритичними зародками і їхніми зонами захоплення $F(t)$ в момент часу t приблизно може бути оцінений як

$$F(t) = N(t)D\tau_a, \quad (1.36)$$

де $N(t)$ – густина надкритичних зародків, тобто їхня кількість на одиничній площі підкладки, в момент часу t .

Очевидно, що кількість надкритичних зародків не може бути як завгодно великою. Гранична кількість надкритичних зародків на одиницю площі підкладки N_∞ може бути оцінена з умови, що максимально можливе значення параметра $F(t)$ дорівнює одиниці, тобто як

$$N_\infty = 1/D\tau_a. \quad (1.37)$$

Нові зародки можуть виникати тільки на тих ділянках поверхні підкладки, які не покриті зонами захоплення надкритичних зародків. З розрахунку на одиницю площі підкладки частота їхнього утворення $dN(t)/dt$ буде пропорційною до незайнятої частки площі $(1 - F(t))$ і частоти утворення критичних зародків I^* :

$$dN(t)/dt = I^*[1 - F(t)]. \quad (1.38)$$

Диференціюючи співвідношення (1.34) за часом, підставляючи одержане значення $dN(t)/dt$ в (1.38) й інтегруючи, отримуємо, що ступінь заповнення поверхні підкладки зародками у момент часу t дорівнює

$$F(t) = 1 - \exp(-I^* D \tau_a t), \quad (1.39)$$

а кількість зародків у момент часу t

$$N(t) = (1/D\tau_a)[1 - \exp(-I^* D \tau_a t)]. \quad (1.40)$$

Як бачимо зі співвідношення (1.40), з часом кількість надкритичних зародків зростає, наближаючись до граничного значення N_∞ , причому це відбувається тим швидше, чим більша швидкість утворення критичних зародків, час життя адсорбованого атома і коефіцієнт його поверхневої дифузії.

Коли $N(t) \ll 1$, велика кількість адсорбованих атомів перебуває поза межами зон захоплення і тому може повторно випаруватися. У протилежному випадку, коли $N(t) \rightarrow 1$, вся пара, що надходить на підкладку, буде адсорбуватися в зонах захоплення й об'єднуватися з зародками, що ростуть, не маючи змоги випаруватися.

Окремий адсорбований атом взаємодіє тільки з підкладкою. Атоми в зародку зв'язані як з підкладкою, так і між собою. Тому ймовірність випаровування зародка як такого є значно меншою за ймовірність випаровування окремого атома і в першому наближенні її можна не брати до уваги. Тому, якщо вважати, що атоми, які розташовані у межах зон захоплення, переважно остаточно адсорбувалися, а поза межами цих зон здебільшого десорбуються, то коефіцієнт прилипання α_s буде приблизно дорівнювати $F(t)$, тобто

$$\alpha_s = 1 - \exp(-I^* D \tau_a t). \quad (1.41)$$

На підставі цього співвідношення можна зробити декілька цікавих і практично важливих висновків. Насамперед бачимо, що коефіцієнт прилипання залежить від часу. На початкових етапах надходження пари на підкладку він малий, а то і дуже малий: $\exp(-I^* D \tau_a t) \rightarrow 1$, коли $t \rightarrow 0$. Інакше кажучи, в перші моменти часу нарощування плівки конденсація є неповною. Водночас, згідно зі співвідношеннями (1.15), (1.25), (1.26) у разі зниження температури підкладки час життя τ_a і частота утворення критичних зародків I^* швидко збільшуються. Тому навіть за дуже малих значень t , тобто на початкових етапах осадження, величина $(I^* D \tau_a t)$ може бути достатньо великою, $\exp(-I^* D \tau_a t)$ – достатньо малою, а відтак коефіцієнт прилипання близький до одиниці. Це означає, що за достатньо низьких температур підкладки, нижче від деякого порогового значення T_0 , яке називають критичною температурою конденсації, час життя адсорбованих атомів настільки великий, що всі атоми, які потрапляють на підкладку, захоплюються стійкими зародками, які самі можуть бути одноатомними, і конденсація з самого початку є повною, тобто $\alpha_s \approx 1$

навіть якщо $t \rightarrow 0$. За тривалого надходження пари на підкладку, тобто коли $t \rightarrow \infty$, α_s за будь-яких умов конденсації прямує до одиниці. Передовсім це зумовлюється тим, що зі збільшенням часу осадження збільшується кількість надкритичних зародків. Після того, як кількість надкритичних зародків $N(t)$ сягне граничного значення N_{∞} , почнеться коалесценція зародків і утворення суцільної тонкої плівки.

Важливо оцінити масу матеріалу, що осаджується з пари на підкладку під час конденсації. Це можна зробити, застосувавши отримані співвідношення і коефіцієнт прилипання, виразивши останній через масу матеріалу, що осаджується на одиницю площі підкладки за одиницю часу dM/dt і швидкість надходження маси на цю саму площу за ту саму одиницю часу, яку ми позначимо через M' :

$$\alpha_s = \frac{dM/dt}{M'} \quad (1.42)$$

Використовуючи, з іншого боку, для α_s співвідношення (1.41) й інтегруючи, одержимо масу матеріалу, що сконденсувався на одиничну площу підкладки за час t :

$$M(t) = M' \left[t + \frac{\exp(-I^* D \tau_a t) - 1}{I^* D \tau_a} \right] \quad (1.43)$$

Як і можна було очікувати, кількість осадженого матеріалу сильно залежить від повного часу і швидкості надходження атомів на підкладку, коефіцієнта їхньої поверхневої дифузії, часу життя і швидкості утворення зародків. Три останні параметри експоненційно залежать від температури, причому із зростанням температури D збільшується, а I^* та τ_a зменшуються. Тому температура є одним із вирішальних чинників, які визначають осадження матеріалу на підкладку.

1.2.3. Підкладки у тонкоплівкових технологіях

Надзвичайно велику роль у процесах нарощування тонких плівок відіграють підкладки. В ідеальному випадку підкладка повинна би не взаємодіяти з плівкою, але водночас забезпечувати їй механічну жорсткість і необхідну адгезію, зчеплення. На жаль, ідеальних матеріалів для виготовлення підкладок не існує і на практиці підкладка доволі істотно впливає на характеристики тонкої плівки, що формується на її поверхні.

Основні вимоги до підкладок для вирощування тонких плівок можуть бути сформульовані так:

- атомарно-гладка поверхня;
- інертність до реактивів, що використовуються для оброблення тонкоплівкових структур;

- високий питомий опір – як об'ємний, так і поверхневий;
- висока теплопровідність;
- структура, параметр ґратки і коефіцієнт термічного розширення, що збігаються з відповідними характеристиками плівки;
- висока механічна стійкість і термостабільність;
- висока температура рекристалізації;
- добра здатність до скрайбування і розрізання;
- низька вартість.

У технології тонких плівок використовують скляні підкладки, підкладки з полікристалічної кераміки, металеві та монокристалічні підкладки.

Властивості скла залежно від його хімічного складу змінюються в широких межах. Головною перевагою скла є можливість одержання гладких поверхонь безпосередньо під час його витягування, що здешевлює виготовлення підкладок. Але склу притаманний значний розкид значень об'ємного питомого опору, тангенса кута діелектричних втрат, температури розм'якшення, погана теплопровідність, проблематичність отримання складних форм, що перешкоджає використанню скляних підкладок в електроніці.

Порівняно зі склом полікристалічні кераміки мають вищі температури розм'якшення, більшу механічну стійкість, кращу теплопровідність і високу хімічну стабільність. Зате вони володіють значно менш якісними поверхнями і вищою вартістю.

Металеві підкладки використовуються переважно для виготовлення магнітних плівок.

Монокристалічні підкладки особливо важливі в технології виготовлення напівпровідникових тонких плівок. Матеріалами, що найширше застосовуються для цього, є сапфір ($\alpha - Al_2O_3$), кремній, германій, різні бінарні напівпровідники. Вони володіють такими практично важливими особливостями, як висока хімічна і термічна стабільність, добра теплопровідність, можливість керування питомим опором тощо. Загальним їхнім недоліком є необхідність технологічних операцій для отримання гладких поверхонь і порівняно малі розміри підкладок.

Найважливішою характеристикою підкладки є якість її поверхні, яка визначається дефектами структури, оскільки саме на поверхні здійснюється взаємодія плівки з підкладкою. Можна відзначити такі типові категорії поверхневих дефектів:

- дефекти атомного розміру: точкові дефекти типу вакансій, дислокаційні лінії, одноатомні сходи на поверхні;
- дефекти субмікронних розмірів: подряпини після полірування поверхні, шорсткості після витягування скла;
- дефекти мікронних розмірів: подряпини після шліфування, границі кристалітів у полікристалічних матеріалах, пори, лінії витягування на склі;
- макродефекти.

Чистота поверхні підкладки є вирішальним чинником для адгезії і вирошування плівок. Добре очищена підкладка є необхідною попередньою умовою для отримання плівок з відтворюваними параметрами і характеристиками. Вибір методу очищення залежить від природи підкладки, типу забруднень, ступеня необхідної чистоти обробки. Очищення підкладки вимагає розриву зв'язків як між молекулами забруднення, так і між молекулами забруднення і підкладки. Цього можна досягти як хімічними засобами, наприклад, очищенням у розчиннику, так і прикладенням достатньої енергії для випаровування забруднення, наприклад, нагріванням чи іонним бомбардуванням. Як правило, бажано обмежити очищення видаленням тільки шару забруднення, однак часто виявляється допустимим або навіть бажаним невелике стравлювання матеріалу самої підкладки, що забезпечує кращу якість очищення.

Реагентами, що використовуються для очищення підкладок, слугують водні розчини кислот і лугів, а також органічні розчинники, такі, як спирти, кетони, хлористі вуглеводні тощо.

Ефективним методом очищення підкладок є нагрівання їх до високих температур. Скло нагрівають до температур кілька сотень градусів Цельсія залежно від температури його розм'якшення, кераміки – до температур вище за 1000 °С. Нагрів у високому вакуумі може бути застосований також для очищення поверхні кремнію. Механізм видалення плівки діоксиду кремнію передбачає утворення леткого монооксиду кремнію згідно з реакцією $SiO_2 + Si = 2SiO\uparrow$. Для отримання атомарно-чистих кремнієвих поверхонь потрібна температура щонайменше 1280 °С. За такої обробки особливо необхідно звертати увагу на однорідність нагрівання, оскільки неоднорідне нагрівання може спричинити виникнення механічних напружень у підкладках аж до їхнього розтріскування.

Широко застосовується очищення підкладок за допомогою тліючого розряду, коли безпосередньо перед осадженням плівки підкладку поміщають у плазму тліючого розряду, або очищення розпиленням, коли поверхню підкладки бомбардують частинками високої енергії.

Контрольні запитання і завдання

1. Чим відрізняються процеси випаровування і конденсації?
2. Яким буде напрям процесу – конденсація чи випаровування – якщо тиск над поверхнею джерела пари: а) поступається тиску насиченої пари; б) перевищує його?
3. Що таке швидкість випаровування та чим визначається її граничне значення для заданої речовини за заданої температури?
4. Що таке коефіцієнт випаровування, яких значень він може набувати і від чого залежить?

5. Запишіть рівняння Герца – Кнудсена і проаналізуйте його зміст.
6. Охарактеризуйте проблеми, які виникають під час випаровування багатоконпонентних систем, і наведіть приклади їхнього вирішення при вирощуванні тонких плівок.
7. Чому під час вирощування тонких плівок багатоконпонентних систем газофазним методом склад тонкої плівки і вихідного матеріалу зазвичай відрізняються між собою?
8. Чим відрізняються процеси випаровування: з дисоціацією і без дисоціації; з дисоціацією і з розкладанням?
9. Випаровування яких систем описує закон Рауля $p_B = x_B p_B^*$ і який смисл мають величини, що входять до нього?
10. Охарактеризуйте конденсацію пари у технології вирощування тонких плівок з точки зору основних процесів, які визначають її результат.
11. Що таке коефіцієнт термічної акомодатії і який процес він описує?
12. Охарактеризуйте явище термічної акомодатії у технології вирощування тонких плівок і чинники, які її визначають.
13. Що таке час життя атома, адсорбованого підкладкою, і чим він визначається?
14. В яких процесах може брати участь атом, адсорбований на поверхні підкладки?
15. Охарактеризуйте процес осадження тонких плівок з газової фази з погляду явища пересичення пари.
16. Охарактеризуйте роль поверхневої дифузії в технології вирощування тонких плівок і доведіть її важливість у цьому процесі.
17. Виконайте порівняльний аналіз впливу процесів десорбції, поверхневої дифузії і зародкоутворення на ріст тонких плівок.
18. Поясніть, які чинники визначають вільну енергію зародка тонкої плівки і як змінюється співвідношення між ними на різних етапах росту зародка.
19. Порівняйте вплив об'єму і поверхні зародка плівки на процес його формування.
20. Дайте визначення критичного і найменшого стабільного зародка тонкої плівки та сформулюйте співвідношення між ними.
21. Охарактеризуйте у межах капілярної моделі поведінку зародків тонких плівок різного радіуса залежно від їхнього співвідношення з радіусом критичного зародка.
22. Обґрунтуйте найпростіші конфігурації атомів у критичних і найменших стабільних зародках плівки і поясніть їхній зв'язок зі ступенем пересичення пари.
23. Що визначає метастабільну концентрацію критичних зародків плівки; частоту утворення зародків плівки?
24. Сформулюйте основні переваги і недоліки капілярної й атомної моделей зародків тонких плівок.
25. Дайте визначення коефіцієнта прилипання і поясніть, якими чинниками визначається його величина.
26. Сформулюйте основні вимоги до підкладок у процесах тонкоплівкових технологій.

1.3. ЕПІТАКСІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК З ГАЗОВОЇ ФАЗИ (ГФЕ)

Процесом, який найширше використовується для отримання монокристалічних тонких плівок, є епітаксія. Епітаксія – це орієнтований або монокристалічний ріст одного кристалічного матеріалу на іншому, за якого реалізується кристалографічна відповідність між нарощуваним матеріалом і матеріалом підкладки.

Основними видами газофазної епітаксії є:

- гомоепітаксія – орієнтований ріст матеріалу на підкладці з того самого матеріалу;
- гетероепітаксія – орієнтований ріст матеріалу на підкладці з іншого матеріалу.

За гомоепітаксії плівка і підкладка повністю узгоджені за параметром кристалічної ґратки. За гетероепітаксії між плівкою і підкладкою завжди відзначається більше чи менше неузгодження цього параметра.

1.3.1. Епітаксія і характер межі розділу “плівка - підкладка”

Із самого визначення процесу епітаксії як орієнтованого, строго спрямованого росту монокристалічної структури, випливає, що епітаксія може спостерігатися тільки на плоскій межі розділу між плівкою і підкладкою. Опуклість чи увігнутість поверхні підкладки буде спричиняти розтягування чи стискання плівки, яка кристалізується, а відтак порушувати її монокристалічність.

Іншою обов'язковою умовою епітаксії є те, що в площині дотику між собою плівка і підкладка повинні мати хоча б приблизно однакові двовимірні комірки (детальніше про двовимірні комірки див. далі, п. 7.1). Визначальна роль належить саме двовимірним коміркам, оскільки тривимірні просторові елементарні комірки шару, що зазнає епітаксії, і підкладки, на якій ця епітаксія відбувається, можуть бути абсолютно різними. Підтвердженнями цьому є успішне нарощування, наприклад, кристалічних шарів галогенідів KI , KBr , KCl , які володіють кубічною кристалічною ґраткою ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), на площини спайності слюди, яка володіє моноклінною кристалічною ґраткою ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$); плівок металів, які володіють гранецентрованими кубічними ґратками, на підкладках солей з кубічною структурою типу $NaCl$; епітаксійних шарів германію, який володіє кубічною структурою типу алмазу, на підкладках все того ж $NaCl$; плівок кубічного карбіді кремнію на гексагональному карбіді кремнію ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) тощо.

За характером кристалографічної відповідності двовимірні структури на межі розділу підкладка – плівка можна розділити на три основні класи:

1. Узгоджені (когерентні) структури. Вони характеризуються тим, що відношення періодів плівки a' і підкладки a виражається цілим числом $n - a'/a = n$. У таких структурах всі атоми плівки займають на поверхні підкладки енергетично рівнозначні позиції.

2. Частково узгоджені (напівкогерентні, ноніусні) структури. Це структури, для яких відношення періодів плівки і підкладки виражається дробовим раціональним числом $- a'/a = n/m$, де n і m – цілі числа, що не дорівнюють одне одному. У такому разі на поверхні підкладки в енергетично однакових положеннях виявляється лише деяка частина атомів.

3. Неузгоджені (некогерентні) структури, відношення періодів плівки і підкладки в яких є ірраціональним $- a'/a \neq n/m$. У такому разі в плівці може встановлюватися лише більш чи менш протяжний ближній порядок.

Вектори, які визначають спільну просторову тривимірну комірку на межі дотику підкладки і плівки, повинні являти собою порівняно прості лінійні комбінації основних векторів ґратки їхніх кристалічних структур.

Зі сказаного вище стає зрозумілим, що повне узгодження кристалічних структур плівки і підкладки можливе тільки за гомоепітаксії. Проте, строго кажучи, навіть тут ситуація не є абсолютно однозначною, оскільки на межі цих структур існують градієнти температур, які впливають на величину параметра ґратки, а також у більшій чи меншій кількості сторонні домішки, наявність яких теж змінює параметри кристалічної ґратки.

У разі гетероепітаксії повний збіг параметрів ґраток плівки і підкладки міг би бути швидше винятком, аніж правилом. Тому абсолютно умотивованим є питання – а яким на практиці може бути ступінь незбігу ґраток підкладки і плівки, щоб нарощування останньої мало характер епітаксійного? Відповіді на нього можна на підставі таких міркувань.

У разі відмінності параметрів ґратки плівки і підкладки в результаті взаємодії між ними буде відбуватися більш чи менш істотне вирівнювання параметрів ґраток у тих шарах структури підкладка – плівка, що дотикаються між собою: структура з більшим параметром ґратки буде стискатися, структура з меншим параметром – розтягатися. В атомному масштабі це призведе до появи пружних напружень в обох кристалічних структурах, підкладці і плівці, перешкоджаючи їхньому повному спряженню. Як результат, повний збіг структур буде можливим тільки у невеликих областях. Між собою ці області будуть розділятися зонами незбігу. Приклади незбігу структур плівки і підкладки за параметром ґратки a і за кутом між векторами елементарних трансляцій β показано на рис. 1.5. Неважко бачити, що зони незбігу можна подати у вигляді ґратки паралельних дислокацій, розташованих на відстані p

одна від іншої, площина ковзання яких збігається з площиною межі розділу. У першому випадку це будуть крайові, у другому – гвинтові дислокації. Густина таких дислокацій буде приблизно a/p , оскільки кількість атомних рядів, що припадає на одиницю довжини, близько $1/a$, а відповідна кількість дислокацій – близько $1/p$.

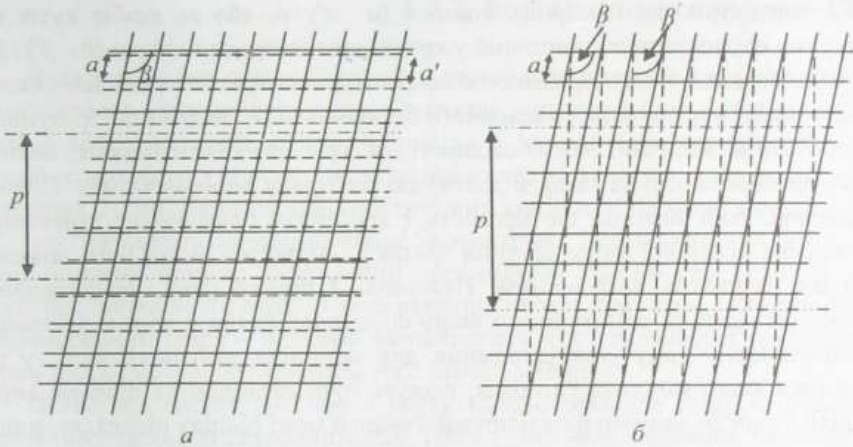


Рис. 1.5. Незбіг на межі розділу ґратки підкладки (суцільні лінії) і ґратки плівки (штрихові лінії) за параметром ґратки (a) і кутом (β)

Дислокація, як відомо, є термодинамічно нерівноважним дефектом, тобто її поява в упорядкованій системі призводить до збільшення повної енергії системи. У пружно деформованій системі ситуація інша. Тут зростання енергії, зумовлене виникненням дислокації, перебивається зменшенням енергії пружної деформації системи за рахунок часткового чи повного зняття в ній напружень. Тому виникнення дислокацій невідповідності у напружених системах є енергетично виправданим і веде до релаксації системи. Інакше кажучи, поява дислокацій є наслідком механічних напружень, які виникають внаслідок незбігу ґраток, а їхнє призначення – точно компенсувати ці напруження.

Зрозуміло, що не може йтися про компенсацію напружень безпосередньо поблизу ядра дислокації, де в результаті її появи спотворення впорядкованої структури стають особливо істотними. Зате такі дислокації добре компенсують напруження, які виникають через невідповідності ґраток підкладки і плівки на великих відстанях від межі розділу між ними. Аналіз показує, що компенсація напружень невідповідності за рахунок появи дислокацій ефективна на відстані від площини межі розділу підкладка – плівка, що приблизно дорівнює відстані між дислокаціями p . Звідси випливає, що поява дислокацій буде виправданою, а відтак вони будуть формуватися тільки у разі достатньо товстої плівки. На малих відстанях від межі розділу підкладка – плівка, значно менших за p ,

деформація від найближчої дислокації, навпаки, переважає деформації від епітаксійної плівки.

Очевидно, і це підтверджують розрахунки, що епітаксія може спостерігатися за достатньо малих невідповідностей у розмірах комірок підкладки і плівки. Ці невідповідності оцінюють у відносних одиницях або відсотках як незбіг параметрів елементарних комірок $(a - a')/a$, або як незбіг кутів між векторами елементарних трансляцій у кристалах підкладки і плівки $(\beta - \beta')/\beta$.

Найперше, до чого призводить невідповідність ґраток підкладки і епітаксійного шару, – це до їхнього взаємного деформування. Звідси стає зрозумілим, що допустима величина невідповідності, за якої можлива епітаксія, повинна бути у певний спосіб зв'язана зі здатністю матеріалу деформуватися. Одним з параметрів, який визначає цю здатність, є коефіцієнт поперечного стискання – відношення відносної зміни ширини зразка до відносної зміни його довжини, який ще називають коефіцієнтом Пуассона. З іншого боку, невідповідність ґраток підкладки та епітаксійного шару спричиняє появу у шарах дислокацій невідповідності. Тому співвідношення для величини невідповідності, у разі виконання якого можлива епітаксія, можуть бути отримані на підставі виразу для віднесеної до одиниці площі пружної енергії межі розділу підкладка–плівка, спричиненої дислокаціями, оскільки величина означених невідповідностей параметрів ґраток і кутів співмірна з густиною дислокацій a/p . Ці співвідношення мають вигляд таких нерівностей:

$$\left. \begin{aligned} \left| \frac{a - a'}{a} \right| &< \frac{1 - \nu}{2\pi} \\ \left| \frac{\beta - \beta'}{\beta} \right| &< \frac{1 - \nu}{2\pi} \end{aligned} \right\} \quad (1.44)$$

де ν – це зазначений вище коефіцієнт поперечного стискання.

Діапазон можливих значень величини $(1 - \nu)/2\pi$ можна оцінити з виразу для коефіцієнта поперечного стискання

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, \quad (1.45)$$

де λ і μ – коефіцієнти Ламе, через які визначають механічні напруження σ системи при її видовженні e і дилатації (зміні об'єму одиничного куба при деформації) δ :

$$\sigma = 2\mu e + \lambda \delta. \quad (1.46)$$

Коефіцієнт μ називають ще модулем зсуву.

Зі співвідношення (1.45) випливає, що коефіцієнт поперечного стискання може змінюватися в межах від нуля ($\mu \gg \lambda$) до $1/2$ ($\mu \ll \lambda$). Відповідно

усереднене значення величини $(1-\nu)/2\pi$ буде приблизно дорівнювати $1/10$. З цієї причини вважається, що епітаксія можлива, якщо неузгодженість ґраток підкладки і плівки не переважає 10 %.

1.3.2. Епітаксія і псевдоморфізм

Вважається, що епітаксійний ріст часто починається з осадження мономолекулярного епітаксійного шару. Очевидно, що такий шар легше піддається пружній деформації, ніж масивний кристал. Тому він може повністю, без дислокацій, спрягатися з кристалічною основою навіть за доволі великих (близько зазначених 10 %) відмінностей кристалічних комірок у площині межі розділу. Цей шар називають псевдоморфним моношаром. Псевдоморфний шар – це нерівноважний, пружно напружений двовимірний тонкий кристалічний шар, параметри ґратки якого подібні до параметрів ґратки підкладки. Основна ознака псевдоморфного шару – неповна відповідність його параметрів ґратки параметрам ґратки масивного кристала того самого матеріалу.

Поява під час епітаксійного росту псевдоморфного шару ϵ , очевидно, неминучим етапом за гетероепітаксії. Теоретично було показано, що станом з найменшою енергією є стан, за якого осаджена плівка має поздовжню гомогенну деформацію, так, що різниця у параметрах плівки і підкладки зменшується порівняно з величинами, що існують в об'ємних кристалах. Ці теоретичні передбачення загалом узгоджуються з більшістю наявних експериментальних даних. За збільшення товщини шару його жорсткість підвищується, стан суцільного покриття плівкою підкладки стає метастабільним і з'являються дислокації невідповідності, що зрештою приводить до формування вільного від напружень об'ємного епітаксійного шару.

Навколо явища псевдоморфізму, тобто зміни параметрів ґраток в процесі епітаксії до їхньої повної відповідності на поверхні розділу, сформувався один з основних підходів до вирішення питання щодо спряження кристалічних ґраток при епітаксії. Гранична ситуація, за якої реалізується цей підхід, – це ситуація, коли сили, що виникають на поверхні розділу між двома шарами атомів різних речовин, за величиною переважають сили взаємодії між двома шарами одного кристала.

Інший підхід ґрунтується на тому, що за епітаксії зберігаються природні періоди ґратки в площині розділу. Граничним випадком реалізації такої епітаксії є випадок, коли сили, що виникають на поверхні розділу між двома шарами атомів різних речовин, за величиною поступаються силам взаємодії між двома шарами одного кристала.

Спряження у вигляді двох неспотворених ґраток без псевдоморфізму імовірніше у разі епітаксії різнорідних кристалів з великою невідповідністю ґраток, наприклад, металів на іонних сполуках. Орієнтувальний вплив підкладки визначається не стільки силовими, скільки структурно-геометричними

ознаками: орієнтовані зародки виникають відповідно до характеру розташування на поверхні підкладки потенціальних ям, в яких вигідно розташовуватися атомам речовини, що осаджується. Відмінність у періодах ґраток компенсується дислокаціями невідповідності. На цій ідеї ґрунтується загально визнаний критерій, що дає змогу передбачити взаємну орієнтацію півки на підкладці, який є справедливим для широкого класу кристалів, що ростуть епітаксійно: взаємні орієнтації кристалічних формувань при епітаксії зазвичай такі, що напрямки з максимальною щільністю упаковки атомів в ґратках півки і підкладки взаємно паралельні.

1.3.3. Режими гетероепітаксійного росту

Зазвичай розрізняють три основні режими гетероепітаксійного росту.

1. Двовимірний ріст Франка – ван дер Мерве (Frank – van der Merwe), коли матеріал *B* пошарово наростає на відкритій поверхні підкладки *A*.

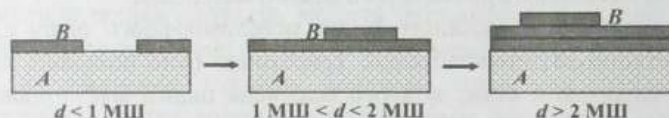


Рис. 1.6. Схема двовимірного пошарового росту півки на підкладці:
d – товщина; МШ – моноатомний шар

2. Тривимірний ріст Фольмера – Вебера (Volmer – Weber), коли матеріал *B* наростає на відкритій поверхні підкладки *A* у вигляді острівців.

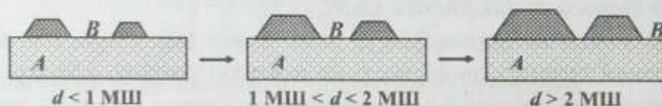


Рис. 1.7. Схема тривимірного острівцевого росту півки на підкладці

3. Режим Странського – Крастанова (Stranski – Krastanow), коли на початковому етапі матеріал *B* наростає на відкритій поверхні підкладки *A* пошарово до деякої критичної товщини, а потім на покритій вже підкладці формуються тривимірні острівці.



Рис. 1.8. Схема росту півки на підкладці
за механізмом Странського – Крастанова

Питання щодо реалізації того чи іншого режиму росту плівки можна розглядати з позицій сили зв'язку між атомами плівки та між атомами плівки і підкладки, або, що аналогічно, з позицій змочування матеріалу підкладки матеріалом плівки. Змочування одного матеріалу іншим безпосередньо визначається силами поверхневого натягу, які виникають на границі середовищ, що контактують, і пов'язані з поверхневими енергіями цих середовищ.

У реальних умовах поверхнева енергія твердого тіла чи рідини визначається не тільки власне їхніми властивостями, а й залежить від властивостей того середовища, з яким це тверде тіло чи рідина контактує. Рідина, наприклад, змочує чи не змочує тверде тіло або змочує його частково залежно від співвідношення між коефіцієнтами поверхневого натягу на межі тверде тіло – газ (α_{mz}), тверде тіло – рідина (α_{mp}) і рідина – газ (α_{pz}). Контур, вздовж якого межують всі ці три середовища, розміщується на поверхні твердого тіла так, щоб сума проєкцій всіх прикладених до кожного елемента контуру сил поверхневого натягу на напрям дотичної до поверхні твердого тіла, по якій може переміщатися крапля рідини, дорівнювала нулю. Схема, яка ілюструє процес змочування поверхні твердого тіла рідиною, показана на рис. 1.9.



Рис. 1.9. До пояснення ефекту змочування поверхні твердого тіла рідиною

З рис. 1.9 видно, що умовою рівноваги елемента контуру довжиною Δl є рівність

$$\Delta l \cdot \alpha_{mz} = \Delta l \cdot \alpha_{mp} + \Delta l \cdot \alpha_{pz} \cos \theta. \quad (1.47)$$

Форма краплі рідини визначається крайовим кутом θ . Згідно з (1.47)

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{mz} - \alpha_{mp}}{\alpha_{pz}}. \quad (1.48)$$

За умови, що

$$\left| \frac{\alpha_{mz} - \alpha_{mp}}{\alpha_{pz}} \right| \leq 1, \quad (1.49)$$

між газом, рідиною і твердим тілом встановлюється рівновага і рідина змочує поверхню твердого тіла частково. За зворотної нерівності рівновага у потрібній

системі встановитися не може. Якщо $\alpha_{mz} > \alpha_{mp} + \alpha_{pz}$, рідина необмежено розтікається по поверхні твердого тіла, тобто відбувається повне змочування. Енергетично вигідною стає заміна поверхні тверде тіло – газ на дві поверхні: тверде тіло – рідина і рідина – газ. Якщо $\alpha_{mp} > \alpha_{mz} + \alpha_{pz}$, поверхня, по якій рідина межує з твердим тілом, стягується в точку, рідина відділяється від твердої поверхні – виникає повне незмочування. За такої ситуації енергетично вигідною виявляється заміна поверхні тверде тіло – рідина на дві поверхні: тверде тіло – газ і рідина – газ.

Повертаючись до процесу гетероепітаксії з позицій змочування, можна сказати, що якщо матеріал, який осаджується на підкладку, змочує її, то виникає режим росту Франка – ван дер Мерве. У такому разі взаємодія між сусідніми атомами підкладки і нарощуваного шару є значно сильнішою за взаємодію між сусідніми атомами всередині шару (сильний потенціал підкладки). У результаті цього тонка плівка наростає пошарово, тобто кожен наступний атомний шар плівки починає формуватися після того, як закінчилося формування попереднього моноатомного шару. В зворотному випадку, тобто коли вже взаємодія між сусідніми атомами всередині шару є значно сильнішою за взаємодію між сусідніми атомами підкладки і нарощуваного шару (слабкий потенціал підкладки), домінує в епітаксійному рості режим Фольмера – Вебера. Тоді спочатку починається формування острівкової структури, яка вже на наступних етапах епітаксії розростається до суцільної плівки.

Змочування підкладки у ході гетероепітаксії зручно характеризувати за допомогою співвідношень між характеристичними енергіями епітаксійного процесу. У гетероепітаксійній системі, в якій шари, що контактують, узгоджені за параметром ґратки, такими енергіями є енергії поверхонь підкладки і плівки, що формують гетерокontakt, й енергія межі розділу між ними. Остання якраз і враховує відзначений вище факт, що поверхнева енергія тіла визначається не тільки його властивостями, а й залежить від властивостей середовища, з яким це тіло контактує. Матеріал нарощуваного шару змочує підкладку, якщо сума поверхневої енергії нарощуваного епітаксійного шару γ_B й енергії границі розділу епітаксійний шар – підкладка γ_{AB} менша за енергію γ_A поверхні підкладки, яка зникає під час нарощування шару $-\gamma_B + \gamma_{AB} < \gamma_A$. Зміна співвідношення між цими величинами на протилежне $-\gamma_B + \gamma_{AB} > \gamma_A$ – буде приводити до переходу від режиму росту Франка – ван дер Мерве до режиму Фольмера – Вебера.

У гетероепітаксійній системі, в якій шари, що контактують, не узгоджені за параметром ґратки, ситуація принципово змінюється. За такої умови істотним чинником епітаксійного росту стає не тільки співвідношення між зазначеними вище енергіями, а й енергія пружної деформації нарощуваного

шару, яка виникає внаслідок неузгодження сталих кристалічної ґратки шарів, що контактують.

У разі неузгодження сталих ґратки осаджуваного матеріалу і підкладки під час змочування останньої епітаксійний ріст в гетероепітаксійній системі може започатковуватися пошарово, як і в системі кристалічно узгоджених шарів, тобто проходить в режимі Франка – ван дер Мерве. Однак зі збільшенням товщини нарощуваного шару дуже швидко й істотно, як уже зазначалось, наростатиме його пружна енергія деформації. Зазвичай зменшується ця енергія внаслідок виникнення в епітаксійному шарі дислокацій невідповідності. Але існує й інший ефективний засіб зменшення енергії пружної деформації системи – формування замість суцільного епітаксійного шару системи ізольованих кристалічних острівців. Формування острівців також здатне забезпечити релаксацію пружних напруг і відповідне до цієї релаксації зменшення пружної енергії системи загалом. У такому разі епітаксійний ріст плівки на кристалічно неузгодженій підкладці переходить із режиму Франка – ван дер Мерве в режим Странського – Крастанова.

1.3.4. Епітаксія й основні чинники, що її формують

Неважко передбачити, і це підтверджують теоретичні дослідження, що основний вплив на формування епітаксійних плівок чинитимуть:

- початкове утворення великої кількості зародків того типу, які володіють високою швидкістю формування – так зване орієнтоване зародження;
- переважаюча швидкість росту одного виду зародків над іншими, яка може визначити кінцеву орієнтацію плівки, навіть якщо початково на підкладці утворюється багато різних видів зародків – так званий орієнтований ріст;
- зміна кристалічного стану певних зародків після їхнього стикання з іншими зародками, яка буде відбуватися в результаті коалесценції зародків, що розростаються, і яка покликана забезпечити утворення плівки тієї кристалічної орієнтації, що відповідає стану з найнижчою вільною енергією – так звана рекристалізація.

Основними умовами, які ведуть до епітаксійного нарощування, є:

- висока температура підкладки – малі температури підкладки зменшують відношення швидкості епітаксійного зародження до швидкості неорієнтованого росту;
- малі пересичення – за низьких пересичень тільки окремі місця можуть діяти як центри зародження, тоді як за високих пересичень ймовірніше неупорядковане, випадкове зародження.

1.3.4.1. Орієнтоване зародження

Вимога мінімальності поверхневої енергії робить термодинамічно вигідним, щоб під час епітаксії атоми, які адсорбуються, займали місця у вузлах плоскої ґратки, які продовжують просторову ґратку підкладки (або одну з її підґраток). Врешті-решт це приводить до появи переважаючих орієнтацій зародків тонкої плівки під час епітаксії. Орієнтацією зародка називають кристалографічну орієнтацію тієї площини, в якій зародок розростається паралельно до поверхні підкладки.

Наприклад, під час конденсації металів з гранцентованою кубічною ґраткою на іншу кубічну структуру типу $NaCl$ вигідним є утворення зародків з двома основними орієнтаціями: (100) – грань куба і (111) – площина, перпендикулярна до просторової діагоналі куба. Можливі варіанти перших показані на рис. 1.10. Зародки (111) , які можуть займати вісім різних позицій стосовно ґратки підкладки $NaCl$, схематично зображені на рис. 1.11.

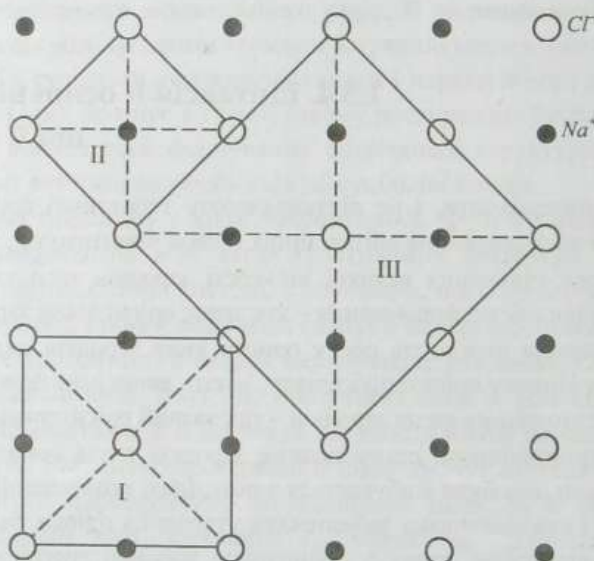


Рис. 1.10. Можливі варіанти формування зародків орієнтації (100) плівки металу з ГЦК структурою на поверхні (100) кристала $NaCl$

Зародки орієнтації (100) – це зародки з розташуванням атомів у вершинах квадрата. Ця структура зародка вимагає кутів між зв'язками його атомів 90° , тобто є органічною для площини (100) $NaCl$. Коли йдеться про ґратку металів, в якій атоми зв'язані між собою металевим зв'язком, а отже, перебувають в іонізованому стані і несуть на собі заряд $+e$, то найвигіднішими місцями для

них під час нарощування на підкладку $NaCl$ є, очевидно, місця над іонами Cl^- , які у разі формування просторової структури кам'яної солі займали би іони Na^+ . Це могли би бути зародки типу I (рис. 1.10), коли параметр ґратки металу дорівнює або близький до параметра ґратки $NaCl$ чи зародки типу II або III для металів з відповідними значеннями параметра ґратки.

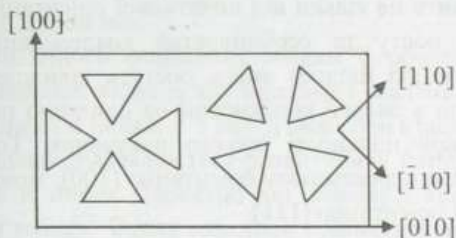


Рис. 1.11. Можливі позиції зародків (111) металів з ГЦК ґраткою на площині (100) $NaCl$

Структура щільного пакування атомів у площині (111) вимагає кутів між зв'язками цих атомів 60° , що не відповідає розташуванню атомів у площині (100) підкладки з $NaCl$. Виникнення зародків такої орієнтації буде викликати більші напруження межі розділу, ніж виникнення зародків (100). Це означає, що якщо навіть пересичення пари є настільки значним, що зародок з трьох атомів міг би бути вже стабільним, чинник невідповідності структур превалює. Як результат, на початкових стадіях росту плівки металу на підкладці солі домінують зародки з орієнтацією (100).

Зважаючи на те, що під час утворення зародків визначальна роль належить їхній поверхневій енергії, логічно вважати, що найчастіше утворюються зародки з мінімальною поверхневою енергією. Наявність різнотипних зародків означає, що таку вимогу задовольняє не єдина конфігурація. Попри те, для багатьох реальних систем плівка – підкладка знайдено такі температури, вище за які утворюються зародки лише однієї орієнтації. Такі температури називають температурами епітаксії.

Експериментально встановлено, що температура епітаксії змінюється залежно від того, як готується поверхня підкладки, наприклад, де відбувається сколювання підкладки – в повітрі чи у надвисокому вакуумі. Часто епітаксія на підкладках, сколотих у вакуумі, відбувається за значно нижчих температур, ніж на підкладках, сколотих у повітрі. Тому використання надвисокого вакууму є бажаним для покращання відтворюваності отримування пліткових структур.

1.3.4.2. Орієнтований ріст

Для реалізації епітаксійного, орієнтованого нарощування плівки необхідно, щоби зародки мали орієнтацію з низькою вільною енергією утворення, а швидкість їхнього зародження була набагато вищою за швидкість утворення зародків інших орієнтацій. Але структура й орієнтація конденсованих плівок залежить не тільки від початкової орієнтації зародків, але і від швидкостей їхнього росту та особливостей коалесценції. Так, зародки з орієнтацією (111), про які йшлося вище, ростуть швидше ніж зародки типу (100), оскільки виражає в енергії конденсації на одиницю площі зародків (111) більший завдяки вищій щільності їхнього пакування. Тому плівка, яка на початкових етапах мала переважаючу орієнтацію (100), може у разі збільшення товщини змінити її на орієнтацію (111).

В останньому аспекті дуже цікавою виявляється роль чистоти поверхні підкладки у ході епітаксії. Під час конденсації за менш чистих умов, за порівняно невисокого вакууму, густина зародків, що виникають на поверхні підкладки, доволі висока. Через це віддаль між ними менша, а отже, коалесценція починається на ранніх етапах осадження. Але на ранній стадії росту зародків тих із них, які мають орієнтацією (100), є більше ніж зародків з орієнтацією (111), та й розміри їхні більші. Тому рання коалесценція таких зародків сприяє орієнтації плівки (100). Водночас швидкість росту зародків орієнтації (111) більша. Тому за високої чистоти поверхні підкладки, за умов надвисокого вакууму, коли густина зародків, що виникають на поверхні підкладки, доволі низька, а відстань між ними велика, зародки (111) встигають вирости до доволі значних розмірів до початку коалесценції. Тому, незважаючи на те, що їхня густина менша, ніж густина зародків (100), результуюча плівка, яку отримують за надчистих умов епітаксії, має домінуючу орієнтацію (111). Отже, структура конденсованих плівок залежить як від початкової орієнтації зародків, так і від швидкостей їхнього росту. Треба зазначити, що є величезна кількість кристалографічних напрямків, у яких монокристалічний ріст плівки не відбувається взагалі.

Як впливає з усього сказаного, наявність зародків з різною орієнтацією є однією із причин можливого погіршення досконалості структури епітаксійних плівок. Нерідко поряд із зародками певних кристалографічних орієнтацій існують ще й зародки, повернуті стосовно них на малі кути навколо нормалі до площини осадження. Ці явища поширені під час епітаксійного росту.

Із збільшенням кількості адсорбованих на поверхні атомів і посиленням взаємодії між ними як фізичний, так і кристалографічний зв'язок заново адсорбованого шару з підкладкою слабне. Власне, перший моноатомний адсорбований шар визначає подальшу епітаксійну орієнтацію (hkl). Ще раз підкреслимо, що орієнтація зародка (hkl) означає, що вказана його кристалографічна площина паралельна до поверхні підкладки.

Узагальнення експериментальних даних для металів, наприклад, приводить до висновку, що їхні атоми, адсорбуючись на поверхні підкладки, утворюють щільно упакований моношар незалежно від конфігурації цієї поверхні. Це справедливо у разі повного заповнення першого моношару. Коли шар заповнений частково, тобто взаємодія адсорбованих атомів обмежена, останні розташовуються в потенціальних ямах, що визначаються кристалічною структурою поверхні підкладки.

Під час епітаксійного осадження плівки її орієнтація зазвичай зберігається до певної товщини, вище за яку подальше осадження буде проходити зі слабкою розорієнтацією, а надалі – з хаотичною орієнтацією. Зникнення чіткої орієнтації товстої плівки зумовлюється розвитком у їхній структурі двійників, дефектів пакування й інших дефектів, які зазвичай відсутні на початкових стадіях формування плівки. Однак можлива і діаметрально протилежна картина – покращення орієнтації у разі збільшення товщини плівки, яке спостерігалось, коли ріст супроводжувався переорієнтацією початкових зародків.

1.3.4.3. Коалесценція і рекристалізація

Як зазначалося вище, структура й орієнтація конденсованих плівок визначається особливостями коалесценції зародків, які, розростаючись, починають дотикатися один до одного і, об'єднуючись, зазнають рекристалізації. Якщо розміри зародків, що дотикаються, різні, то орієнтація результуючого утворення після коалесценції зазвичай така сама, як у більшого за величиною кристаліту – у ході природного відбору завжди виживає сильніший!

Для рекристалізації зародків під час коалесценції, яка потребує перебудови щонайменше одного із них, потрібен час. Якщо плівка росте дуже швидко (низька температура підкладки, високий ступінь пересичення, дуже інтенсивний потік пари на підкладку), “неправильні” зародки не встигають перебудуватися і виникають міжзернові границі чи інші дефекти. Тому відмінності зародків на стадії їхньої коалесценції приводять зрештою до різної досконалості суцільних плівок, що формуються епітаксійно. Це наочно ілюструє рис. 1.12, де показано схематично наростання щільно упакованої структури (світлі кільця) на поверхню (111) підкладки (темні кільця), яка володіє таким самим щільним пакуванням.

Як можна зрозуміти, для розростання зародка *I* праворуч – вниз необхідне присіднання нових адсорбованих атомів у позиціях *A* і *A*₁. Але адсорбовані атоми не зможуть поміститися в цих позиціях через існування вже іншого стабільного зародка *II*. Аналогічна ситуація і для розростання стабільного зародка *II* ліворуч – вгору: необхідні для цього позиції *B* і *B*₁ недоступні для розташування адсорбованих атомів через наявність стабільного зародка *I*. Тому якщо ріст плівки буде надто швидким і у ході коалесценції зародків *I* і *II*

котрийсь із них не встигне перебудуватися, щоб правильно добудувати інший, на межі між цими зародками виникне дефект епітаксійної плівки типу міжзернової границі. Водночас для розростання зародка II праворуч, а зародка III ліворуч немає жодних проблем – позиції C і C₁ однаково придатні для цього для обох із них. Тому під час коалесценції цих зародків не повинно виникати якихось проблем для формування досконалої суцільної плівки. Основним механізмом перенесення матеріалу під час коалесценції вважається поверхнева дифузія.

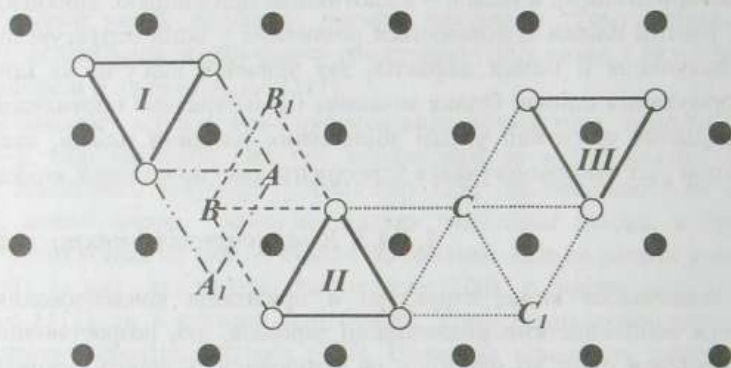


Рис. 1.12. Схема нарощування плівки зі структурою щільного пакування (світлі кільця) на поверхню (111) підкладки (темні кільця) тієї самої структури; I, II, III – мінімальні стабільні зародки; A, A₁; B, B₁; C, C₁ – позиції, оптимальні для приєднання нових адсорбованих атомів під час розростання зародків I, II і III відповідно

Розорієнтація зародків один щодо іншого може бути як порівняно малою, коли це зародки однієї форми, так і достатньо великою, коли це зародки з різною кристалографічною орієнтацією. У першому випадку під час коалесценції таких зародків зазвичай відбувається їхній поворот і утворення кристаліту з досконалою орієнтацією. Це є однією із причин покращення орієнтованості плівки зі збільшенням її товщини. За великих кутів розорієнтації під час коалесценції зародків кристаліт, що утворюється, має орієнтацію одного з них. У разі контакту таких зародків утворюється некогерентна двійникова границя, яка потім починає переміщатися. Зазвичай границя рухається у напрямку зменшення її довжини (зменшення енергії границі), внаслідок чого менший зародок завжди поглинається більшим. Як результат, коалесценція спричиняє рекристалізацію зародків.

Частинки кристалічної фази, що утворюються в результаті коалесценції зародків, мають зазвичай більшу товщину, ніж вихідні, і швидко ростуть.

Внаслідок цього ділянки поверхні навколо них звільняються від осадженого матеріалу, завдяки чому тут утворюються вторинні зародки, які знову зазнають коалесценції і добудовують велику частинку.

Форма і густина зародків на підкладці визначає ту кількість речовини, яка необхідна для утворення суцільної плівки у результаті коалесценції. Зазвичай плівки стають суцільними за середньої товщини h близько 100 нм. Найменша товщина суцільної епітаксійної плівки $h_{кр}$ і час утворення суцільної плівки $\tau_{кр}$ визначаються механізмами, які лімітують ріст плівки на початковій його стадії. Якщо густина зародків N_s і швидкість приєднання до них атомів ω залишаються постійними, то

$$h_{кр} = \frac{1}{\omega} \left(\frac{1}{\pi N_s} \right)^{1/2}, \quad \tau_{кр} = \frac{1}{\omega}. \quad (1.50)$$

Якщо ріст плівки визначається поверхневою дифузією адсорбованих атомів до зародків, то

$$h_{кр} = A \left(\frac{D}{I} \right)^{1/4}, \quad \tau_{кр} = \frac{B}{(DI)^{1/2}}. \quad (1.51)$$

Суцільна плівка, що утворюється у результаті коалесценції зародків різної орієнтації, які розподіляються поверхнею підкладки у довільний спосіб, містить великі за розмірами ділянки однієї орієнтації, які охоплюють сотні вихідних зародків.

1.3.5. Епітаксія і фонові домішки

Під час епітаксійного нарощування тонких плівок серйозною проблемою є наявність фонових домішок у вакуумній системі. Основними джерелами фонових домішок є залишковий газ вакуумної системи, а також гази, які виділяються з матеріалів джерела і нагрівника.

Наявність фонових домішок призводить до забруднення поверхні підкладки та легування плівок, що нарощуються. Експериментальні дані дають змогу стверджувати, що адсорбція газів на поверхні супроводжується сильною перебудовою поверхневого шару напівпровідника чи металу, як, наприклад, у процесах окиснення. Подібна перебудова фізично може бути зумовлена тим, що сили зв'язку між атомами газу і металу більші, ніж між поверхневими атомами самого металу. Побічним критерієм сил зв'язку можна вважати енергію десорбції чужорідних атомів порівняно з енергією випаровування самого металу – іноді енергія десорбції справді дуже велика.

Забруднення поверхні підкладки призводить до низки негативних наслідків: погіршується зчеплення осаджуваної плівки і підкладки; формуються тривимірні зародки; збільшується кількість зародків, що спричиняє більш ранню їхню коалесценцію під час росту плівки, впливаючи тим самим на орієнтацію суцільного шару. Забруднення домішками з газової фази може бути зведене до мінімуму і навіть практично подолано використанням систем з надвисоким вакуумом.

1.3.6. Епітаксія і морфологія та орієнтація поверхні підкладки

Важливими чинниками, які впливають на орієнтований ріст плівки, є морфологія поверхні підкладки (наявність на ній сходинок і мікрограней) та її орієнтація. Морфологія поверхні підкладки може безпосередньо впливати на орієнтацію плівки, що формується на ній. Якщо поверхня підкладки не є ідеально гладкою, а містить деякі грані, то переважно цими гранями є площини з малими значеннями індексів Міллера (hkl). Такі площини, як відомо, характеризуються доволі високою ретикулярною (тією, що утворює кристалічну сітку) густиною атомів. Внаслідок цього нарощування плівки на таку поверхню буде відбуватися паралельно до цих граней. Це спричиняється тим, що у разі нарощування на таких гранях вираш у енергії системи за рахунок її зменшення під час конденсації є найбільшим. Експериментально було встановлено, що нерідко структура плівки на підкладці, що містить багато сходинок, тобто структура плівки, яка росте за сходиноким механізмом, є досконалішою, ніж структура плівки, яка формується на гладких підкладках. Цікаво також, що на гладких ділянках коалесценція відбувається пізніше ніж на ділянках зі сходинок. Це теж може сприяти підвищенню досконалості структури плівки при її кристалізації на підкладці зі сходинок.

Ріст плівкової структури можна регулювати й зміною кристалографічної орієнтації поверхні підкладки. Однозначно це було доведено багатьма експериментами з вирощування епітаксійних плівок на полікристалічних підкладках, які містять зерна різної орієнтації. Такі експерименти для кремнію, наприклад, який кристалізується у структуру типу алмазу, показали, що для площин цієї кристалографічної структури з малими значеннями індексів Міллера епітаксія з газової фази йде найповільніше на поверхню (111). Нагадаємо, що щільність пакування площин (111) у структурі алмазу і в ГЦК структурі далеко не одна і та сама, а, відповідно, і швидкості росту зародків такої орієнтації в цих структурах теж неоднакові. Гратка алмазу взагалі не

належить до структур зі щільним пакуванням. У цій структурі кожен атом має чотириох найближчих сусідів, тоді як у ГЦК структурі таких сусідів дванадцять. Максимальний відносний об'єм, який може бути зайнятий твердими кулями, що імітують атоми, в структурі алмазу становить близько 0,34, тобто всього близько 46 % від значення коефіцієнта заповнення, характерного для структури щільного пакування ГЦК. У разі відхилення від площини (111) швидкість росту збільшується, досягаючи максимальних значень на підкладці з кристалографічною орієнтацією поверхні (110), яка для структури алмазу має найщільніше пакування.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке епітаксія, гомоепітаксія, гетероепітаксія?
2. Поясніть, чому епітаксія може спостерігатися тільки за плоскої межі розділу між плівкою і підкладкою.
3. Охарактеризуйте можливості епітаксійного росту плівки з погляду незбігу параметрів кристалічних структур матеріалів плівки і підкладки.
4. Покажіть зв'язок між здатністю матеріалу до стискання і неузгодженістю ґраток підкладки і плівки, за якої можлива епітаксія.
5. Що таке псевдоморфний шар, його основна ознака і причини виникнення?
6. Що відображає поняття когерентності двовимірних структур, які формуються на межі розділу підкладка – плівка?
7. Назвіть основні режими гетероепітаксійного росту плівок.
8. Охарактеризуйте механізми росту тонких плівок з погляду змочування підкладки матеріалом плівки.
9. Охарактеризуйте, за яких умов під час росту тонких плівок відбувається перехід від режиму росту Франка – ван дер Мерве до режиму росту Странського – Крастанова.
10. Охарактеризуйте епітаксію тонких плівок стосовно основних чинників, що її формують.
11. Дайте визначення кристалографічної орієнтації зародка і поясніть причини появи переважаючих орієнтацій зародків у ході епітаксії.
12. Поясніть причини можливої зміни кристалографічної орієнтації плівки залежно від умов і часу її нарощування.
13. Поясніть роль коалесценції зародків і їхньої рекристалізації під час формування кристалічної плівки.
14. Як виникають і яку роль у ГФЕ відіграють фонові домішки?
15. Поясніть роль морфології поверхні підкладки у ГФЕ плівок.

1.4. МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВА ЕПІТАКСІЯ (МПЕ)

Молекулярно-променева (молекулярно-пучкова) епітаксія є одним із різновидів газофазної епітаксії, придатним для нарощування тонких шарів будь-яких матеріалів – напівпровідників, металів чи діелектриків. У цьому технологічному методі матеріал для росту епітаксійного шару доставляють на поверхню підкладки за рахунок молекулярних або атомарних пучків хімічних елементів, які формують термічним способом за допомогою так званих ефузійних комірок Кнудсена. За правильно вибраних співвідношень між параметрами ґратки підкладки і матеріалу, який наносять на неї, між інтенсивностями пучків, що падають, і температурою підкладки на її поверхні із адсорбованих атомів утворюється суцільна монокристалічна плівка, що росте шар за шаром і має заданий хімічний склад. Епітаксія найуспішніша, якщо параметри ґратки підкладки і шару, що росте, збігаються. Ріст кристалічного шару при МПЕ відбувається на чистій поверхні за повністю контрольованих умов надвисокого вакууму.

Принципи МПЕ формувалися поступово. В 1964 р. за допомогою молекулярних пучків були отримані досконалі плівки сірчаного свинцю *PbS* на монокристалічній підкладці кам'яної солі *NaCl*. Через чотири роки з молекулярних пучків в умовах високого вакууму були вирощені епітаксійні плівки *GaAs* на монокристалічних підкладках арсеніду галію. Власне розвиток МПЕ в її сучасному розумінні розпочався у сімдесяті роки минулого століття зі створенням і початком промислового виробництва відповідного вакуумного обладнання. Загальний вигляд сучасної установки МПЕ й її схема з позначенням основних вузлів показані на рис. 1.13.

Найважливішими відмінностями МПЕ від інших методик нарощування тонких шарів у вакуумі, які існували до неї, є незрівнянно вищий рівень контролю потоків речовини, які подаються на підкладку, та високий рівень контролю умов конденсації і властивостей нарощуваних тонких плівок безпосередньо під час епітаксії. Як технологічний метод вирощування тонких епітаксійних шарів різних матеріалів МПЕ характеризують такі специфічні риси:

- незначні (близько 1 мкм/год) швидкості росту плівок ;
- порівняно низькі (порівняно з ГФЕ) температури росту плівки;
- можливість різко переривати і поновлювати ріст плівки за рахунок використання механічних заслінок поблизу джерел потоків усіх компонентів;
- можливість керувати концентрацією домішок за допомогою введення в зручний спосіб додаткових джерел, які створюють необхідні молекулярні пучки;
- можливість аналізу хімічного складу плівки безпосередньо під час росту.

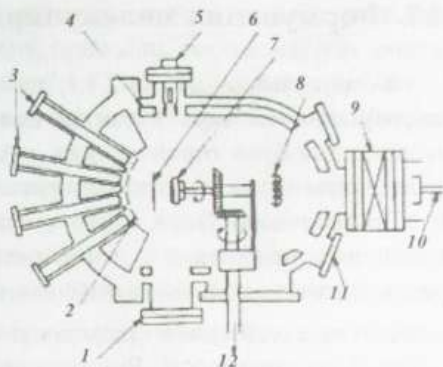
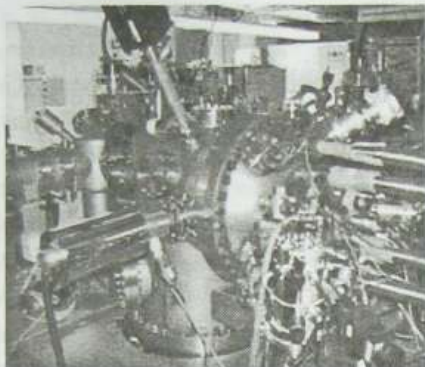


Рис. 1.13. Сучасна установка МПЕ: загальний вигляд (ліворуч) та її схема:
 1 – флуоресцентний екран; 2 – заслінки ефузійних комірок; 3 – ефузійні комірки;
 4 – екрани з азотним охолодженням; 5 – електронна гармата дифрактометра;
 6 – основна заслінка; 7 – тримач підкладки, що може обертатися; 8 – іонізаційний
 індикатор; 9 – шлюзовий клапан; 10 – вакуумний шлюз для зміни зразків, наявність
 якого дає змогу змінювати підкладки, зберігаючи надвисокий вакуум; 11 – вікно огляду;
 12 – вісь двигуна зі змінною кількістю обертів

Перелічені позитивні риси методу МПЕ дають змогу створювати за його допомогою придатні для приладних застосувань епітаксійні структури на основі елементарних напівпровідників, їхніх хімічних сполук і твердих розчинів, та дають змогу розв'язувати такі найважливіші завдання:

- отримання монокристалічних шарів високої чистоти – за рахунок росту в надвисокому вакуумі і високої чистоти вихідних потоків речовини;
- вирощування надтонких структур з різкими змінами складу на границях – за рахунок порівняно невисоких температур росту, що перешкоджають взаємній дифузії;
- отримання гладких бездефектних поверхонь для гетероепітаксії – за рахунок механізму росту сходінками, що унеможливує утворення зародків;
- одержання надтонких шарів з контрольованою товщиною – за рахунок точності керування потоками і порівняно малих швидкостей росту;
- створення структур зі складними профілями складу і (або) легування;
- створення структур із заданими внутрішніми напруженнями розтягу чи стиску, які можуть знімати виродження енергетичного спектра в потрібних точках зони Бріллюена, локально модифікуючи зонну структуру, тобто розв'язувати завдання так званої “зонної інженерії”.

1.4.1. Формування молекулярних пучків

Як зазначалося в п. 1.2.1.1, найзагальнішим рівнянням для швидкості випаровування молекул з деякої поверхні площею S є рівняння Герца – Кнудсена, яке було отримано для випаровування з поверхні рідини. Воно є справедливим також і для характеристики випаровування з поверхні твердого тіла. Проте використання цього рівняння на практиці пов'язано з однією принциповою проблемою – невизначеністю за реальних умов випаровування ступеня відхилення значення коефіцієнта випаровування α , від одиниці. Щоб уникнути цього, Кнудсен запропонував метод випаровування, позбавлений зазначеної невизначеності. Він запропонував випаровувати речовину методом ефузії з ізотермічного об'єму з малим отвором, так званої комірки Кнудсена.

Ефузією, як відомо, називають витікання газу через отвір за умови, що розміри отвору є набагато меншими від довжини вільного пробігу λ молекул газу. З курсу загальної фізики відомо, що остання визначається розмірами і концентрацією молекул і задається співвідношенням

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (1.52)$$

де d – ефективний діаметр молекули чи атома; n – їхня концентрація.

За нормальних умов n дорівнює числу Лошмідта $N_L = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Якщо для оцінок ефективний діаметр молекули взяти таким, що дорівнює 2 \AA , то для λ одержимо значення $0,2 \text{ мкм}$. Звідси зрозуміло, що за нормального тиску створити умови для ефузії газу практично неможливо. Але їх можна створити, відкачавши систему до належного вакууму.

Між тиском газу p , концентрацією його молекул N і температурою T існує співвідношення:

$$p = N k_o T. \quad (1.53)$$

Максимальний тиск, який створюється всередині розміщеної у вакуумованій системі комірки Кнудсена під час нагрівання в ній того чи іншого хімічного елемента – це тиск насиченої пари p^* цього елемента за температури, створеної в комірці. Якщо для оцінок взяти, що $p^* = 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, а температура всередині комірки дорівнює 1000 К , то концентрація молекул газу всередині комірки становитиме приблизно 10^{12} см^{-3} . За такої концентрації довжина вільного пробігу молекул газу λ переважає вже 1 м . Оскільки ефузійні комірки, які використовують у МПЕ, це конічні або циліндричні тиглі з внутрішнім діаметром $1\text{--}2 \text{ см}$ та завдовжки $5\text{--}10 \text{ см}$, то це означає, що молекули пари в комірці практично не стикаються одна з одною і тиск у стані термодинамічної рівноваги об'ємів комірки і ростової камери встановлюється

не за рахунок взаємних зіткнень цих молекул і атомів, а за рахунок їхніх зіткнень зі стінками і перегородками. Тому, природно, він виявляється вищим у тій частині об'єму, відмежованій отвором $d \ll \lambda$ від іншої частини об'єму, де вища температура. Це і дає змогу створювати всередині комірки Кнудсена високі тиски парів призначених для нарощування плівки компонент, нагріваючи їх, за умови, що за межами комірки зберігаються наднизькі тиски.

Оскільки площа поверхні джерела пари, з якого відбувається випаровування потрібного елемента всередині комірки, велика порівняно з площею вихідного отвору комірки, то всередині неї встановлюється рівноважний тиск p^* . Діаметр отвору повинен становити одну десяту або менше від середнього пробігу молекул газу за рівноважного тиску газу p^* . Крім того, повинна бути достатньо малою також товщина стінки отвору для того, щоб частинки пари, покидаючи комірку, не розсіювалися і не адсорбувалися на стінці отвору, а також не десорбувалися з неї. За таких умов поверхнею, з якої йде випаровування в довкілля, є не поверхня джерела пари, а поверхня отвору комірки. Від неї частинки газу не відбиваються, а отже, у співвідношенні (1.8) коефіцієнт випаровування $\alpha_v = 1$. Тому повний ефузійний потік з комірки Кнудсена у глибокий вакуум ($p = 0$) стає строго контрольованим і становить

$$\frac{dN}{dt} = S(2\pi mk_o T)^{-1/2} p^*, \quad (1.54)$$

де S – площа вихідного отвору комірки Кнудсена.

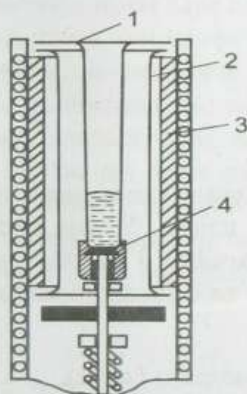


Рис. 1.14. Схематичне зображення ефузійної комірки, що використовується в сучасній системі МПЕ: 1 – конічний тигель із піролітичного BN, графіту чи скловуглецю; 2 – нагрівний пристрій; 3 – радіаційні екрани; 4 – терморпара W/Re, притиснута пружиною. Зовні – водяне охолодження

Ефузійні комірки, які використовують у МПЕ, мають на виході діафрагму завтовшки 0,5 мм з отвором 5–8 мм. Схематично ефузійна комірка, що використовується в сучасних системах МПЕ, показана на рис. 1.14. Для виготовлення тиглів, в яких поміщається матеріал, що випаровується, використо-

вусться, як правило, піролітичний графіт високої частоти або піролітичний нітрид бору BN .

Зі співвідношення (1.54) бачимо, що, задаючи ті чи інші значення технологічних параметрів випаровування – S , T , p^* – можна в контрольований спосіб створювати необхідні потоки потрібних хімічних компонентів (m) з різних комірок Кнудсена, а отже, контрольовано створювати потрібну газову суміш над поверхнею підкладки і нарощувати на ній необхідну структуру. Оскільки термічний режим випаровування відіграє надзвичайно велику роль у МПЕ, на практиці температуру комірок, яка визначає інтенсивність атомних чи молекулярних пучків, ретельно контролюють і підтримують за допомогою ЕОМ.

Може здатися, що (1.54) неправильна, оскільки у цю формулу температура входить у знаменник, а отже, кількість молекул, які методом ефузії покидають комірку, зменшуватиметься із підвищенням температури. Але насправді це не так, оскільки у формулу для N входить також величина тиску p^* . Оскільки останній швидко збільшується з температурою згідно зі співвідношенням (1.5), то загалом N з ростом T зростає.

Якщо у формулі (1.54) тиск насиченої пари p^* виразити в мм рт. ст. і від маси молекули m перейти до молярної маси елемента μ , то для швидкості ефузії отримаємо таке зручне для практичних розрахунків співвідношення:

$$\frac{dN}{dt} = 3,51 \cdot 10^{22} \frac{p^* S}{(\mu T)^{1/2}} \text{ (молекул / с)}. \quad (1.55)$$

1.4.2. Розподіл молекулярних пучків поверхнею підкладки

Створені ефузійними комірками контрольовані молекулярні пучки, досягнувши підкладки, сприяють росту епітаксійної плівки. У разі розташування підкладки на відстані l від апертури ефузійної комірки і на одній лінії з нею кількість молекул, що падають за одиницю часу на одиницю площі підкладки, можна подати виразом

$$G = 1,118 \cdot 10^{22} \frac{pS}{(\mu T)^{1/2} l^2} \text{ (молекул / см}^2 \cdot \text{с)}. \quad (1.56)$$

Розглянемо як типовий приклад галій ($\mu = 70$), для якого при $T = 1243$ К тиск насиченої пари становить $2,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Якщо прийняти діаметр вихідного отвору комірки Кнудсена 7 мм, а відстань від комірки до підкладки $l = 12$ см, то для швидкості надходження атомів на підкладку отримаємо величину близько $9 \cdot 10^{14}$ см⁻²·с⁻¹.

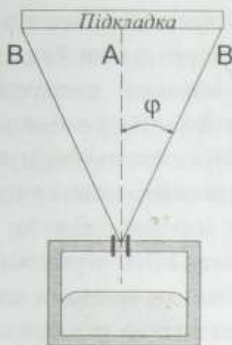


Рис. 1.15. Схема розподілу інтенсивності ефузійного пучка, що створюється ефузійною коміркою Кнудсена, на підкладці, розташованій паралельно до площини апертури вихідного отвору комірки

Атоми, що надходять на підкладку з ефузійної комірки Кнудсена, розподіляються нерівномірно поверхнею підкладки. У найпростішому випадку, коли апертура вихідного отвору паралельна до підкладки, як це показано на рис. 1.15, зв'язок між інтенсивністю пучка в центрі підкладки J_A і на її краю J_B має такий вигляд:

$$J_B = J_A \cos^4 \varphi. \quad (1.57)$$

У разі нахиленого розташування вихідного отвору ефузійної комірки щодо поверхні підкладки справедливі аналогічні, хоча громіздкіші, співвідношення.

Як впливає із співвідношення (1.57), повної однорідності пучка в центрі і на краях підкладки досягти не вдається. Очевидно, що неоднорідність розподілу інтенсивностей потоків пари поверхнею підкладки тим менша, чим ближче $\cos \varphi$ до одиниці, тобто чим менше відношення діаметра підкладки до відстані між підкладкою і коміркою. Усе це враховують під час конструювання камери росту для МПЕ, знайшовши оптимальну геометрію системи джерело – підкладка. Додатковим технологічним засобом, який дає змогу підвищити однорідність товщини плівки, що росте на підкладці, є обертання останньої з постійною кутовою частотою у площині самої підкладки. Крім того, що таке обертання істотно покращує однорідність нарощуваного епітаксійного шару за товщиною, воно підвищує також його однорідність і за складом.

1.4.3. Ріст плівки у методі МПЕ

Ріст плівки в методі МПЕ формує, передовсім, процес адсорбції. За механізмом виникнення адсорбцію, яка відповідає за нарощування кристалічної плівки, поділяють на два типи – фізичну та хімічну.

Фізична адсорбція (фізсорбція) відповідає випадку, коли відсутнє перенесення електронів між адсорбентом (тим, що захоплює) та адсорбатом (тим, якого захоплюють). За фізсорбції сили притягання є слабкими і мають, як

правило, ван-дер-ваальсівський характер (тобто зумовлюються поляризацією атомів адсорбенту та адсорбату) і/або характер електростатичної взаємодії.

Хімічна адсорбція (хімсорбція) відповідає наявності електронного перенесення між адсорбентом та адсорбатом і формуванню стійкого хімічного зв'язку між ними. Вона є другим, завершальним етапом, який остаточно формує адсорбцію підкладкою речовини, що випарувалася з джерела для нарощування плівки.

Загалом енергія адсорбції за фізсорбції є меншою, ніж за хімсорбції. Експерименти підтверджують, що ріст плівок під час МПЕ переважно є справді процесом двоступеневої конденсації, за якого молекули чи атоми адсорбованої речовини переходять в хімсорбований стан з попередньо фізсорбованої фази. Якби, зокрема, не було фізсорбованої фази й атоми, що адсорбуються поверхнею, одразу зазнавали хімсорбції, була би практично неможливою ефективна поверхнева дифузія, а відтак атоми під час формування плівки на підкладці вбудовувалися б у випадкові місця, а не ті, які відповідають мінімуму енергії системи і максимуму її структурної досконалості.

Сприятливі умови для участі у нарощуванні плівки на поверхні підкладки під час МПЕ створюються для атомів, які характеризуються високими значеннями коефіцієнтів термічної акомодатії α_s і прилипания α_p .

Як зазначалося в *n.1.2.2.1a*, у реальних технологічних процесах під час осадження матеріалу плівки з газової фази пара, яка потрапляє на підкладку, практично миттєво приходить у термодинамічну рівновагу з нею, тобто коефіцієнт термічної акомодатії практично завжди дорівнює одиниці. Коефіцієнт прилипания α_p , який враховує особливості хімічної взаємодії пучка і підкладки, здебільшого менший за одиницю. Він може бути дуже малим за малої енергії адсорбції атомів (у такому разі є невеликим вигравш в енергії системи за рахунок переходу атому адсорбату з вільного у зв'язаний стан) або за високої температури підкладки (у цьому разі є високою ймовірність подолання потенціального бар'єра десорбції і випаровування адсорбованого атома з поверхні). Зазначимо, що коефіцієнт прилипания α_p може бути близьким до нуля навіть за одиничного коефіцієнта акомодатії α_s , оскільки, якщо конденсація відсутня, тобто не відбувається формування стійкого хімічного зв'язку, усі атоми врешті-решт будуть випаровуватися з підкладки. Але якщо $\alpha_s < 1$, то вже за визначенням α_p не може дорівнювати одиниці.

Крім зазначених вище чинників, на величину коефіцієнта прилипания атомів адсорбату до підкладки може впливати і його локальне оточення на поверхні підкладки, тобто її орієнтація і ступінь покриття. Цей вплив, вочевидь, є незначним на етапі фізсорбції, оскільки за зв'язок між атомами, що потрапляють на поверхню росту з газової фази, і тими, які її формують, відповідає у такому разі поляризація атомів, яка передовсім визначається поляризаційною здатністю елементів, що взаємодіють. За хімсорбції, навпаки,

коефіцієнт прилипання може істотно залежати від кристалографічної орієнтації, а також від природи і просторового розподілу атомів, уже адсорбованих на поверхні підкладки. Це пов'язано з тим, що зазначені чинники можуть істотно впливати на наявність і кількість обірваних хімічних зв'язків, що безпосередньо впливає на ймовірність електронного обміну між учасниками взаємодії і формування між ними стійкого хімічного зв'язку.

Крім адсорбції атомів і молекул нарощуваної речовини, епітаксійний ріст напівпровідників і напівпровідникових сполук методом МПЕ охоплює цілу низку інших послідовних подій, найважливішими з яких є міграція поверхнею атомів і молекул і дисоціація складних адсорбованих частинок; прилипання атомів нарощуваної речовини й утворення зародків для росту плівки; десорбція атомів з поверхні підкладки. Схематично процеси, що відбуваються на поверхні підкладки у ході МПЕ, показані на рис. 1.16.

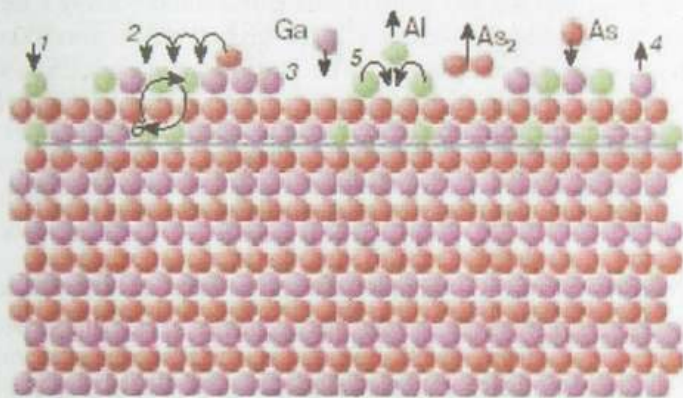


Рис. 1.16. Схематичне зображення поверхневих процесів, що відбуваються під час вирощування тонкої плівки методом МПЕ на прикладі нарощування твердого розчину $AlGaAs$ на підкладку $GaAs$: 1 — адсорбція; 2 — поверхнева дифузія; 3 — вбудовування у ґратку; 4 — десорбція; 5 — поверхнева агрегація (утворення зародків); 6 — взаємодифузія. Горизонтальна лінія — межа розділу плівки і підкладки. Кульками і стрілками умовно показано атоми і напрямки їхніх переміщень

У МПЕ речовини, які вступають в реакцію, і продукти реакції мають кожен свою температуру. Тому ріст плівок при МПЕ визначається переважно кінетикою взаємодії пучків з поверхнею кристала на відміну, наприклад, від рідиннофазної епітаксії (РФЕ), про яку йтиметься нижче, що відбувається за умов, близьких до рівноважних. І хоча зрозуміло, що при МПЕ важко досягти рівноважного стану, кращі епітаксійні шари, отримані методом МПЕ, порівнянні за своїми електрофізичними властивостями з кращими шарами, одержаними майже рівноважним методом РФЕ. Причиною такого доброго набли-

ження до рівноважного стану є мала швидкість росту плівки під час МПЕ. Завдяки цьому атом, що конденсується на підкладку, має достатньо часу (як показують оцінки – приблизно до 1 с залежно від температури епітаксії) дифундувати поверхнею, перш ніж знайде енергетично найвигіднішу для переходу в зв'язаний стан позицію. У *GaAs*, наприклад, при 550 °C і за розумного значення енергії активації поверхневої дифузії в 1 еВ атом *Ga* за час дифузії по поверхні змінює близько $10^4 - 10^6$ місць, перш ніж вбудується у ґратку. Подібні оцінки ми вже наводили вище. Така кількість стрибків дає масу можливостей для вибору положення з найменшою вільною енергією. Експериментально було знайдено, що відстань x , на яку при 550 °C дифундує атом *Ga* на поверхні *GaAs*, становить величину близько $200 \cdot$ при рості за умов збагачення поверхні миш'яком і близько $1900 \cdot$ в умовах збагачення поверхні галієм.

Наведені оцінки показують, яку надзвичайно істотну роль відіграє поверхнева дифузія атомів під час формування епітаксійного шару в методі МПЕ. Поряд з тим, для створення методом МПЕ різних перехідних областей між шарами вирішальною є та обставина, що об'ємна дифузія є нехтовно малою.

Справді, зважаючи на те, що відстань x , на яку за час t дифундує атом, зв'язана з його коефіцієнтом дифузії D співвідношенням

$$x = \sqrt{Dt}, \quad (1.58)$$

а коефіцієнт дифузії при температурі T можна подати у вигляді

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/k_0 T), \quad (1.59)$$

де ΔE – енергія активації дифузії, і для оцінок скористатися експериментальними значення величин $D_0 = 10^7 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ і $\Delta E = 5,6 \text{ еВ}$ для самодифузії *Ga* в *GaAs*, то за температури 600 °C, наприклад, отримаємо значення глибини дифузії за 1 с лише $1,9 \cdot 10^{-5} \cdot$. Навіть якщо ріст продовжується 2,5 год, x становить всього $0,19 \cdot$. Це означає, що з дуже добрим наближенням у процесі МПЕ атоми залишаються у тому самому шарі, в який вони вбудувалися у ході росту, дифундуючи водночас у межах поверхневого шару на дуже великі (в атомарному розумінні) відстані.

Незважаючи на дуже високий ступінь контролю процесів росту епітаксійних шарів, навіть у найякісніших структурах, вирощених МПЕ, гетерограниці реальних гетероструктур все-таки не є ідеально плоскими – через неминучі флуктуації потоків речовин, що нарощуються, в окремих місцях границі ріст може йти з деяким випередженням, в інших, навпаки, із запізненням. Це призводить до структури гетерограниці у вигляді системи більш чи менш протяжних плоских східців вверх-вниз, що являє собою сукупність плоских ділянок, зміщених одна щодо одної по глибині на одну-дві міжатомні відстані a . Схематично такі східчасті гетерограниці показані на рис. 1.17 на прикладі гетероструктури типу квантової ями, сформованої шаром напівпровідника *B*, оточеного зверху і знизу шарами напівпровідника *A*.

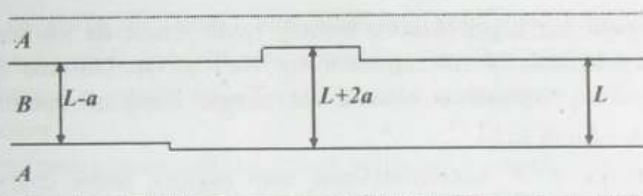


Рис. 1.17. Схематичне зображення східчастих гетерограниць у структурі типу квантової ями "напівпровідник B між шарами напівпровідника A"

Протяжність горизонтальних плоских сходинок структури статистично різна. Типові латеральні (тобто вздовж гетерограниці) розміри великих сходинок можуть становити сотні, тисячі і навіть більше міжатомних відстаней, тоді як розміри малих – всього декілька міжатомних відстаней. Нерівності границі істотно впливають на властивості квантово-розмірної структури, наприклад, на рухливість вільних носіїв заряду вздовж гетеромежі чи спектральне положення ліній поглинання і випромінювання структури. Тому для того, щоб отримати якісну гетероструктуру з тонкими провідними шарами, необхідно технологічно забезпечити якщо й не ідеально плоску гетерограницю, то хоча би таку, для якої латеральні розміри сходинок переважали б довжину вільного пробігу носіїв. Це буде доброю передумовою забезпечення їхньої високої рухливості.

1.4.4. Підкладки у методі МПЕ

Успішне вирощування структур за допомогою МПЕ залежить значною мірою від правильної підготовки підкладки. Ситуація тут відрізняється від РФЕ і ГФЕ, де безпосередньо перед ростом можна модифікувати поверхню підкладки за допомогою її незначного розчинення чи травлення. Ключовою проблемою підготовки підкладки є очищення її поверхні, передовсім від оксидів. Таке очищення необхідно здійснювати в спосіб, який би не спричиняв змін параметрів самої підкладки. Зокрема, це означає, що очищення бажано виконувати за можливо нижчих температур, оскільки нагрівання є одним із найдієвіших чинників змін параметрів матеріалів.

Підходи до очищення поверхні підкладок, природно, залежать від матеріалу підкладки. Так, для очищення кремнієвих підкладок використовують травлення поверхні пучком іонів аргону з енергією 1 кеВ з подальшим відпалом за високих температур (приблизно або вище за 1100 К) для рекристалізації поверхні і вивільнення захоплених поверхнею атомів аргону. Для отримання атомарно-чистих упорядкованих поверхонь використовують також їхнє імпульсне лазерне опромінення. Інший низькотемпературний метод очищення

пластин кремнію від поверхневого оксиду ґрунтується на хімічній взаємодії SiO_2 з молекулярним пучком кремнію за температур близько 850°C . Така взаємодія веде до отримання вільної від кисню поверхні кремнію згідно з реакцією: $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO} \uparrow$.

Для сполук $A^{III}B^V$ пасивувальний шар оксиду, який слугує захистом свіжотравленої підкладки від атмосферних забруднень перед епітаксійним ростом, може бути видалений так. Після того як система МПЕ вакуумована, екран охолоджений рідким азотом й ефузійні комірки виведені на потрібну температуру, підкладку $A^{III}B^V$ нагрівають. Для GaAs , наприклад, оксид з підкладки десорбується в інтервалі $580 - 600^\circ\text{C}$, для InP – приблизно при 520°C тощо. Після цього підкладка стає майже атомарно-чистою і придатною для епітаксійного росту.

Якщо під час росту зберігаються умови надвисокого вакууму і ріст відбувається на чистих поверхнях підкладок, для МПЕ кремнію необхідні температури $850 - 1100\text{ K}$, що істотно нижче від температур, необхідних для ГФЕ ($1250 - 1450\text{ K}$). Швидкість росту кремнієвих плівок за МПЕ стала в дуже широкому діапазоні температур росту.

1.4.5. МПЕ шарів кремнію та систем $A^{III}B^V$

Для розуміння механізмів росту плівок конкретних хімічних елементів і сполук при МПЕ і визначення найважливіших параметрів технологічного процесу необхідно знати, які вихідні компоненти росту і які закони дисоціації вищого оксиду. Наприклад, швидкість дисоціації епітаксійної плівки встановлює жорстку верхню межу температури росту за заданої інтенсивності осаджуваних пучків. Необхідність дисоціації тих чи інших компонентів росту на поверхні підкладки може в принципі встановлювати нижню температурну межу росту сполук стехіометричного складу. Розглянемо практичну реалізацію методу МПЕ на прикладі найпоширеніших у сучасній напівпровідниковій електроніці матеріалів – кремнію та арсеніду галію.

У процесі росту епітаксійних шарів кремнію методом МПЕ можна виділити два етапи. На першому етапі атом Si вдаряється в поверхню кремнію, прилипає до неї і термалізується. На другому етапі він дифундує поверхнею до місця вбудовування, яке може бути, наприклад, сходинкою. Коефіцієнт прилипання кремнію у широкому інтервалі температур близький до одиниці.

Істотний вплив на характер росту епітаксійних шарів кремнію має рівень вакууму в системі і стан поверхні. Як забруднення, що залишаються після очищення поверхні Si (передовсім вуглець), так і забруднення, що виникають під час росту плівки, можуть призводити до механізму тривимірного росту з

утворенням острівців. У такому разі необхідні вищі температури росту, щоб зменшити коефіцієнти прилипання неконтрольованих домішок, а також для відпаалу (зменшення концентрації) нерівноважних дефектів, що формуються в плівці, яка росте.

Процеси росту епітаксійних шарів хімічних сполук набагато складніші. Оскільки ріст плівок при МПЕ визначається переважно кінетикою взаємодії пучків з поверхнею кристала, то, розглядаючи цю взаємодію, важливо визначити всі компоненти, які беруть участь у ній. Розглянемо цю ситуацію на прикладі добре вивченого арсеніду галію.

Галій у термічному пучку для нарощування $GaAs$ завжди одноатомний. А потік миш'яку завжди молекулярний і складається з молекул або As_2 , або As_4 . У вигляді чотириатомних молекул випаровується елементарний миш'як, а димери As_2 утворюються під час випаровування відповідних сполук $A^{III}B^V$.

Дослідження взаємодії у системі $As_2 - Ga - GaAs$ показало, що коефіцієнт прилипання S_{As_2} молекули As_2 дорівнює одиниці у разі заселеності поверхні $GaAs$ атомами Ga в один моноатомний шар (детальніше про формування різних поверхонь кристалів $A^{III}B^V$ див. нижче в п. 2.3). Встановлено також, що коефіцієнт прилипання S_{As_2} лінійно зростає зі збільшенням швидкості адсорбції. Він досягає одиниці, коли потік атомів галію J_{Ga} зрівнюється з подвоєним потоком молекул миш'яку $J_{As_2} - J_{Ga} = J_{As_2}$. Коли подвоєний потік молекул миш'яку переважає потік атомів галію, тобто виконується нерівність $J_{Ga} < J_{As_2}$, росте епітаксійний шар стехіометричного $GaAs$, а надлишок As_2 десорбується. За високих температур підкладки, які перевищують 600 К, стають істотними й інші процеси на поверхні, зокрема дисоціація $GaAs$, яка призводить до підвищення заселеності поверхні галієм. Отже, заселеність поверхні галієм і миш'яком, яка формується у ході росту, визначається як температурою підкладки, так і відносними інтенсивностями потоків компонентів.

Процеси за участі потоку молекул As_4 , що падають на підкладку, набагато складніші. У разі взаємодії на поверхні $GaAs$ пучків Ga і As_4 коефіцієнт прилипання As_4 S_{As_4} сильно залежить від співвідношення інтенсивності пучків. З експерименту було встановлено, що якщо $J_{Ga} \ll J_{As_4}$, S_{As_4} пропорційний до J_{Ga} і визначається як $S_{As_4} = 4J_{Ga}/J_{As_4}$. За таких співвідношень потоків реагентів відбувається ріст стехіометричного $GaAs$. Коли потоки атомів Ga і молекул As_4 приблизно зрівнюються, S_{As_4} перестає змінюватися з ростом J_{Ga} , але ніколи не перевищує 0,5, на відміну від S_{As_2} , який за таких умов може досягати одиниці.

Реакції під час вирощування твердих розчинів $A^{III}B^V$ із заміщенням елементів III групи ідентичні до реакцій, що спостерігаються під час росту бінарних сполук. Єдина проблема полягає у визначенні тих кінетичних чинників, які можуть впливати на відношення між концентраціями елементів III групи. За порівняно низьких температур, менших за близько 650 К, коефіцієнти прилипання елементів III групи приблизно дорівнюють одиниці і склад твердого розчину визначається просто співвідношенням потоків. За підвищених температур епітаксії, які часто доводиться використовувати для отримання необхідних електричних чи оптичних властивостей шарів і структур, з'являються ефекти, які ускладнюють ситуацію. Одним із них є термічна стабільність твердого розчину. На практиці вона лімітується менш стабільною сполукою із двох бінарних компонент, що утворюють розчин – саме ця менш стабільна компонента переважно втрачає елемент V групи. Тому потік елемента V групи, необхідний для забезпечення стабільного по ньому росту за високої температури, теж визначається менш стабільною бінарною сполукою, наприклад, сполукою $InAs$ у разі твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$.

Інша проблема вирощування епітаксійних шарів твердих розчинів пов'язана з поверхневою сегрегацією атомів по підгратці елементів III групи. Спрощено вона зводиться до збагачення поверхні одним із компонентів порівняно з об'ємною концентрацією цього компонента в умовно розглядуваній бінарній сполуці, що складається з атомів двох металів, які заміщають один одного. Рушійні сили цього процесу зумовлені відмінностями у силі зв'язку і розмірах атомів. Існує ще один високотемпературний ефект, пов'язаний з відмінностями тисків парів елементів III групи над поверхнею твердих розчинів. Відмінності в тисках призводять до різниці у швидкостях втрат і, відповідно, до відмінності складу твердого розчину, що росте, від відношення інтенсивностей потоків, що падають.

У системах твердих розчинів $A^{III}B^V$ із заміщенням елементів V групи практично не спостерігалось прямої відповідності між швидкістю вбудовування компонентів V групи і відносною інтенсивністю бінарних компонентів чи рівноважним тиском пари димерів V групи над твердим розчином за температури росту. Тому вирішальну роль у керуванні складом таких шарів відіграють кінетичні чинники.

Кінетичні процеси на поверхні $GaAs$ можна дослідити, наприклад, визначаючи час життя τ_a атомів на поверхні. Такі дослідження були виконані для атомів Ga на поверхнях (111) $GaAs$. Вони показали, що за високих температур десорбція атомів Ga є помітною. У температурному діапазоні 860–960 К час їхнього життя τ_a підпорядковується співвідношенню (1.15):

$\tau_a = \tau_o \exp(\Delta G_{des} / k_o T)$, де $\tau_o \approx 10^{-14}$ с, а $\Delta G_{des} \approx 2,5$ еВ. У разі зменшення температури нижче за 750 К десорбція атомів *Ga* припиняється і коефіцієнт прилипання дорівнює одиниці. Коефіцієнт прилипання миш'яку у вигляді As_2 ефективно дорівнював нулю, доки не з'являлася надлишкова заселеність поверхні галієм, яка створювалась або за рахунок пучка *Ga*, або нагріванням підкладки вище за 775 К, коли спостерігалася термічна дисоціація з десорбцією миш'яку. Ці експерименти показали, що формування із пучків елементів шарів сполук $A^{III}B^V$ кінетично визначається адсорбцією елемента *V* групи, тоді як швидкість росту визначається тільки потоком елемента *III* групи.

Важливою для епітаксійного росту є також кристалографічна орієнтація поверхні підкладки. У структурі цинкової обманки, в яку кристалізуються сполуки і тверді розчини $A^{III}B^V$, кожна елементарна комірка в площині (110) містить по одному аніонному і катіонному атому. Отже, ці площини є електрично нейтральними. Крім того, вони є площинами спайності. Внаслідок цього поверхня з такою орієнтацією може бути легко і відтворено виготовлена сколюванням у надвисокому вакуумі. Попри те експериментальні дослідження дифракції повільних електронів показали, що реальне розташування атомів *Ga* і *As* на поверхні *GaAs* відрізняються від їхнього розташування в аналогічній кристалографічній площині в об'ємі. Причому зміни такого розташування ідентифікуються щонайменше у трьох приповерхневих моношарах.

Встановлене з експериментів з дифракції повільних електронів розташування атомів на поверхні (110) *GaAs*, отриманій сколюванням, вказує на наявність дегібридизації тетраедричних зв'язків sp^3 (детальніше про гібридизацію і дегібридизацію зв'язків дивись нижче, у *n.14.1*). Тривалентний атом *Ga* переходить до суто поверхневих зв'язків sp^2 , а атом п'ятої групи *As* проявляє тенденцію до утворення пірамідальної конфігурації $AsGa_3$ з характерними для чистих *p*-станів кутами між зв'язками, близькими до 90°. Подібна гібридизація зв'язків на поверхні ковалентних напівпровідників відзначається і в матеріалах зі структурою алмазу, в яку кристалізуються, зокрема, кремній і германій.

Зміна конфігурації зв'язків поверхневих атомів супроводжується перерозподілом заряду. Це можна продемонструвати на прикладі дуже простої моделі. На кожному sp^3 зв'язку між атомами *Ga* і *As* містяться 2 електрони. Якщо цей зв'язок розривається, то 3/4 заряду електрона на зв'язок концентрується на поверхневому атомі *III* групи *Ga* і 5/4 заряду електрона – на поверхневому атомі *V* групи *As*. У разі дегібридизації $sp^3 \rightarrow sp^2$ атома галію його 3/4 заряду електрона обірваного зв'язку переходить на атом миш'яку, внаслідок чого він отримує $5/4 + 3/4 = 2$ електрони на один обірваний зв'язок. Цей перехід заряду з атомів *Ga* на атоми *As* змінює електростатичний потенціал на основах цих атомів і, отже, спричиняє зміни енергій зв'язку атомів на поверхні.

У напрямку (111) кристали зі структурою цинкової обманки ідеально обмежуються полярними поверхнями типу (111) атомів *A* чи *B*. Ці поверхні не можуть бути отримані сколюванням й орієнтовані пластини повинні вирізатися зі зливка. Чисті поверхні готують іонним травленням з подальшим віддаленням у надвисокому вакуумі. Експериментальні дифракційні картини цих поверхонь у повільних електронах показують, що вони зазнають реконструкції типу $m \times n$. Реконструкція $m \times n$ означає, що два основні вектори трансляції на поверхні в m і в n разів відповідно більші за аналогічні вектори в об'ємі, тобто елементарна комірка поверхневого шару в $m \times n$ разів більша порівняно з еквівалентною елементарною коміркою шару, розташованого в об'ємі.

Серед високосиметричних поверхонь кристалів зі структурою цинкової обманки найбільша кількість реконструкцій, що визначаються умовами їхньої підготовки, існує на поверхні з орієнтацією (100). В експериментах з вирощування методом МПЕ шарів *GaAs*, наприклад, спостерігались послідовності різних поверхневих структур, які закономірно змінювали одна одну залежно від температури підкладки і відношення інтенсивностей пучків *GaAs*₂. Найпростішою причиною реконструкції поверхні щодо об'єму може бути спарювання на поверхні обірваних хімічних зв'язків атомів, або, іншими словами, утворення димерів.

Важливу роль у рості епітаксійних шарів відіграє наявність сходинки на поверхні. Їхній вплив можна простежити, досліджуючи мінімальні температури епітаксії на віцинальних, слабо розорієнтованих поверхнях (детальніше про віцинальні поверхні дивись нижче, в п. 2.3). Експериментально було встановлено, що на термічно відпалених чистих підкладках (111) *Si* мінімальна температура епітаксії (тобто температура підкладки, за якої на ній ще формується монокристалічна плівка) становить приблизно 870 К. У разі використання віцинальної поверхні (111) *Si* з відхиленням до 4° від осі [111] у бік найближчої площини (110) температура епітаксії, як виявилось, може бути знижена аж до 410 К. Такі зміни можна зрозуміти, якщо розглянути механізм росту епітаксійного шару за рахунок руху сходинки.

Поверхня (111) *Si* може визначатися двома типами моноатомних шарів: один має три, а інший – один обірваний хімічний зв'язок на атом поверхні. Зрозуміло, що останній тип поверхні є енергетично вигіднішою, стійкою конфігурацією. Внаслідок зазначених відмінностей формування моноатомних шарів у напрямку [111] на алмазоподібних поверхнях (111) існують двошарові, висотою від шару до шару з одним обірваним хімічним зв'язком, сходинки. Їхня орієнтація відповідає площині (112), а розділені вони терасами (111). На терасах (111) додатковий атом, який потрапляє на поверхню з термічного пучка, може утворювати лише один хімічний зв'язок з підкладкою через обірваний зв'язок поверхневого атома. Водночас на сходинках (112) він може утворити

одразу два зв'язки, що енергетично значно вигідніше. Це робить рух сходинок визначальним механізмом росту.

У разі зниження температури підкладки поверхнева дифузія сповільнюється і додатковим атомам необхідно більше часу, щоб дістатися сходинки. Внаслідок цього концентрація додаткових атомів на поверхні зростає, й істотним стає механізм утворення двовимірних зародків. Доти, доки додаткові атоми та острівці, що зароджуються, встигають займати енергетично найвигідніші положення, повинен спостерігатися епітаксійний ріст, тобто рости монокристалічна строго орієнтована епітаксійна плівка. Тому за низьких температур епітаксії завжди існує ймовірність того, що додаткові атоми вбудуються на терасі (111) не у правильній кристалографічній орієнтації, а у позиціях двійникування. Якщо це відбудеться, кристалічна структура буде спотворена, що спричинить формування недосконалого шару. Якщо нові атоми надійдуть раніше, ніж відбулося необхідне впорядкування атомів, що вже надійшли, не повністю впорядкований шар зарощується і наступний шар, нарощений на ньому, буде також недосконалим. Очевидно, саме така ситуація виникає за температур, нижчих від T_{en} . Отже, є підстави вважати, що за умов надвисокого вакууму існують два стабільні режими росту при МПЕ кремнію. За температур, вищих від T_{en} , відзначається монокристалічний ріст завдяки руху сходинок. За температур, нижчих від T_{en} , у конкуренцію з цим механізмом вступає двовимірне зародкоутворення, яке спричиняє втрату дальнього порядку в плівці. На віцинальних поверхнях (111) концентрація сходинок більша. Саме тому додаткові атоми дістаються легше до цих сходинок росту у віцинальних поверхнях (111), ніж у строго орієнтованих кристалографічних поверхнях (111), а отже, епітаксія на перших можлива за нижчих температур, ніж на останніх.

Під час вирощування епітаксійних шарів на поверхні (100) *Si* температура епітаксійного росту нижча, ніж для росту на поверхні (111). Пояснення цього експериментального факту може зводитися до того, що для поверхні (100) додатковий атом може з однаковим успіхом утворювати хімічні зв'язки, буде він вбудовуватися у якийсь вузол на терасі (100) чи у сходинку на поверхні. Причиною такої поведінки є те, що для поверхні (100) кожен моношар дає два обірвані зв'язки на один атом поверхні, а тому вигреш в енергії під час вбудовування атома в будь-який вузол на терасі чи на сходинці є однаковим.

1.4.6. Легування і контроль параметрів плівок у методі МПЕ

Важливе значення має проблема цілеспрямованого легування плівок під час МПЕ. Спочатку спрощено вважалося, що будь-які домішкові атоми, що

потрапляють на поверхню плівки, яка вирощується у режимі МПЕ, одразу вбудовуються в ґратку. Проте доволі швидко з'ясувалося, що це не так. В процесі МПЕ успішно можуть бути використані лише ті легувальні матеріали, які реально мають коефіцієнт прилипання, близький до одиниці. Так, наприклад, для *GaAs* виявлено чотири акцепторні домішки, найпридатніші для використання в МПЕ: *Be*, *Mg*, *Ge*, *Zn*. Найзручнішою донорною домішкою є *Sn*.

Крім того, з'ясувалося, що електрична активність домішок, які вбудовуються, залежить від умов росту. У *GaAs*, наприклад, що отримується методом МПЕ за температур росту близько 500 °С, концентрація дефектів настільки велика, що майже неможливо керувати електричними властивостями епітаксійних шарів за допомогою звичайного легування домішками. Зі збільшенням температури росту в діапазоні 500–600 °С концентрація нерівноважних дефектів зменшується (підкреслюємо – нерівноважних, тому що концентрація рівноважних дефектів із підвищенням температури збільшується за законом $N = N_0 \exp(-\Delta E / k_0 T)$, але у такому разі вона набагато менша за концентрацію нерівноважних дефектів). Це переважно зумовлено зменшенням у разі підвищення температури впливу помилок при рості кристалічної структури, які виникають внаслідок існування кінетичних бар'єрів реакції. Зменшення концентрації нерівноважних дефектів полегшує керування електрофізичними параметрами епітаксійних шарів за допомогою легування. Найважливішими проблемами, які виникають під час легування, є накопичення домішки на поверхні, десорбція, утворення ними сполук на поверхні та утворення комплексів.

Оскільки МПЕ плівок проходить у надвисокому вакуумі, його можна контролювати *in situ* (безпосередньо в умовах експерименту) за допомогою таких діагностичних методів, як дифракція відбитих швидких електронів, електронна оже-спектроскопія, мас-спектроскопія вторинних іонів, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія тощо, розмістивши в систему відповідну апаратуру разом з квадрупольним мас-аналізатором для контролю інтенсивності пучків й іонною гарматою для очищення поверхні. Ці можливості контролю й аналізу забезпечують МПЕ істотні переваги перед іншими технологічними методами. На ранніх етапах розвитку МПЕ основну роль для розуміння процесів росту відігравав аналіз поверхні під час нанесення плівки. У міру вдосконалення технології і в зв'язку з використанням сучасних систем МПЕ у виготовленні приладів істотними залишилися лише дифрактометр швидких електронів і давач іонів у камері росту. Мас-спектрометр залишається зручним засобом для вимірювання залишкового тиску водяної пари. Дифрактометр швидких електронів дає інформацію про чистоту підкладки й умови росту. Він

використовується упродовж перших п'яти хвилин кожного із циклів росту. Електронна гармата не повинна діяти протягом усього процесу нарощування, оскільки вона може створити надлишкову водяну пару й інші забруднення. Електронна оже-спектроскопія корисна під час вивчення поверхні з концентрацією домішок, що переважає 1 % від кількості поверхневих атомів.

На закінчення варто зазначити, що гнучкість технології МПЕ в поєднанні з багатокамерними, багатоцільовими системами МПЕ, що з'явилися останнім часом, зумовлює те, що вона є одним із найважливіших і найпрецизійніших технологічних методів створення квантово-розмірних структур і напівпровідникових приладів нового покоління.

Контрольні запитання і завдання

1. У чому суть технології МПЕ?
2. В чому суть явища ефузії і як воно реалізується у методі МПЕ?
3. Поясніть основні переваги використання ефузійної комірки Кнудсена для створення контрольованих атомних чи молекулярних пучків пари.
4. Охарактеризуйте МПЕ як метод нарощування тонких плівок у плані її основних переваг і технологічних чинників, які забезпечують ці переваги.
5. Опишіть, за допомогою яких чинників і в який спосіб досягається висока якість тонких епітаксійних шарів у методі МПЕ і що власне охоплює поняття цієї якості.
6. За рахунок чого в методі МПЕ досягається вирощування монокристалічних шарів високої чистоти та різних міжшарових границь?
7. Що таке фізична та хімічна адсорбція та яку роль вони відіграють у нарощуванні епітаксійних шарів методом МПЕ?
8. Поясніть, що таке коефіцієнт прилипання атомів адсорбату в технології МПЕ та як і чому його значення зв'язано зі станом поверхні підкладки на різних етапах адсорбції.
9. Поясніть роль поверхневої дифузії у нарощуванні епітаксійних шарів у методі МПЕ.
10. Яку роль і коли відіграє дисоціація у нарощуванні епітаксійних шарів методом МПЕ?
11. Що означає реконструкція $m \times n$ поверхневого шару і які чинники можуть спричинити таку реконструкцію?
12. У чому специфіка підготовки поверхонь підкладок до епітаксії за методом МПЕ?
13. Що таке сходячковий ріст тонкої плівки, коли і чому він виникає?
14. У чому специфіка легування епітаксійних шарів у методі МПЕ?
15. Як забезпечується контроль росту епітаксійного шару за методом МПЕ?

1.5. ГАЗОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ З МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК (МОС ГІДРИДНА ЕПІТАКСІЯ)

МОС гідридна епітаксія є одним з різновидів газофазної епітаксії. Її визначальною ознакою є використання в технологічному процесі вирощування тонких шарів металоорганічних сполук і гідридів як джерел елементів росту.

Гідриди – це сполуки різних елементів з воднем, а термін “металоорганіка” об’єднує широкий клас речовин, які містять зв’язки “метал–вуглець” (так звані металоорганічні сполуки) або зв’язки “метал–вуглець–кисень” (так звані алкоксиди). Для транспортування цих реагентів у зону росту плівки використовується газ-носіє, який повинен бути чистим і не вступати в реакцію з підкладкою і плівкою, що росте. Сьогодні у ролі такого носія в установках МОС гідридної епітаксії використовують переважно водень як найчистіший із газів, які дає змогу отримувати сучасна промисловість.

Метод МОС гідридної епітаксії бере свій початок з 1968 року, коли вперше було показано, що, розкладаючи газову суміш триметилгалію $Ga(CH_3)_3$ і гідриду миш’яку AsH_3 в атмосфері водню H_2 за температури 600–700 °С, можна вирощувати тонкі епітаксійні плівки $GaAs$ у відкритому реакторі проточного типу. Схематичне зображення такого реактора показано на рис. 1.18. Типові реактори, які використовують в сучасних установках МОС гідридної епітаксії, мають пристрій, який уможливорює приєднання до них декількох металоорганічних і гідридних джерел. Тому цим методом в єдиному ростовому циклі можуть бути вирощені не тільки окремі тонкі епітаксійні шари, а й різноманітні багатшарові структури.

Фізичний принцип МОС гідридної епітаксії полягає у такому. За допомогою водню, який продувається через реактор для росту тонких епітаксійних шарів, де розміщені підкладки, до останніх подаються чітко визначені кількості (потоки) металоорганічних і гідридних сполук необхідних елементів. Підкладка нагрівається до температури, за якої металоорганіка і гідриди розкладаються на складові, тобто відбувається піроліз. У зоні піролізу виділяються необхідні для росту епітаксійного шару елементи, які, взаємодіючи з підкладкою і між собою, спричиняють ріст плівки на поверхні підкладки.

Приклади металоорганіки, яка широко застосовується для МОС гідридної епітаксії елементарних напівпровідників, таких, як Si , Ge , сполук $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{IV}$ і їхніх твердих розчинів, наведено у табл. 1.1.

Металоорганічні сполуки, які становлять інтерес для вирощування напівпровідникових плівок, за кімнатної температури здебільшого є рідинами, хоча деякі з них перебувають у твердому стані. Ці речовини переважно мають високі тиски парів і легко можуть бути доставлені в зону реакції пропусканням газу-носія через рідину або над твердим тілом, які відіграють роль джерела

металоорганіки. Гідриди, які використовують для росту напівпровідникових плівок, за кімнатної температури є газами і переважно застосовуються як невеликі добавки до H_2 .

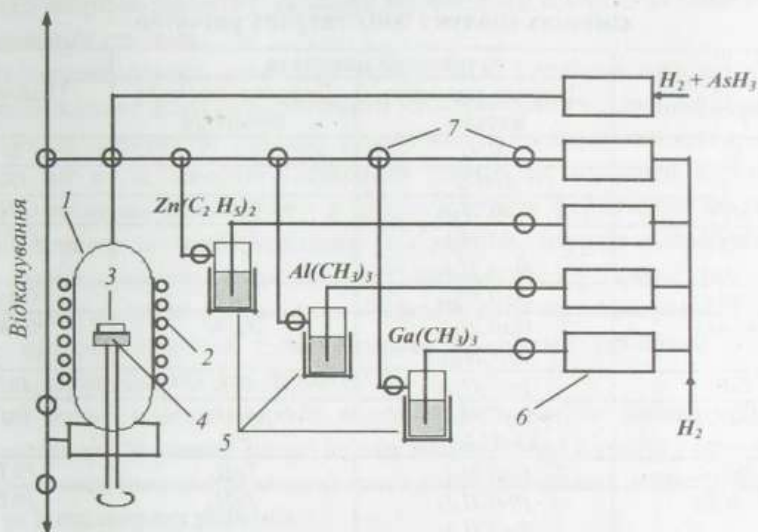


Рис. 1.18. Схематичне зображення вертикального реактора для МОС гідридної епітаксії за атмосферного тиску, що використовується для росту легованих епітаксійних шарів $Al_{1-x}Ga_xAs$: 1 – кварцовий реактор, 2 – високочастотний нагрів, 3 – підкладка, 4 – тримач, 5 – термостабілізовані комірки, 6 – давачі потоку, 7 – пневматичні клапани

Металоорганічні і гідридні компоненти змішуються в газовій фазі і піролізуються в потоці H_2 у відкритому реакторі за атмосферного або дещо зниженого (~ 70 мм рт. ст.) тиску. Температура піролізу, як правило, становить $600 - 800$ °С. Газові суміші переважно нагріваються потужним високочастотним нагрівачем – генератором. Генератор нагріває також графітовий тримач, на якому розміщено підкладки. Газова суміш поблизу поверхні підкладки нагрівається до високих температур, тоді як стінки реакційної камери залишаються порівняно холодними. Відповідно піроліз тут не проходить, тому плівка росте лише на нагрітих підкладках і не росте на холодних стінках реактора. Це запобігає забрудненню реактора і забезпечує малі втрати речовин, що реагують, на його поверхні.

Велика кількість металоорганічних сполук і гідридів створює реальну можливість вирощування за допомогою МОС гідридної епітаксії плівок різноманітних напівпровідникових матеріалів. Сьогодні цим методом одержуть вже усі принципово важливі напівпровідники – кремній, германій, сполуки $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ і тверді розчини на їхній основі.

Приклади металоорганічних сполук і гідридів, які використовуються для вирощування епітаксійних шарів елементарних напівпровідників, хімічних сполук і їхніх твердих розчинів

Вирощуваний напівпровідник	Вихідні матеріали		Підкладка
	Джерело елементів металів	Джерело елементів неметалів	
<i>Si</i>	<i>SiH₄</i>		<i>Si</i>
<i>Ge</i>	<i>GeH₄</i>		<i>Ge</i>
<i>CdTe</i>	<i>Cd(CH₃)₂</i>	<i>TeH₂</i>	<i>CdTe</i>
<i>CdHgTe</i>	<i>Cd(CH₃)₂</i> <i>Hg(CH₃)₂</i>	<i>TeH₂</i>	<i>CdTe</i>
<i>GaAs</i>	<i>Ga(CH₃)₃</i>	<i>AsH₃</i>	<i>GaAs</i>
<i>AlGaAs</i>	<i>Ga(CH₃)₃</i> <i>Al(CH₃)₃</i>	<i>AsH₃</i>	<i>GaAs</i>
<i>InP</i>	<i>In(C₂H₅)₃</i>	<i>PH₃</i>	<i>InP</i>
<i>InGaAsP</i>	<i>In(C₂H₅)₃</i> <i>Ga(C₂H₅)₃</i>	<i>AsH₃</i> <i>PH₃</i>	<i>InP</i>
<i>PbTe</i>	<i>Pb(CH₃)₄</i>	<i>TeH₂</i>	<i>PbTe</i>
<i>PbSnTe</i>	<i>Pb(CH₃)₄</i> <i>Sn(CH₃)₄</i>	<i>TeH₂</i>	<i>PbTe</i>

Змінюючи газову атмосферу в реакторі, у методі МОС гідридної епітаксії можна здійснювати ріст багатошарових епітаксійних структур, наприклад, таких важливих сьогодні, як надгратки. Час, необхідний для повної зміни складу газу в реакторі, визначається величиною газового потоку. Експериментально було встановлено, що навіть за великих потоків газу замінювати їх можна доволі швидко, отримуючи гетероструктури різного складу. Експериментальні дослідження стосовно надграток *GaAs*/*Al_{1-x}Ga_xAs*, наприклад, виконані з використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії, свідчать, що МОС гідридна епітаксія, особливо під час використання автоматизованих систем росту і зниженого тиску в реакторі, дає змогу отримувати надгратки високої структурної досконалості з товщиною шарів до 1,5 нм. Такий самий масштаб мають технологічні нерівності поверхні. Переходи між різними квантовими шарами надграток є атомарно різкими. Зрозуміло, що це кращі результати, але вони наочно ілюструють потенційні можливості методу.

1.5.1. МОС гідридна епітаксія і піроліз

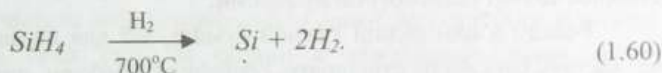
Першочергову роль у процесі МОС гідридної епітаксії тонких шарів напівпровідників відіграє піроліз складних молекул, тобто їхній розклад на складові під впливом нагрівання до високої, близько 600 – 800 °С, температури.

Реакція піролізу є обов'язковою для епітаксії з металоорганічних сполук і гідридів, оскільки для того, щоб деякий хімічний елемент міг вступити в реакцію з іншими елементами чи/ї підкладкою для формування епітаксійного шару, його потрібно спочатку звільнити від вихідних хімічних зв'язків з воднем чи вуглецевими групами.

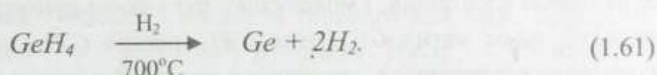
На перший погляд, реалізація методу МОС гідридної епітаксії є доволі простою. Для цього достатньо доставити металоорганіку і гідриди в зону росту, змусити їх за допомогою піролізу розпастися на складові елементи поблизу підкладки чи на її поверхні і створити умови для взаємодії вивільненого ростового матеріалу між собою і з підкладкою для формування на поверхні останньої тонкого епітаксійного шару. Але реально ситуація насправді є не настільки простою, оскільки процеси, які відбуваються у газовій фазі під час формування сумішей металоорганіки і гідридів, крім корисних реакцій піролізу, можуть супроводжуватися і паразитними хімічними реакціями утворення сполук, вкрай небажаних для епітаксії.

Розглянемо спочатку прості випадки, коли хімічні реакції процесу не ускладнюють нарощування тонкої плівки за допомогою піролізу і останній веде до росту епітаксійних шарів елементарних напівпровідників, напівпровідникових сполук та їхніх твердих розчинів.

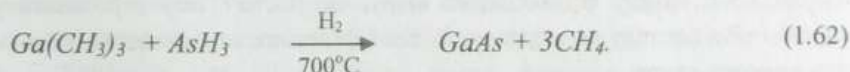
Тонку плівку кремнію можна виростити, використовуючи як вихідний матеріал, наприклад, силан – сполуку кремнію і водню SiH_4 . Реакція має такий вигляд:



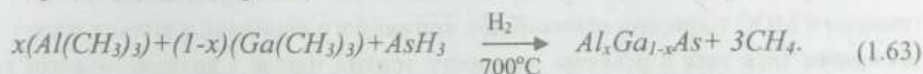
Аналогічний вигляд має реакція піролізу, за допомогою якої зі сполуки германію і водню GeH_4 можна виростити тонку плівку Ge :



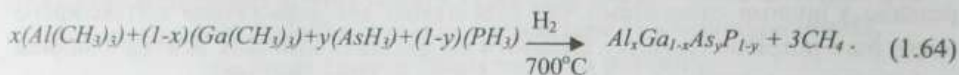
Реакція піролізу, яка приводить до нарощування плівки $GaAs$ з використанням триметилу галію і гідриду миш'яку, має такий вигляд:



Для вирощування потрібного твердого розчину $Al_xGa_{1-x}As$ може бути використаний такий процес:



Четверний твердий розчин, наприклад, $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ може бути отриманий так:



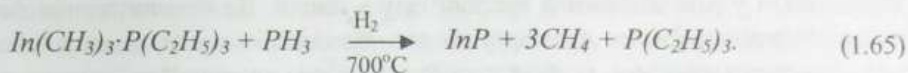
У наведених прикладах систем $A^{III}B^V$ склад епітаксійної плівки безпосередньо визначається відношенням у газовій фазі вихідних парціальних тисків триметилу галію, триметилу алюмінію та гідридів миш'яку і фосфору. Експерименти показують, що для того, щоб одержати гладкі шари високої якості, парціальні тиски гідридів елементів п'ятої групи повинні значно перевищувати парціальні тиски метилів чи етилів елементів третьої групи. Наприклад, у випадку $GaAs$ парціальний тиск арсину в реакції (1.62) повинен щонайменше у десять разів перевищувати тиск триметилу галію.

На жаль, такий простий зв'язок, як у реакціях (1.62)–(1.64), між складом газової фази і складом твердої плівки, яка росте при МОС гідридній епітаксії, простежується далеко не завжди. Яскравим прикладом цього може бути перехід від одного представника напівпровідників групи $A^{III}B^V$ – $GaAs$ до іншого – InP . Здавалось би, він зводиться до простої заміни триметилу галію $Ga(CH_3)_3$ на триметил індію $In(CH_3)_3$ і гідриду миш'яку AsH_3 на гідрид фосфору PH_3 . Однак виявляється, що хімічні властивості газової суміші, яка містить $In(CH_3)_3$ і PH_3 , є зовсім іншими, ніж хімічні властивості суміші, що містить $Ga(CH_3)_3$ і AsH_3 , що створює значні технологічні проблеми.

Реакції в однорідній газовій суміші, які для напівпровідникових сполук, що містять Ga і Al , не створюють серйозних проблем, для сполук, що містять In , повністю визначають процес росту. Під час вирощування InP ці реакції можуть призводити до утворення аддукту (аддукт – сплука між молекулою, що є акцептором електронів, і молекулою, що є їхнім донором) $InR_3 \cdot PH_3$ (R – алкіл, радикал, як-от метил CH_3 , етил C_2H_5 , пропіл C_3H_7 тощо), що є нестійким і спонтанно розпадається, утворюючи нелеткий полімер $(InRPH)_n$ і газоподібний алкан – метан CH_4 , етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 тощо. Полімер конденсується на підході до ростової зони реактора, спричиняючи зниження швидкості росту та однорідності складу епітаксійного шару, що росте. Тому вирощений у такий спосіб InP з погляду як морфології, так і фізичних властивостей, може мати не дуже високу якість.

Зменшення впливу паразитних реакцій, які відбуваються у газовій фазі, що використовується для росту індійвмісних напівпровідників $A^{III}B^V$ в технології МОС гідридній епітаксії або взагалі його ліквідації вдається досягти, знижуючи тиск газу в реакторі для росту тонких плівок і використовуючи як металоорганічне джерело індію не його триметил чи триетил, а аддукт, най-

придатнішим з яких вважається $In(CH_3)_3P(C_2H_5)_3$. Додавка PH_3 до цього аддукту веде до утворення InP згідно з реакцією:



1.5.2. Кристалізація в процесі МОС гідридної епітаксії

У процесі МОС гідридної епітаксії кристалізація здійснюється під час пропускання однорідної газової суміші реагентів з газами-носіями над нагрітою підкладкою у реакторі з холодними стінками. Визначальними для епітаксії є характер протікання газу через реактор, а також термодинаміка і кінетика хімічних реакцій.

Для того, щоб епітаксійний процес був контрольованим, газовий потік у реакторі повинен бути передовсім ламінарним, тобто газ повинен текти шарами, не перемішуючись. Параметром, за яким оцінюється режим протікання газу чи рідини через реактор, є число Рейнольдса Re – безрозмірна характеристика, яка визначається так:

$$Re = lv\rho/\mu, \quad (1.66)$$

де l – характеристичний розмір, який для реактора у вигляді труби відповідає її діаметру D ; v – швидкість протікання газу; ρ – його густина; μ – в'язкість, яка визначає здатність газу чинити опір переміщенню однієї його частини відносно іншої. Вважається, що течія газу чи рідини є ламінарною, якщо число Рейнольдса для неї є меншим від деякого критичного значення Re_{cr} , величина якого залежить від конкретної форми каналу, вздовж якого формується течія. Наприклад, для потоку в круглій трубі $Re_{cr} \approx 2300$. Якщо у співвідношення (1.66) підставити значення густини і в'язкості типового для МОС гідридної епітаксії газу-носія водню – $\rho \approx 0,07 \text{ г/см}^3$, $\mu \approx 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, – то неважко побачити, що значення числа Рейнольдса буде меншим від критичної величини діаметрів реактора близько кількох сантиметрів і швидкостей потоку близько одиниць – десятка сантиметрів за секунду, що відповідає реальним ситуаціям.

Внаслідок в'язкості рух газу каналом поблизу його стінок гальмується. Тому в технологічному реакторі для МОС гідридної епітаксії поблизу стінок реактора і підкладок для епітаксійного росту формується приграничний стаціонарний шар зі зменшеною швидкістю руху газу – так званий квазінерухомий прошарок. Товщина цього прошарку у визначається як

$$y = \sqrt{x D_r / Re}, \quad (1.67)$$

де x – відстань, на яку поширився газовий потік вздовж осі реактора.

Із співвідношення (1.67) бачимо, що товщина квазінерухомого прошарку збільшується в міру того, як газовий потік заглиблюється в реактор. Вона також збільшується у разі зменшення густини газу в потоці. Це означає, що на формування квазінерухомого прошарку можна цілеспрямовано впливати, змінюючи тиск газу в реакторі, який за постійного об'єму пропорційний до густини газу за заданої температури. Товщина квазінерухомого прошарку залежить також від швидкості продування газу – чим ця швидкість більша, тим товщина прошарку менша.

Формування квазінерухомого прошарку газу, що тече вздовж циліндричної труби, схематично показано на рис. 1.19. Він виникає поблизу стінок труби (а в технологічному реакторі для епітаксії – також біля підкладок на тримачі). В міру заглиблення в трубу товщина квазінерухомого прошарку газу збільшується аж до повного його змикання. Однак щоб таке змикання відбулося, труба, якою тече газ, повинна мати досить велику довжину.



Рис. 1.19. Схематичний переріз розподілу швидкості руху газового потоку як функції поперечної координати у за різних фіксованих значень повздовжньої координати x та утворення приграничних квазінерухомих прошарків у циліндричному реакторі

Квазінерухомий приграничний до підкладок прошарок відіграє надзвичайно важливу роль у МОС гідридній епітаксії. Через нього вихідні реагенти переносяться з газового потоку до поверхні підкладки, а продукти реакції дифундують у зворотному напрямку і виносяться з реактора потоком газу. Потоки реагентів, спрямовані до поверхні підкладки і від неї, пов'язані складною залежністю з температурою, тиском у системі, концентрацією реагентів і товщиною приграничного прошарку. У першому наближенні їх можна оцінити на підставі першого закону Фіка:

$$J = D \frac{dN}{dy} = D \frac{N_g - N_s}{y}, \quad (1.68)$$

де N_g і N_s – концентрація реагентів у газовому потоці і поблизу поверхні підкладки відповідно; D – коефіцієнт дифузії реагенту в газовій фазі, який залежить від тиску і температури; y – товщина приграничного прошарку; J – потік

реагентів, який характеризує кількість молекул чи атомів, які проходять через одиницю площі за одиницю часу. Як бачимо, для забезпечення однорідності товщини епітаксійних плівок, що будуть формуватися на підкладках, розміщених у різних місцях вздовж осі реактора, яка буде безпосередньо залежати від величин поперечних потоків реагентів через приграничний шар, необхідно домагатися узгодження розподілу товщини приграничного прошарку зі зміною температури і концентрації реагентів у реакторі.

Схематично процес МОС гідридної епітаксії на прикладі вирощування тонких плівок $GaAs$ показано на рис. 1.20. У центральній частині реактора і поблизу тримачів з підкладками умови для протікання газу різні. По центру газ протікає вільно, а поблизу підкладок потік гальмується, що і спричиняє виникнення поблизу поверхні підкладки згадуваного квазінерухомого дифузійного приграничного прошарку.

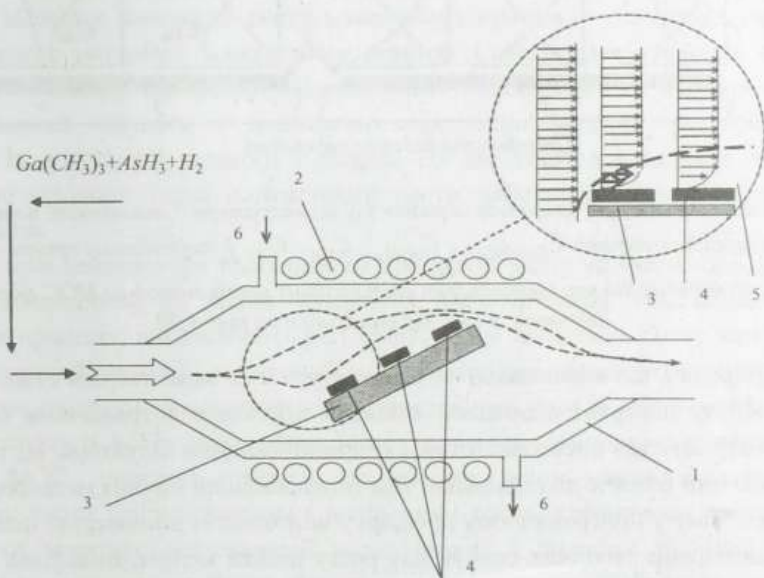


Рис. 1.20. Схематичне зображення горизонтального реактора з холодними стінками для МОС гідридної епітаксії: 1 – кварцова трубка; 2 – котушка високочастотного генератора; 3 – тримач, що нагрівається; 4 – підкладки; 5 – дифузійний приграничний шар; 6 – водяне охолодження

У приграничному шарі не тільки швидкість газу відрізняється від її значення у газовому потоці, що надходить у реактор. Тут формується й істотний радіальний розподіл температури, який зумовлює такий самий істотний

розподіл вихідних реагентів, у цьому разі триметилу галію і гідриду миш'яку, а також продуктів їхнього піrolізу, необхідних для формування епітаксійної плівки – галію і миш'яку. Сукупна картина процесів у квазінерухомому прошарку – розподіл по нормалі до поверхні підкладки температури, швидкості газового потоку, концентрації вихідних матеріалів та продуктів їхнього піrolізу – показана схематично на рис. 1.21.

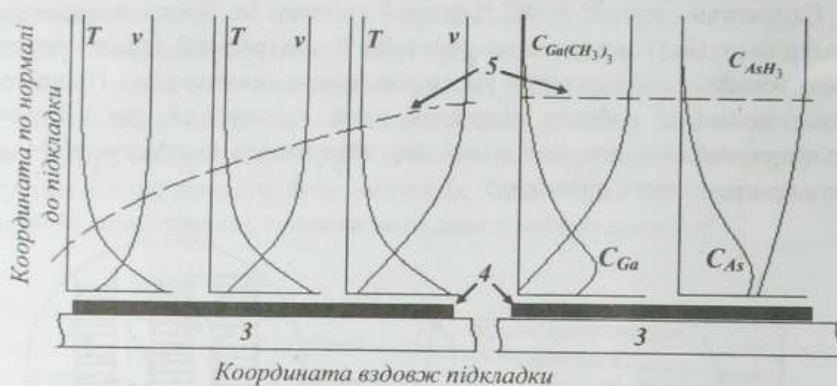


Рис. 1.21. Схематичне зображення розподілу температури T , швидкості потоку v і концентрації реагентів $C_{Ga(CH_3)_3}$, C_{AsH_3} , C_{Ga} , C_{As} у дифузійному приграничному шарі, що виникає під час вирощування епітаксійних шарів методом МОС гідридної епітаксії. 3 і 4 – те саме, що й на рис. 1.20

Природно, що максимальною температура є на межі твердої і газової фази – поблизу поверхні підкладки, оскільки підкладки з тримачами безпосередньо нагріваються високочастотним випромінюванням індуктора. Це спричиняє те, що чим ближче до підкладки, тим інтенсивніший піrolіз металоорганіки і гідриду. Тому у приграничному прошарку чим ближче до поверхні підкладки, тим концентрація вихідних сполук для росту плівки менша. Внаслідок того ж таки піrolізу концентрація кінцевих його продуктів – атомів галію і миш'яку в газовій фазі у напрямку до поверхні підкладки зростає. На поверхні підкладки ці атоми зв'язуються в епітаксійний шар, тому безпосередньо біля самої поверхні концентрація галію і миш'яку в газовій фазі зменшується.

Поповнення концентрації реагентів на поверхні підкладки – як вихідних, які несуть з собою атоми, необхідні для росту епітаксійного шару, так власне і самих цих атомів, продуктів піrolізу – відбувається за рахунок дифузії через квазінерухохий прошарок. Дифузія реагентів через приграничний прошарок є найповільнішим процесом у послідовності подій, пов'язаних з МОС гідридною

епітаксією. Тому часто саме вона визначає швидкість росту епітаксійної плівки в цьому процесі.

Аналіз показує, що основними чинниками, які визначають швидкість росту плівок в методі МОС гідридної епітаксії, є швидкість газового потоку в реакторі, парціальний тиск реагентів у газовому потоці і температура підкладки.

Збільшення швидкості газового потоку в реакторі прискорює ріст епітаксійного шару. Це відбувається з двох основних причин. По-перше, підвищення швидкості газового потоку збільшує кількість "будівельного матеріалу" для росту плівок, який проходить через реактор за одиницю часу. По-друге, вказане підвищення швидкості зменшує товщину квазінерухомого приповерхневого прошарку газу (див. формули (1.66) і (1.67)) і тим самим збільшує складову швидкості росту, зумовлену дифузією через цей прошарок.

Підвищення парціального тиску реагентів у газовому потоці також завжди збільшує швидкість росту з тих самих причин – збільшення кількості будівельного матеріалу у ростовому реакторі і зменшення товщини квазінерухомого газового прошарку. Парціальними тисками різних газових компонентів можна керувати за допомогою електронної системи, яка контролює швидкість потоку від кожного з джерел. Це дає змогу з винятково високою точністю керувати усіма параметрами росту, забезпечуючи відтворюваність результатів.

Вплив температури підкладки на швидкість росту епітаксійного шару не такий однозначний, як вплив попередніх двох чинників. Все залежить від природи процесів, що лімітують ріст шару. Якщо швидкість росту лімітується поверхневою кінетикою, то вона збільшується у разі підвищення температури підкладки, оскільки зростання температури пришвидшує всі кінетичні процеси. Якщо швидкість росту епітаксійного шару визначає термодинаміка процесу, то у разі МОС гідридної епітаксії, де процеси росту мають екзотермічний характер, тобто супроводжуються виділенням тепла, підвищення температури підкладки зменшує рівноважний вихід реакції і зменшує в такий спосіб швидкість росту шару. Якщо ріст епітаксійного шару лімітується дифузією реагентів через квазінерухомий приграничний газовий прошарок, то температура підкладки мало впливає на швидкість росту шару.

Важливою ознакою МОС гідридної епітаксії є те, що за цієї технології вирощування епітаксійних шарів здійснюється в істотно нерівноважних умовах. Нерівноважні умови створюються спеціально, коли газова фаза, яка подається в реактор для росту плівки, забезпечує концентрацію реагентів, наприклад, Ga і As , більшу за рівноважну для системи "газова фаза – тверда фаза" (тобто епітаксійна плівка) за температури росту. Змінюючи величину цього відхилення від рівноважного значення, можна регулювати швидкість росту плівок.

1.5.3. Технологія МОС гідридної епітаксії і робочий тиск газових компонентів

Першочерговою вимогою до епітаксійних шарів, які вирощуються для створення приладних структур, є строга визначеність їхньої товщини. Звідси випливає, що перехідні границі підкладка – шар чи шар – шар повинні бути різкими, а товщина перехідного шару, в якому відбувається зміна складу структури чи концентрації легувальної домішки, повинна бути якомога меншою, щонайменше не перевищувати 10 нм.

Розпливання як профілю легування, так і профілю складу структури на гетерограниці першочергово може виникати як результат дифузії легувальних домішок чи власних компонентів епітаксійних шарів у твердій фазі. Стосовно ж технології МОС гідридної епітаксії найчастіше причина таких ефектів полягає в тому, що для заміни газової суміші в ростовому реакторі необхідний певний час. Інакше кажучи, формування різкого профілю гетерограниці за МОС гідридної епітаксії вимагає різкої заміни у ростовому реакторі газової суміші одна на іншу.

Є дві принципово різні можливості зазначеної різкої заміни газової суміші у реакторі для росту плівки. Перша полягає в тому, щоб на час встановлення потоку нової газової суміші, необхідної для нарощування наступного шару, повністю зупинити ріст плівки. Таке рішення можливе, але технологічно не виправдане.

Інший підхід до реалізації різкої зміни газової суміші в реакторі полягає у збільшенні швидкості потоку газу крізь реактор – чим більша швидкість потоку, тим менше часу газ затримується в реакторі, що і дає змогу швидше замінювати газову суміш у ньому. Однак підвищення швидкості газового потоку може породити і негативний ефект – за великої швидкості в ростову камеру буде заноситися велика маса холодного газу. Це призводитиме до надмірного і нерівномірного охолодження підкладки, а відтак до погіршення однорідності товщини й інших важливих характеристик нарощуваних епітаксійних шарів. Тому підвищувати швидкість газового потоку бажано так, щоб не збільшувати при цьому масу газу, яка переноситься крізь реактор за одиницю часу. Цього можна досягти, знижуючи тиск газової суміші в реакторі. На перший погляд це може видаватися протиприродним, але насправді таке поєднання швидкості газового потоку і тиску газу в реакторі є цілком реальним, оскільки тиск газу визначається інтенсивністю хаотичного, а не спрямованого руху молекул і атомів. Тому в сучасних установках МОС гідридної епітаксії епітаксійні шари і структури вирощують за зниженого тиску газу в реакторі. Це дає змогу збільшувати швидкість руху газів, не змінюючи величини потоку маси. Як результат, вдається досягти підвищення однорідності товщини епітаксійних

шарів, що ростуть, особливо коли формування епітаксійного шару визначається дифузією атомів крізь квазінерухомий приграничний прошарок, як, наприклад, для всіх без винятку напівпровідникових матеріалів групи $A^{III}B^V$.

Ще однією позитивною рисою використання технології зниженого тиску газової суміші в ростовому реакторі за МОС гідридної епітаксії, як уже згадувалося, є те, що таке зниження тиску зменшує можливості для проходження у газовій суміші паразитних реакцій. Це підвищує як однорідність нарощуваних епітаксійних шарів, так і ступінь різкості профілів зміни концентрації легувальних домішок на межі шару і підкладки чи різних шарів між собою.

1.5.4. Легування у процесі МОС гідридної епітаксії

Легування епітаксійного шару, що росте за МОС гідридної епітаксії, здійснюють, вводючи у газовий потік відповідний реагент. Для легування, наприклад, систем $A^{III}B^V$ домішками p -типу зазвичай використовують металоорганіку, таку, як диетил цинку $Zn(C_2H_5)_2$ для легування цинком чи диметил кадмію $Cd(CH_3)_2$ для легування кадмієм. Як домішки n -типу використовують гідриди – SiH_4 для легування кремнієм, H_2Se для легування селеном тощо. Вважається, що легувальні реагенти дифундують через квазінерухомий приграничний прошарок так само, як основні реагенти, що забезпечують ріст епітаксійного шару. Вбудовування домішок у кристалічну ґратку визначається або поверхневими реакціями, наприклад, їхньою адсорбцією і десорбцією, або термохімічними реакціями легувальних елементів.

Розглянемо детальніше, як приграничний прошарок визначає кінетику входження в епітаксійний шар легувальних домішок. Нехай для легування епітаксійного шару елементом g використовується деякий реагент G . Тоді легування можна розглядати як низку таких послідовних процесів:

- Реагент G , який використовується для легування, вводиться в реактор з деякою концентрацією x_G у газовій суміші.
- Потрапивши в реактор у складі газового потоку, реагент G починає дифундувати через квазінерухомий приграничний прошарок у напрямку поверхні підкладки.
- На поверхні твердої фази або безпосередньо поблизу неї відбувається піроліз реагенту G і формування газового середовища, яке містить легувальний елемент g .
- У приповерхневій області відповідно до закону Генрі встановлюється рівновага між елементом g , що міститься у газовій суміші, яка перебуває в контакті з поверхнею, і домішкою у твердій фазі.

• Надлишок елемента g , який перевищує його рівноважну концентрацію, дифундує у напрямку від поверхні підкладки до газового потоку, де вливається у загальну циркуляцію газу поза межами реактора.

Перебіг реального процесу легування в умовах МОС гідридної епітаксії проаналізуємо на прикладах граничних ситуацій, критеріями яких виберемо швидкість розпаду реагенту G (відношення кількості молекул, які зазнали піролізу у приграничному прошарку, до кількості молекул, які потрапили у нього) і коефіцієнт входження елемента g у тверду фазу (відношення кількості атомів, які впровадилися у тверду фазу, до кількості атомів, які з'явилися біля поверхні у приграничному прошарку внаслідок піролізу реагенту G). Кожна із цих характеристик може бути або великою (прямувати до одиниці), або малою (прямувати до нуля).

Першою розглянемо ситуацію (назвемо її випадком A), яка реалізується тоді, коли швидкість розпаду реагенту G велика, а в тверду фазу входить тільки незначна частка елемента g , що утворився. У такому разі концентрація елемента g , яка формується поблизу поверхні твердої фази у результаті піролізу, лімітується тільки швидкістю дифузії реагенту G через приграничний прошарок і основна його частина дифундує у газову фазу в напрямку від поверхні. У цьому разі рівень легування епітаксійного шару не залежить від швидкості його росту, оскільки легувальної домішки достатньо, щоб підтримувати рівновагу між твердою і газоподібною фазами. Водночас він зменшується з підвищенням температури, оскільки рівновага між елементом g і поверхнею зміщується у бік збагачення елементом газової фази (з підвищенням температури тиск насиченої пари збільшується). У реальних системах такий характер мають процеси, що відбуваються, наприклад, під час легування кремнію фосфором чи арсеніду галію цинком. Схематично розподіл компонентів у газовій фазі, що відповідає цьому випадку, показано на рис. 1.22.

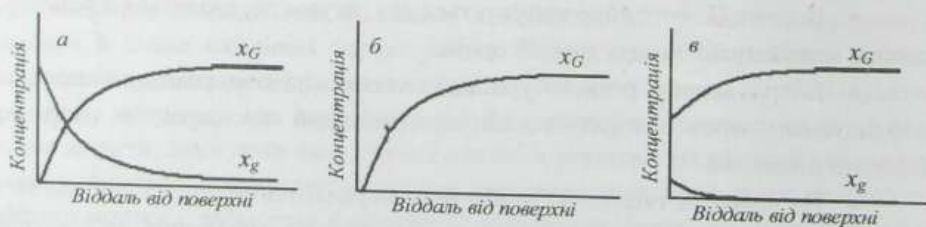


Рис. 1.22. Розподіл концентрації компонентів у газовому середовищі поблизу поверхні кристалізації за різних значень швидкості розпаду реагенту G і коефіцієнта входження елемента g в епітаксійний шар: a – випадок A ; b – випадок B ; v – випадок B (пояснення див. у тексті)

Друга гранична ситуація (випадок *B*) реалізується за умови, коли швидкість розкладу реагенту *G* на поверхні твердої фази, як і раніше, велика, але більша частина елемента *g*, що утворюється в результаті розкладу, входить в епітаксійний шар, що росте. Тоді рівень легування шару такою домішкою виявляється обернено пропорційним до швидкості росту, оскільки легувальний елемент *g*, який утворюється на поверхні за одиницю часу, практично весь входить в шар і за більшої швидкості росту розподіляється у більшому його об'ємі. Водночас рівень легування епітаксійного шару не залежить від температури його росту, оскільки практично увесь матеріал *G*, який підходить до поверхні твердої фази, розкладається під впливом нагрівання, а елемент *g*, що утворюється в результаті піролізу *G*, практично увесь входить у шар як легувальна домішка. На практиці така ситуація реалізується, наприклад, у разі легування у процесі МОС гідридної епітаксії епітаксійних шарів кремнію ізовалентною домішкою германію.

Третя гранична ситуація (випадок *B*) виникає за умови, коли швидкість розкладу реагенту *G* на поверхні підкладки мала, а більша частина елемента *g*, що утворюється внаслідок розкладу *G*, входить в епітаксійний шар, що росте. У цьому разі, як і в попередньому, рівень легування епітаксійного шару обернено пропорційний до швидкості його росту, але, на відміну від нього, підвищується зі збільшенням температури росту, оскільки із зростанням температури зростає ступінь розкладу реагенту *G* і, відповідно, концентрація елемента *g* у газовій суміші поблизу поверхні. У реальних технологічних процесах цей випадок реалізується, наприклад, під час легування кремнію бором чи арсеніду галію кремнієм або германієм.

Остання, четверта гранична ситуація реалізується тоді, коли швидкість термічного розкладу реагенту *G* на поверхні підкладки мала і у тверду фазу входить тільки незначна частка утвореного елемента *g*. Зрозуміло, що у такому разі більш-менш істотне легування епітаксійного шару такою домішкою у процесі МОС гідридної епітаксії неможливе і потрібно шукати інший реагент, який містив би потрібну легувальну домішку і зазнавав ефективного піролізу за температури росту епітаксійного шару.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте МОС гідридно епітаксію як технологічний метод нарощування тонких плівок стосовно її основних переваг і основних чинників, які забезпечують ці переваги.
2. Поясніть фізичний принцип технології МОС гідридної епітаксії та охарактеризуйте основні фізичні явища і процеси, на використанні яких вона ґрунтується.
3. Дайте визначення і наведіть приклади конкретної металоорганіки і гідридів, які використовуються у реальних технологічних процесах МОС гідридної епітаксії напівпровідникових структур.

4. Запишіть рівняння процесів піролізу, які ведуть до формування епітаксійних шарів важливих елементарних напівпровідників, напівпровідникових бінарних сполук та твердих розчинів.

5. Сформулюйте основні проблеми, які виникають під час вирощування епітаксійних шарів методом МОС гібридної епітаксії.

6. Охарактеризуйте взаємозв'язок між характером газових потоків у камері для росту плівок і їхньою епітаксією з металоорганічних сполук і гідридів.

7. Поясніть механізм виникнення квазінерухомого приграничного прошарку і технології МОС гібридної епітаксії та його роль у процесах росту і легування епітаксійних шарів.

8. Охарактеризуйте основні чинники, які визначають швидкість росту епітаксійних шарів у методі МОС гібридної епітаксії.

9. Охарактеризуйте позитивні впливи зниження тиску в ростовому реакторі для технології МОС гібридної епітаксії.

10. Поясніть специфіку легування епітаксійних шарів сторонніми домішками в процесах МОС гібридної епітаксії.

11. Зробіть порівняльний аналіз процесів легування епітаксійних шарів сторонніми домішками у технології МОС гібридної і молекулярно-променевої епітаксії.

1.6. РІДИННОФАЗНА ЕПІТАКСІЯ (РФЕ)

Рідиннофазна епітаксія – це кристалізація епітаксійного шару на підкладку з розчину-розплаву. Розчином-розплавом називають рідку суміш, в якій матеріал, що підлягає епітаксії, розчинений у розчиннику, який має порівняно низьку температуру плавлення, набагато нижчу за температуру плавлення розчиненого матеріалу (наприклад, розчин $GaAs$ в розплаві галію чи розплаві вісмуту для вирощування тонких плівок арсеніду галію).

Перш ніж перейти до розгляду РФЕ по суті, відзначимо її основні переваги і недоліки як технологічного методу.

Серед переваг РФЕ можна назвати:

- порівняно просте і недороге технологічне устаткування;
- великі швидкості росту, що дає змогу достатньо швидко вирощувати товсті епітаксійні шари;
- великий вибір придатних для використання безпосередньо під час вирощування плівки легувальних домішок, що дає змогу в широких межах змінювати електрофізичні параметри епітаксійних шарів і структур – їхній питомий опір, концентрацію, рухливість носіїв заряду тощо;
- можливість регулювання ступеня відхилення складу епітаксійних шарів від стехіометрії під час отримання таких шарів на основі хімічних сполук і їхніх твердих розчинів, що також є ефективним засобом впливу на фізичні параметри структур;

- велика зручність під час вирощування багатьох з'єднань, зокрема сполук $A^{III}B^V$ і їхніх твердих розчинів, завдяки використуванню як розчинника неметалевого легкоплавкого елемента A^{III} .

До недоліків, що обмежують застосування методу РФЕ, можна зарахувати:

- труднощі епітаксійного росту за істотної відмінності періодів ґратки підкладки і нарощуваного шару;
- труднощі забезпечення однорідності складу по товщині плівки у разі її епітаксійного росту в широкому інтервалі температур;
- невисока відтворюваність результатів при рості багатокомпонентних твердих розчинів, якщо коефіцієнт розподілу хоча б одного компонента між твердою і рідкою фазами змінюється в широких межах.

1.6.1. Фізико-хімічні основи методу РФЕ

1.6.1.1. Епітаксійне нарощування з рідкої фази і фази рівноваги

Технологія РФЕ ґрунтується на фазових рівновагах між рідким і твердим станами речовини, специфіка яких завжди визначається характером діаграми стану системи – залежністю температури плавлення і кристалізації системи від її складу. Розглянемо типову T_x (“температура – склад” за постійного тиску) діаграму стану деякої подвійної системи $A - B$, в якій утворюється сполука AB , що плавиться конгруентно, узгоджено. Останнє означає, що за температури кристалізації сполуки, яка збігається з температурою плавлення, склад твердої фази системи відповідає складу її рідкої фази. Крім того, система має евтектику, тобто володіє таким складом A_xB_y , для якого температури ліквідусу і солідусу збігаються і є набагато нижчими, ніж температури ліквідусу і солідусу сполуки AB . Діаграма стану такої системи показана на рис. 1.23. Тут верхня крива – це лінія ліквідусу, вище від якої система будь-якого складу перебуває у рідкому (P) стані. Дві горизонтальні ділянки – лінії солідусу, нижче від яких система знов-таки будь-якого складу перебуває у твердому стані – або у вигляді сполуки AB , або у вигляді сплавів AB , збагачених компонентами $A - AB + A$ (зліва від AB) чи $B - AB + B$ (справа від AB). Між лінією ліквідусу і солідусу співіснують тверда (AB) і рідка (P) фази – $AB + P$. T_0 – температура плавлення з'єднання AB , E – точка евтектики.

Нехай тепер ми маємо вихідну суміш компонент A і B складу C_3 (рис. 1.23). За температур, вищих від T_3 , ця суміш буде у розплавленому стані. Проаналізуємо, що відбуватиметься з цим розплавом, якщо його привести у контакт з підкладкою складу AB за температури T_1 , вищої за T_3 .

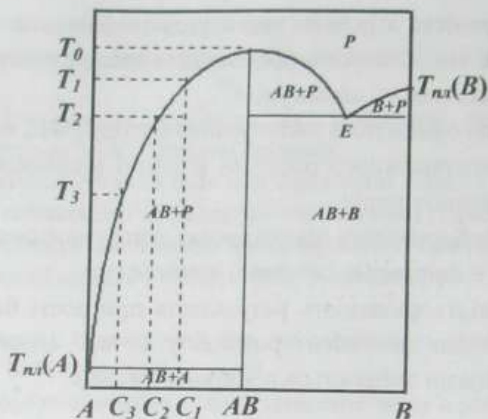


Рис. 1.23. Діаграма стану подвійної системи $A-B$ з конгруентним плавленням сполуки AB

Сама по собі сполука AB за всіх температур, нижчих від T_0 , перебуває у твердому стані. Але в контакт з розплавом C_3 підкладка і розплав стають єдиним цілим. Суміш "тверда фаза AB – рідка фаза складу C_3 " не є рівноважною за температури T_1 . За цієї температури стану термодинамічної рівноваги відповідає суміш твердої і рідкої фаз складу C_1 , який є збагаченим компонентом B стосовно складу C_3 . Тому саме до цього стану буде прямувати створена система "розплав + підкладка". Це означає, що після встановлення контакту з розплавом підкладка почне розчинятися в ньому, збагачуючи розплав компонентом B . Цей процес триватиме доти, доки склад розплаву не досягне значення C_1 , яке відповідає точці ліквідусу за температури T_1 . За такої умови розчин $A-B$ стає насиченим і перебуває в рівновазі з твердим з'єднанням AB .

Що відбуватиметься, якщо тепер систему "насичений розчин–підкладка" складу C_1 охолодити до температури T_2 ? Після зниження температури насичений розчин C_1 стає пересиченим, тобто містить надлишок компонента B щодо того складу розчину–розплаву, за якого останній може перебувати у рівновазі з твердою фазою AB при $T < T_1$. Як система розв'язує цю невідповідність? Вона ліквідує її за рахунок кристалізації сполуки AB на підкладку – осадження сполуки AB на підкладку збіднює розчин–розплав на вміст компонента B , направляючи його до складу C_2 , який є рівноважним за температури T_2 . Якщо забезпечити належну швидкість охолодження, на підкладці відбуватиметься епітаксійний ріст плівки, товщина якої буде визначатися об'ємом розплаву, температурним інтервалом охолодження і площею підкладки.

Щоб краще зрозуміти суть описаного способу епітаксії, розглянемо його на прикладі вирощування тонких шарів $GaAs$. Як вихідний розчин–розплав

зручно використати розчин $GaAs$ у галії, оскільки останній має дуже низьку температуру плавлення, близьку до температури людського тіла. Як підкладку теж можна використати пластину арсеніду галію, вирізану з монокристалічного зливка, вирощеного, наприклад, методом Чохральського і належно відшліфовану і відполіровану. Схема установки може бути такою, як подана на рис. 1.24.

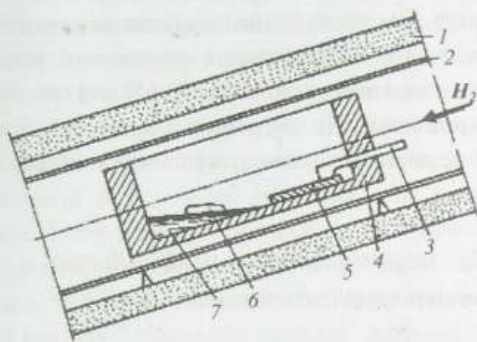


Рис. 1.24. Схема установки для епітаксійного нарощування з рідкої фази: 1 – піч; 2 – кварцова труба; 3 – тримач підкладки; 4 – графітний контейнер; 5 – підкладка з арсеніду галію; 6 – початковий арсенід галію; 7 – суміш $Ga-GaAs$

Підкладку з арсеніду галію і суміш $Ga-GaAs$ розміщують у графітовій касеті з плоским дном так, щоб підкладка була у верхньому кінці, а суміш – у нижньому кінці касети. Графітну касету закріплюють у центрі кварцової труби в зоні з постійною температурою. Систему нагрівають до такої температури, щоб підкладка не розплавилася ($T_{пл}^{GaAs} = 1238\text{ }^\circ\text{C}$) і, якщо можливо, не змінила своїх властивостей, але щоб при цьому арсенід галію, який міститься у суміші $Ga-GaAs$, розчинився в розплаві галію. Типово це температура $800-900\text{ }^\circ\text{C}$. Після того, як арсенід галію розчинився у галії, піч нахилиють в інший бік так, щоб покрити поверхню підкладки розчином–розплавом. Підкладка арсеніду галію частково розчиняється у розчині–розплаві $Ga-GaAs$ (або не розчиняється – залежно від ступеня його насичення), а потім, під час охолодження системи, відбувається епітаксійний ріст тонкої плівки $GaAs$ на підкладці $GaAs$.

Для кристалізації напівпровідникових матеріалів з розчину–розплаву як розчинник використовують легкоплавкі метали, наприклад, Ga , In , Sn , Pb або Bi для вирощування $GaAs$. Метал, що слугує розчинником, повинен задовольняти такі основні вимоги:

- електрична нейтральність у напівпровіднику, щоб, потрапивши в епітаксійний шар, не змінювати його електрофізичні параметри;
- менша температура плавлення, ніж у напівпровідника;

- низький тиск насиченої пари за температури плавлення, щоб запобігти змінам складу розчину–розплаву внаслідок випаровування;
- можливість забезпечувати порівняно високу розчинність матеріалу, який кристалізується, що дає змогу одержувати епітаксійні шари необхідної товщини за порівняно низьких температур кристалізації;
- можливість забезпечити легування епітаксійного шару, що кристалізується з розчину–розплаву, необхідними домішками до потрібної концентрації.

У розчинах–розплавах концентрація розчиненої речовини звичайно не перевищує декількох відсотків, тобто для РФЕ використовуються так звані розбавлені розчини–розплави. Це дає змогу знизити температуру кристалізації епітаксійної плівки і зменшити випаровування з рідкої фази летких компонентів.

1.6.1.2. Епітаксійне нарощування з рідкої фази і концентраційне переохолодження

Стрижневим питанням кристалізації з рідкої фази, як і кристалізації з газової фази, є формування і ріст зародків. Рушійною силою утворення зародків за кристалізації з рідкої фази є пересичення розчину–розплаву. Якщо зародки нової кристалічної фази виникають безпосередньо в об'ємі рідкої фази – це гомогенне утворення зародків. Якщо ж вони виникають на поверхні підкладки, приведеної у фізичний контакт з рідкою фазою – це гетерогенне утворення зародків. Важливим поняттям, яке характеризує пересичений стан розчину–розплаву, є його так зване концентраційне переохолодження. Зупинимося на цьому питанні детальніше.

Нехай підкладка перебуває у стані термодинамічної рівноваги з розчином–розплавом. За таких умов, звісно, жодного осадження тонкої плівки на поверхню підкладки не відбувається – скільки матеріалу переходить з розчину в тверду фазу, стільки ж повертається назад з твердої фази в розчин. Це відповідає стану насичення розчину–розплаву $A-B$ (де A – розчинник, а B – розчинена речовина), що перебуває у контакт з підкладкою – твердою сполукою AB . Щоб порушити рівновагу у бік росту тонкої плівки, необхідно або в якийсь спосіб додатково ввести речовину B у розчин–розплав, або охолодити його.

Нехай ми маємо все ту саму систему $A-B$, діаграма стану якої подана на рис. 1.23. Нехай також для визначеності концентрація компонента B у насиченому розчині–розплаві становить 1 % (ат.). У сполуці AB вона, відповідно, дорівнює 50 % (ат.). Звідси вихідний коефіцієнт розподілу компонента B між твердою і рідкою фазами, тобто відношення його концентрацій у цих фазах, дорівнює 50. Почнемо охолоджувати розчин–розплав. Охолодження розчину–розплаву порушує рівновагу між рідкою фазою і підкладкою, оскільки

чим нижча температура, тим розчин з меншою концентрацією компонента B перебуває у рівновазі зі сполукою AB . Надлишок компонента B буде виділятися з пересиченого розчину–розплаву й осідати на підкладку. Оскільки у контакті з підкладкою одночасно перебуває і величезна кількість компонента A , на підкладці AB починає кристалізуватися тонка плівка сполуки AB . Оскільки вміст компонента B у твердій фазі значно (у нашому випадку в 50 разів) переважає його вміст у вихідному розчині–розплаві, під час кристалізації в об'ємі розплаву поблизу фронту кристалізації утворюється шар рідини, збіднений на компонент B . Це збіднення могло б компенсуватися за рахунок дифузії компонента B з об'єму розплаву, але загалом швидкість його дифузії виявляється недостатньою для вирівнювання концентрації. Чим меншою є концентрація компонента B у розчині–розплаві, тим нижчою є температура ліквідусу T^L системи. Тому в розчині–розплаві перпендикулярно до поверхні підкладки виникає градієнт T^L . Зважаючи на зазначені особливості зміни складу розчину–розплаву під час осадження з нього тонкої плівки, зміна T^L у міру віддалення від межі розділу “підкладка–розплав” набуває вигляду, схематично показаного на рис. 1.25.

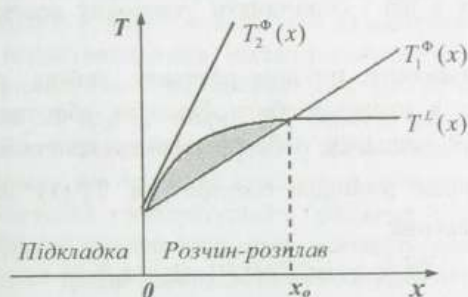


Рис. 1.25. Схема, що ілюструє концентраційне переохолодження розчину–розплаву під час осадження з нього тонкої плівки

Реальний температурний профіль розчину–розплаву, звичайно, не повторює координатний розподіл його температури ліквідусу. Тому може виявитися, що поблизу межі розділу “підкладка – розплав” фактична температура розчину–розплаву T^{Φ} під час кристалізації є нижчою за його температуру ліквідусу T^L . Це означатиме, що в цій області розчин–розплав є переохолодженням. Таке переохолодження розплаву, зумовлене зміною його складу в області, прилеглої до межі розділу підкладка – розплав, і називають концентраційним переохолодженням. Якщо для простоти вважати, що розподіл температури поблизу підкладки є лінійним і задається прямою $T_1^{\Phi}(x)$ (рис. 1.25), то переохолод-

женою буде заштрихована область розчину–розплаву в діапазоні x від 0 до x_0 , яка розташована між лініями залежності $T^L(x)$ і $T_1^{\Phi}(x)$. Кількісною мірою концентраційного переохолодження розчину–розплаву є різниця температур $\Delta T = T^L - T^{\Phi}$. Тому якщо кажуть, що розчин–розплав переохолоджений, наприклад, на 5 К, це означає, що його реальна температура на 5 К нижча за його температуру ліквідусу.

Забезпечення однорідності розподілу температури у розчині–розплаві у площині, паралельній до поверхні підкладки, є непростю технологічною задачею. Тому за наявності концентраційного переохолодження перед рухомим фронтом кристалізації тонкої плівки виникають ситуації, коли різні її ділянки потрапляють в області різного переохолодження $\Delta T = T^L(x) - T_1^{\Phi}(x)$. Це призводить до різних швидкостей кристалізації переохолодженого розчину–розплаву в різних точках межі розділу твердої і рідкої фаз. Наслідком цього є утворення виступів на поверхні фронту кристалізації, що, своєю чергою, призводить до виникнення концентраційної неоднорідності в епітаксійному шарі. Інколи у межах області концентраційного переохолодження можуть мимоволі виникати гомогенні зародки твердої фази, які під час росту плівки будуть вбудовуватися в неї і спричиняти утворення дефектного полікристалічного шару.

Зону переохолодження розчину–розплаву можна ліквідувати, якщо градієнт температури в ньому зробити більшим або таким, що дорівнює градієнту температури ліквідусу поблизу фронту кристалізації. Схематично такій ситуації відповідає розподіл температури $T_2^{\Phi}(x)$ на рис. 1.25, якщо виконується співвідношення

$$G^L / \varphi \geq (mC_0^L / D)[(1 - k_0) / k_0], \quad (1.69)$$

де $G^L = dT/dx$ – градієнт температури в рідині; φ – швидкість переміщення dx/dt фронту кристалізації; m – нахил лінії ліквідусу T^L на кривій залежності температури плавлення від складу рідини C^L , яку в лінійному наближенні (наближенні постійного m) можна подати як

$$T^L = T^M - mC^L, \quad (1.70)$$

C_0^L – вихідна концентрація розчиненого компонента в розплаві; D – коефіцієнт дифузії розчиненого компонента в рідині; k_0 – рівноважний коефіцієнт сегрегації ($k_0 = C^S / C^L$); C^S – концентрація розчиненого компонента у твердій фазі.

Для заданої системи за фіксованої температури кристалізації права частина співвідношення (1.69) є деякою сталою величиною M . Ліва частина цього співвідношення буде великою, якщо буде великим G^L або малим φ . Тому загалом концентраційному переохолодженню вдається запобігти, створюючи

великий градієнт температури на фронті кристалізації або забезпечуючи малу швидкість росту плівки, коли їхнє відношення G^d/φ переважає або дорівнює зазначеній константі M . Теоретичні оцінки величини M для росту різних сполук, як-от $GaAs$, $ZnTe$, SiC тощо, з розчину–розплаву залежно від системи і температури росту дають значення $M \approx 10^7 - 10^9$ К·с·см². Теоретичні значення величини температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню для $GaAs$, наприклад, що кристалізується з галієвого розчину–розплаву, лежать у межах 5–100 К/см залежно від товщини шару розплаву і температури росту.

Величина M , а отже, і мінімальне значення температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню, згідно із співвідношенням (1.69), залежить від коефіцієнта дифузії розчиненого компонента. У разі зниження температури швидкість дифузії атомів зменшується. Тому для заданої системи в міру того, як фронт кристалізації тонкої плівки з розчину–розплаву просувається в область нижчих температур, значення температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню, збільшується. Внаслідок цього епітаксійні шари, вирощені у широкому температурному інтервалі за постійної швидкості росту і сталого температурного градієнта, мають задовільну якість лише в області, що прилягає до підкладки. Поверхня ж шарів виявляється недосконалою і може внаслідок концентраційного переохолодження містити включення другої фази – фази розчинника. Експериментальні дослідження показують, що розчини–розплави на основі елементів III групи, наприклад, можуть витримувати переохолодження до 25 К. Це необхідно враховувати, вибираючи підкладку і вихідний склад розчину–розплаву, що особливо важливо за умов гетероепітаксії.

Мінімальне значення температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню, залежить також від об'єму розчину–розплаву. Для дуже тонкого шару розплаву дифузія атомів розчиненого елемента встигає значною мірою вирівнювати його концентрацію під час кристалізації тонкої плівки по всій товщині розчину–розплаву від межі розділу твердої і рідкої фаз до краю розплаву. Це зменшує значення градієнта температури ліквідусу в розчині–розплаві, а відтак і значення температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню. У разі нескінченно великого об'єму розплаву мінімальний температурний градієнт, необхідний для запобігання концентраційному переохолодженню, у міру росту епітаксійного шару постійно збільшується, оскільки епітаксійний шар, що росте, захоплює розчинений компонент, тоді як в об'ємі розплаву, достатньо віддаленому від фронту кристалізації, концентрація цього компонента практично не змінюється. Отже, значення температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню під час вирощування епітаксійного шару методом РФЕ, виявляється тим меншим, чим меншою є товщина шару розчину–розплаву.

1.6.1.3. Швидкість росту плівки в умовах РФЕ

За своєю природою РФЕ порівняно з іншими методиками епітаксійного нарощування є технологією, найближчою до термодинамічно рівноважної, незважаючи на те, що у реальному технологічному процесі РФЕ повністю рівноважні умови кристалізації реалізувати неможливо. Параметри рівноважної кристалізації, до яких, зокрема, належить і швидкість кристалізації, можуть бути розраховані, коли відома діаграма стану системи, що кристалізується. Але за рівноважних умов процес кристалізації був би нескінченно довгий. Щоб прискорити його, створюють умови пересичення розчину–розплаву, які відхиляють систему від рівноважного стану. За рахунок цього, з одного боку, пришвидшують кристалізацію, а з іншого – створюють важелі для керування процесом.

Основними чинниками, які впливають на швидкість РФЕ за відсутності примусового перемішування розчину–розплаву, можна вважати такі:

- перенесення речовини, що кристалізується, конвекцією з об'єму розчину–розплаву, де температура вища, до межі дифузійного шару (площини з координатою x_0 на рис. 1.25), де температура нижча;
- дифузія розчиненої речовини через дифузійний шар завтовшки x_0 до межі розділу підкладки–розплав і дифузія розчинника через цей шар у зворотному напрямку від межі розділу;
- осадження речовини на поверхні шару, що росте.

Кожен із цих процесів розвивається в часі і результируюча швидкість росту епітаксійних шарів визначається переважно найповільнішим із них.

У багатьох реальних випадках швидкість росту плівки лімітується перенесенням розчиненого компонента з об'єму розчину–розплаву до поверхні розділу “підкладка–розплав” (наприклад, миш'яку у разі кристалізації арсеніду галію з галієвого розчину), а концентрація розчиненого компонента зменшується з часом під час епітаксійного нарощування. За таких умов теоретичні залежності швидкості кристалізації $v(t)$ як функції часу після встановлення контакту підкладки з розплавом мають вигляд кривих, зображених на рис. 1.26.

Як бачимо, найістотніші зміни швидкості кристалізації плівки відбуваються на ранніх стадіях її росту. Характер цих змін принципово залежить від вихідного стану розчину–розплаву, тобто від того, є він ненасиченим, насиченим чи пересиченим. У разі сильного пересичення швидкість кристалізації найвища, а її зміни у ході кристалізації найістотніші. Це може призводити до утворення недосконалої межі розділу між твердою і рідкою фазами і появи включень різного хімічного складу. Тому кращими є умови росту, коли початковий розчин–розплав не надто пересичений або взагалі ненасичений. В останньому випадку перед тим, як на підкладці почне кристалізуватися плівка,

сама підкладка спочатку дещо розчиняється в розплаві. Ефект розчинення підкладки відображає негативний знак швидкості кристалізації півки з ненасиченого розчину–розплаву на початковому етапі її росту (крива 3, рис. 1.26). На пізніх етапах кристалізації вихідний стан розчину–розплаву, природно, не має вирішального впливу на швидкість росту півки і всі три криві залежності $v(t)$ за великих t практично зливаються в одну (рис. 1.26).

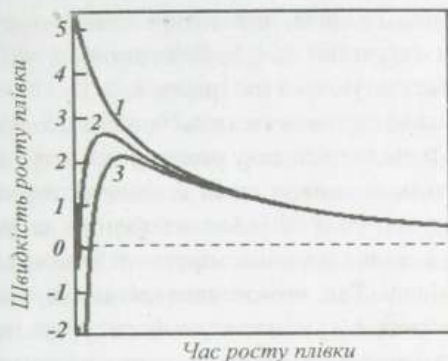


Рис. 1.26. Зміна швидкості росту півки арсеніду галію в умовах РФЕ з часом для пересиченого (1), насиченого (2) і ненасиченого (3) розчину–розплаву

У технології РФЕ основну масу розчину–розплаву становить розчинник. Тому склад шару, що кристалізується з такого розчину–розплаву, сильно відрізняється від складу рідкої фази і необхідним етапом кристалізації є дифузія частинок кристалізованої речовини через розплав у зону кристалізації. Наявність цього проміжного етапу значно зменшує швидкість росту епітаксійного шару і збільшує швидкість кристалізації речовини в об'ємі розплаву. Тому лінійна швидкість росту епітаксійних шарів за РФЕ зазвичай не перевищує 10^{-2} см/год.

1.6.1.4. Легування сторонніми домішками в умовах РФЕ

Основна проблема, яка виникає під час легування будь-якої структури в процесі її вирощування з рідкої фази – це проблема сегрегації домішок, проблема їхнього перерозподілу між твердою і рідкою фазами. Причиною явища сегрегації є те, що домішка завжди тією чи іншою мірою змінює температуру плавлення і кристалізації системи. Якщо введення домішки підвищує температуру кристалізації системи, тоді у разі охолодження легованого розплаву першим кристалізується склад, збагачений цією домішкою. Внаслідок цього під час кристалізації тверда фаза збагачується домішкою щодо її вихідного вмісту в

розплаві, а рідка фаза, відповідно, збіднюється. Якщо введення домішки знижує температуру кристалізації системи, то під час охолодження легованого розплаву першим кристалізується склад, збіднений цією домішкою, і напрям сегрегації змінюється на протилежний – розплав збагачується домішкою, а тверда фаза збіднюється на неї стосовно її вихідної концентрації в розплаві.

Основним параметром, що характеризує розподіл домішки між фазами, є коефіцієнт сегрегації $k_s = C^S / C^L$, де C^S і C^L – концентрація домішки у твердій і рідкій фазах відповідно. Домішка, яка знижує температуру кристалізації матеріалу, має коефіцієнт сегрегації $k_s < 1$. Для домішок, які підвищують температуру кристалізації результуючого матеріалу, $k_s > 1$.

Сегрегація домішок призводить як до їхнього неоднорідного розподілу у розплаві, так і до їхнього неоднорідного розподілу в твердій фазі. Це, безперечно, є негативним чинником, який ускладнює отримання високоякісних легованих структур у методі РФЕ. Але легування за умов РФЕ має певні особливості, декотрі з яких значною мірою згладжують негативні наслідки ефекту сегрегації домішок. Так, позитивним чинником, який забезпечує рівноважніші умови входження легувальних домішок у кристалічну фазу під час РФЕ щодо тих, яких можна було би досягти, вирощуючи її із розплавів стехіометричного складу, є невеликі швидкості кристалізації. Це забезпечує близькі до рівноважних умови переходу домішки із розчину–розплаву в епітаксійний шар. З іншого боку, легування під час РФЕ – це легування з майже незмінного, безмежного джерела, оскільки частка епітаксійного шару, що кристалізується з розчину–розплаву, зазвичай не перевищує 1 % від його загальної маси. Внаслідок невеликого об'єму твердої фази змінами концентрації легувальної домішки у розчині–розплаві під час РФЕ можна знехтувати. Тому зміни концентрації легувальної домішки по товщині легованого епітаксійного шару визначаються переважно температурою технологічного процесу.

Інші особливості легування в умовах РФЕ зумовлюються порівняно низькими температурами росту легованих шарів, значно нижчими за температуру плавлення матеріалу, що вирощується. Порівняно низькі температури легування під час РФЕ спричиняють зниження розчинності домішок, а відтак – зниження максимально можливого рівня легування структур. Крім того, вони знижують також значення самого коефіцієнта сегрегації k_s , що, знов-таки, впливає на рівень легування епітаксійних шарів.

В ізотермічних, стаціонарних умовах вирощування концентрація домішки в розчині–розплаві істотно змінюватися не буде, а відповідно в епітаксійному шарі також. На розподіл домішки в ізотермічних умовах може вплинути зміна об'єму розчину–розплаву.

У неізотермічних, нестаціонарних умовах росту, наприклад за примусового охолодження розчину–розплаву, на концентрацію домішок в епітак-

сійному шарі істотно впливає зміна температури і складу розчину–розплаву. Здебільшого це відбувається через залежність від температури коефіцієнта сегрегації.

1.6.2. Підкладки в методі РФЕ

В умовах РФЕ кристалізація здійснюється на монокристалічну підкладку. Тому як сам процес РФЕ, так і властивості епітаксійного шару значною мірою визначаються властивостями підкладки.

Під час епітаксії підкладка безпосередньо впливає на початкові шари матеріалу, що кристалізується. Оскільки швидкість кристалізації в умовах РФЕ достатньо мала, то в початковий момент процес вирощування визначається характером гетерогенних рівноваг на межі розділу “підкладка – розчин–розплав” і кінетикою осадження атомів речовини, що кристалізується, на поверхню підкладки. Звідси випливають основні вимоги до матеріалу підкладки, виконання яких забезпечує структурну досконалість і високу якість епітаксійного шару. Їх можна сформулювати так – матеріали підкладки й епітаксійного шару повинні володіти:

- однаковим типом хімічного зв'язку атомів;
- максимально близькими значеннями параметрів ґратки;
- близькими значеннями коефіцієнтів термічного розширення.

Виконання цих умов забезпечує максимальне спряження кристалічних ґраток підкладки і плівки під час вирощування останньої і, крім того, зменшує напруження в епітаксійному шарі під час охолоджень і нагрівань системи.

Щоб отримати ідеальні гетеропереходи, необхідно також урахувувати вимогу ізовалентності атомів епітаксійного шару і підкладки. Якщо атоми, що створюють шар, гетеровалентні щодо атомів, що входять до складу підкладки, то здебільшого вони є електрично активними домішками в матеріалі підкладки, а матеріал підкладки, своєю чергою, є легувальною домішкою в шарі, що кристалізується. Тому процеси взаємної дифузії атомів між підкладкою та епітаксійним шаром можуть істотно змінювати електрофізичні характеристики як підкладки, так і шару.

Як й у разі ГФЕ, епітаксійний ріст одного кристала на іншому під час нарощування з рідкої фази можливий за умови, що ці кристалічні структури з'єднуються між собою вздовж плоскої границі. Крім того, вони повинні мати у площині двовимірні ґратки, що мало відрізняються параметрами елементарної комірки. Ми вже зазначали, що за невиконання цієї умови в епітаксійному шарі утворюються дислокації невідповідності. Нагадаємо, що дислокацією називається гранична лінія, яка лежить в площині ковзання одного кристалічного шару відносно іншого і відділяє область шару, де воно відбулося, від області, в

якій ковзання не відбулося. Ілюстрація виникнення дислокацій невідповідності на границі двох кристалічних шарів з різними параметрами ґратки наведена на рис. 1.27. На підкладку B , що має кубічну структуру з примітивною елементарною коміркою з періодом a_B й орієнтовану в площині (100), нарощується шар матеріалу A , що має таку саму структуру з періодом a_A . Наближене узгодження цих двох структур на атомному рівні може бути досягнуте за рахунок пружної деформації кристала, що веде до зміщення атомів A і B відносно вихідного положення. При цьому утворюються крайові дислокації, що лежать у площині розділу, які знижують енергію деформації кристалічного шару. Оскільки за епітаксійного росту кубічної структури невідповідності існують у двох взаємно перпендикулярних напрямках, то для їхньої компенсації потрібне виникнення двох сімей дислокацій, що утворюють квадратну сітку, як показано на рис. 1.27, в.

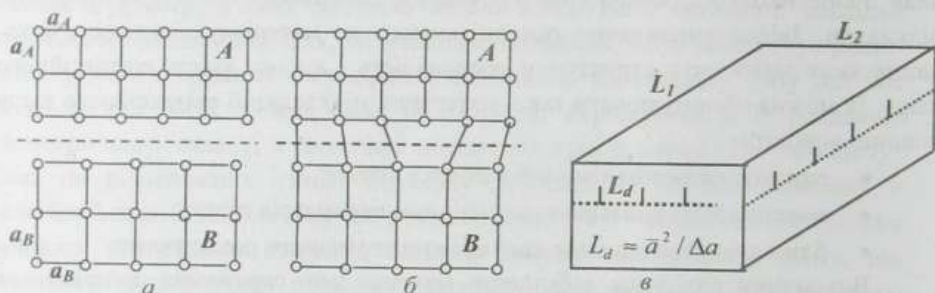


Рис. 1.27. Схема виникнення крайової дислокації невідповідності при з'єднанні кристалічного епітаксійного шару A і підкладки B з простими кубічними ґратками: a – ізольовані кристали з періодами a_A і a_B ; б – формування дислокацій; в – вихід дислокацій на грані кристала (L_d – відстань між дислокаціями)

Для германію, кремнію, сполук типу $A^{III}B^V$ найсприятливіші умови для епітаксійного росту реалізуються на площинах типу (111), оскільки ці площини мають найвищу серед усіх щільність упаковки і є площинами ковзання. Тому під час росту на цих площинах може найлегше відбуватися перебудова дислокацій, що максимально компенсує невідповідності ґраток.

Природа невідповідності періодів ґратки підкладки і шару зв'язана або з їхнім легуванням (у разі гомоепітаксії), або з використанням різних речовин (як у разі гетероепітаксії). Порядок величини лінійної густини дислокацій l_D (кількість дислокацій на одиницю довжини) для простої кубічної ґратки можна оцінити за формулою $l_D \approx \Delta a / \bar{a}^2$, де \bar{a} – середнє значення періоду ґратки; Δa – величина невідповідності періодів ґратки.

1.6.3. Класифікація способів РФЕ

У ході розвитку РФЕ як технологічного методу вирощування тонких плівок і багатошарових структур було розроблено багато різних способів її реалізації. Вони можуть бути об'єднані у групи відповідно до визначальних рис.

Насамперед наявні сьогодні способи РФЕ можна поділити на дві великі групи залежно від температурних умов на фронті кристалізації, які підтримуються під час епітаксійного нарощування. Згідно з цим критерієм способи РФЕ можна розділити на ізотермічні та неізотермічні. Ізотермічні способи РФЕ – це способи, для яких температура на фронті кристалізації під час росту плівки залишається незмінною, неізотермічні – способи, для яких умова $T = const$ на фронті кристалізації під час росту плівки не дотримується.

В окрему групу можуть бути виділені способи, які ґрунтуються на локальному пересиченні розчину–розплаву поблизу поверхні кристалізації за рахунок створення у ньому градієнта температури. Зазвичай їх зараховують до ізотермічних, хоча насправді вони не є суто ізотермічними, оскільки температура у системі не є сталою. Водночас вони не є і неізотермічними у визначеному вище сенсі, оскільки на фронті кристалізації під час росту плівки температура залишається незмінною.

Наступним критерієм класифікації різних способів РФЕ прийнято вважати принцип створення пересичення розчину–розплаву, оскільки саме пересичення є вирішальним чинником епітаксійного росту тонких плівок з рідкої фази. Коли йдеться про пересичення розчину–розплаву, важливо знати, по-перше, де створюється пересичення і, по-друге, в який спосіб. Для забезпечення кристалізації тонкої плівки на підкладку пересичення розчину–розплаву може бути створено або в усьому об'ємі рідкої фази, або лише у тій її частині, яка прилягає до поверхні підкладки. Способи створення пересичення також можуть бути різними залежно від параметра, який використовується для порушення термодинамічної рівноваги в системі. Загалом термодинамічну рівновагу в системі можна регулювати за допомогою тиску p , концентрації розчиненої речовини C і температури T . Найпростіше і найлегше керувати саме температурою, що і використовується у більшості способів РФЕ.

1.6.3.1. Ізотермічні способи РФЕ

Головною перевагою процесів, що відбуваються в ізотермічних умовах, є можливість отримання однорідних за складом епітаксійних шарів. Це досягається за рахунок того, що за постійної температури на фронті кристалізації зберігаються сталими і значення коефіцієнтів сегрегації компонентів розчину під час епітаксійного нарощування, а відтак і склад твердої фази, що кристалізується.

Пересичення в ізотермічних умовах може бути досягнуто різними способами. Термодинамічну рівновагу в розчині–розплаві можна регулювати, наприклад, змінюючи концентрацію розчиненої речовини. Для цього було розроблено спосіб, що базується на ізотермічному змішуванні двох розчинів. Суть його зводиться до того, що пересичення, яке викликає кристалізацію, створюється в рідкій фазі в результаті злиття двох насичених за певної температури розчинів різних складів. Механізм виникнення пересичення під час ізотермічного злиття двокомпонентних розчинів пояснює рис. 1.28.

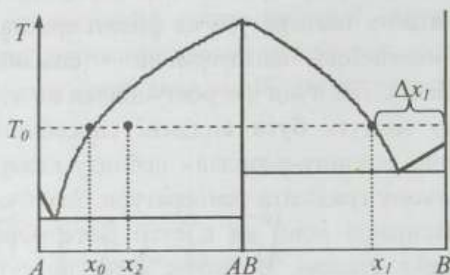


Рис. 1.28. Схема, що ілюструє виникнення пересичення в рідкій фазі при ізотермічному злитті розчинів–розплавів двокомпонентної системи

Якщо до вихідного розчину, склад якого відповідає точці x_0 на лінії ліквідусу, додати розчин складу x_1 , також насичений за заданої температури T_0 , то їхня суміш виявляється пересиченою, оскільки її склад x_2 припадає на двофазну область “рідина + тверда фаза”. Положення точки x_2 визначається співвідношенням кількостей вихідних розчинів, що змішуються. Цей варіант РФЕ можна розглядати як спосіб підживлення з рідкої фази, де підживлювальною рідиною слугує розчин–розплав складу x_1 . Підкреслимо, що підживлювальний розчин не обов’язково повинен бути насичений за заданої температури епітаксії і його склад може змінюватися у межах від x_1 до $x_1 + \Delta x_1$ (рис. 1.28), оскільки всі ці склади за температури T_0 будуть у рідкому стані.

Іншим способом порушити термодинамічну рівновагу і створити пересичений розчин–розплав є зниження його температури. Можливість реалізації цього способу ґрунтується на здатності багатьох розчинів–розплавів в умовах гомогенного утворення зародків тривалий час витримувати значні переохолодження. Це дає змогу попередньо, тобто до контакту з підкладкою, створити у вихідній рідкій фазі пересичення, охолоджуючи її відносно рівноважної температури T_p на певну величину ΔT , що не переважає деякого критичного значення, різного для різних речовин. Після контакту з підкладкою, що здійснюється за температури $T_p - \Delta T$, виникають сприятливі умови для гетерогенного утворення

на її поверхні зародків нової фази і росту плівки з попередньо переохолодженого розчину–розплаву. За такого способу РФЕ ріст епітаксійного шару продовжується до повного зняття пересичення розчину–розплаву й осадження на підкладку надлишкової кількості розчиненої в ньому речовини.

Наступним термодинамічним параметром, який в ізотермічних умовах РФЕ дає змогу порушити термодинамічну рівновагу і створити пересичений розчин–розплав, є тиск. Реалізація цього способу ґрунтується на взаємодії за механізмом пара – рідина – тверда фаза завдяки зв'язку рівноважних значень парціальних тисків компонентів розчину з їхніми концентраціями в розчині і температурою. Змінюючи парціальний тиск того чи іншого компонента в газовій фазі над розчином–розплавом, можна цілеспрямовано впливати на склад розчину, створюючи його пересичення в ізотермічних умовах. Для успішної реалізації цього способу відповідні компоненти розчину–розплаву повинні володіти значними тисками пари за температури епітаксії. Значного поширення цей спосіб не набув через складність практичної реалізації. Його переважно застосовують для легування епітаксійних шарів леткими домішками.

I, нарешті, пересичення розчину–розплаву за “ізотермічного” способу РФЕ може бути забезпечене формуванням у системі температурного градієнта. Реалізація цього способу пересичення схематично показана на рис. 1.29.

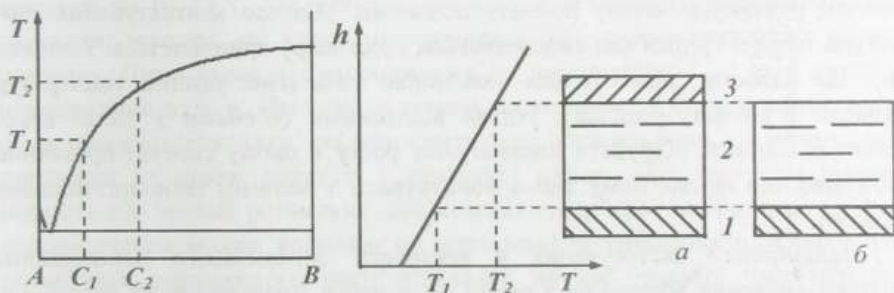


Рис. 1.29. Схема “ізотермічного” способу РФЕ у полі температурного градієнта:
1 – підкладка; 2 – розчин–розплав; 3 – джерело

Система для нарощування тонкої плівки в полі температурного градієнта містить підкладку, покриту розчином–розплавом, який з протилежного боку перебуває у фізичному контакті з джерелом потрібних компонентів. Температура джерела T_2 підтримується вищою за температуру підкладки T_1 . Оскільки рівновага між твердою і рідкою фазами за температури T_2 реалізується за більшого вмісту компонента B, ніж за температури T_1 , джерело розчинятиметься у розплаві розчинника. Це зумовлює появу градієнта концентрації компонентів у розчині–розплаві і, відповідно, дифузію розчиненого

матеріалу в напрямку від джерела до підкладки. Як наслідок, на межі підкладки і рідкої фази виникає пересичення розчину–розплаву, яке спричиняє кристалізацію тонкої плівки на підкладці. Цей процес може продовжуватися неперервно до повного розчинення матеріалу джерела. Оскільки на фронті кристалізації підтримуються умови, близькі до ізотермічних, цей варіант РФЕ застосовується для отримання матеріалів, компоненти яких характеризуються сильною температурною залежністю коефіцієнтів сегрегації, наприклад, твердих розчинів $InAs_{1-x}Sb_x$.

1.6.3.2. Неізотермічні способи РФЕ

Головною перевагою процесів РФЕ, що здійснюються в неізотермічних умовах, є їхня відносна простота, легкість технічної реалізації, достатня гнучкість і можливість створення багатошарових епітаксійних структур з контрольованими параметрами кожного з шарів.

Неізотермічні способи РФЕ ґрунтуються на зменшенні рівноважної концентрації розчиненого матеріалу в розчині–розплаві у разі зниження температури. Одним із перших і найпростіших в реалізації неізотермічних способів РФЕ був спосіб, що ґрунтується на зануренні в розчин–розплав холодної підкладки. У цьому способі епітаксійний ріст викликається локальним пересиченням розчину–розплаву поблизу підкладки. Під час контактування температури твердої і рідкої фаз вирівнюються, і ріст шару припиняється. Товщина шару, що наростає, визначається величиною початкової різниці температур підкладки і розчину–розплаву, їхніми відносними об'ємами і часом перебування в контакті. Керувати параметрами росту в цьому способі практично неможливо, що не дає йому змоги конкурувати з іншими, технологічнішими методами.

Найширшого застосування у технології епітаксійного нарощування напівпровідникових матеріалів з рідкої фази набув неізотермічний спосіб, що ґрунтується на програмованому охолодженні розчину–розплаву. Суть способу проста і в принципових рисах була вже розглянута вище. Та, зважаючи на його важливість, зупинимося на ньому детальніше. За реалізації цього способу головним є правильне дотримання температурно-часових режимів технологічного процесу. Типовий технологічний режим такого процесу показаний на рис. 1.30.

Касета для росту плівки, завантажена підкладкою і шихтою для формування розчину–розплаву, між якими відсутній фізичний контакт, вводиться у ростову піч, попередньо нагріту до температури гомогенізації розчину–розплаву T_g , яка є на 30–50 °C вищою, ніж температура T_{st} початку росту плівки. Витримка шихти при T_g протягом кількох годин (час $t_2 - t_1$) сприяє утворенню

повністю гомогенного, однорідного стану розчину–розплаву, що є необхідною умовою для нарощування з нього однорідної плівки. Часто на цьому етапі з додаткових джерел розчин–розплав підживлюють певними компонентами, особливо тими, які є леткими, і можуть істотно випаровуватися під час гомогенізації шихти.

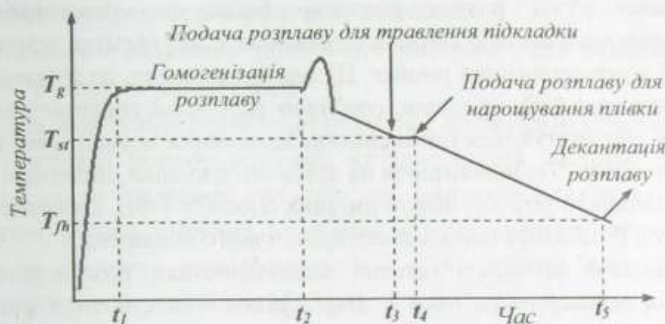


Рис. 1.30. Температурно-часовий режим нарощування епітаксійних шарів охолодженням розчину–розплаву в методі РФЕ

Коли гомогенізацію закінчено, температуру печі на деякий час підвищують на 10–15 °С. Це робиться для того, щоб повністю розчинити можливі гомогенні зародки, які здатні утворюватися біля джерел насичення розчину–розплаву. Після цього піч охолоджують до температури T_{st} , з якої починають нарощування плівки. Наступним етапом, як правило, є стравлювання тонкого шару поверхні підкладки, яка може мати різні пошкодження, що можуть надалі призвести до появи дефектів у структурі плівки. Для цього на підкладку подають або чистий розчинник, або недонасичений розчин–розплав. Ступенем недонасичення можна впливати на інтенсивність травлення підкладки. Після стравлення поверхневого шару підкладки на неї подають гомогенізований пересичений розчин–розплав для нарощування плівки і розпочинають повільне (десяти частки градуса за хвилину) кероване зниження температури. Часовий ($t_5 - t_4$) і температурний ($T_{ph} - T_{st}$) інтервали нарощування плівки залежать від особливостей фізико-хімічних властивостей нарощуваних матеріалів і бажаної товщини епітаксійного шару. Закінчується епітаксія декантацією (вилученням) залишкового розчину–розплаву, а за потреби – поданням на сформований шар технологічного розплаву. Технологічний розплав – це розплав, з якого, після виведення касети з печі, на поверхні сформованої структури вирощується хімічно нестійкий епітаксійний шар, який потім можна легко видалити, наприклад, простим змиванням деіонізованою водою. Призначення технологічного розплаву – запобігати можливим небажаним змінам стану і властивостей поверхні сформованої плівки після закінчення вирощування.

Недоліком способу епітаксійного вирощування тонких плівок за допомогою охолодження розчину–розплаву є те, що за його реалізації підвищується ймовірність неконтрольованого гомогенного утворення кристалічних зародків у рідкій фазі та осадження частини матеріалу, що кристалізується, поза підкладкою. Така ситуація виникає внаслідок того, що пересичений стан створюється в усьому об'ємі розчину–розплаву. Іншим недоліком цього способу епітаксії є зміни коефіцієнтів сегрегації основних і легувальних компонентів при кристалізації в неізотермічних умовах. Ці зміни призводять до зростання хімічної неоднорідності епітаксійних шарів, особливо тоді, коли температурні інтервали охолодження, що диктуються необхідністю досягнення заданої товщини шарів, є достатньо великими. Та, незважаючи на зазначені недоліки, позитивні моменти, з яких ми розпочинали розгляд неізотермічних способів РФЕ, переважають, і тому саме цей метод РФЕ набув найбільшого практичного поширення.

Для більшої наочності основні характеристики розглянутих способів епітаксійного вирощування тонких шарів різних матеріалів з рідкої фази з акцентом на температурні умови на фронті кристалізації, принципи створення пересичення, параметр, який використовується для зміни термодинамічної рівноваги у системі та просторову локалізацію пересичення зведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Характеристика способів епітаксійного вирощування тонких шарів з рідкої фази

Спосіб РФЕ	Принцип створення пересичення	Параметр впливу	Локалізація пересичення
Ізотермічний	Ізотермічне змішування розчинів–розплавів	Концентрація у рідкій фазі	В усьому об'ємі розчину–розплаву
	Ріст із попередньо переохолодженого розчину–розплаву	Температура	В усьому об'ємі розчину–розплаву
	Взаємодія за механізмом пара–рідина–тверда фаза	Тиск потрібного компонента	В усьому об'ємі розчину–розплаву
	Створення у системі температурного градієнта	Градiєнт температури	У частині об'єму розчину–розплаву, що прилягає до підкладки
Неізотермічний	Занурення у розчин–розплав холодної підкладки	Градiєнт температури	У частині об'єму розчину–розплаву, що прилягає до підкладки
	Охолодження розчину–розплаву	Температура	В усьому об'ємі розчину–розплаву

1.6.4. Механізм і кінетика кристалізації за РФЕ

Відповідно до послідовності подій, які відбуваються під час епітаксійного нарощування тонких плівок з рідкої фази, процес РФЕ можна умовно розділити на три етапи:

- створення пересичення у розчині–розплаві;
- перенесення надлишку розчиненої речовини, що виникає внаслідок пересичення, до границі розділу фаз;
- приєднання атомів розчиненої речовини до поверхні кристалізації.

Пересичення в розчині–розплаві, як зазначалося, виникає під впливом одного чи декількох зовнішніх чинників, що змінюють термодинамічну рівновагу в системі. Якщо речовина перебуває у пересиченому, метастабільному стані, то рано чи пізно вона перейде в інший, стійкий стан. Цей перехід здійснюється по-різному, залежно від того, де він відбувається – у рідкій фазі чи на поверхні підкладки.

В однорідній рідкій фазі завдяки флуктуаціям густини утворюються невеликі скупчення нової фази, що відповідають зародку кристалічного стану розчиненої речовини – гомогенні зародки. Якщо розчин–розплав є насиченою, стійкою фазою, то такі скупчення будуть нестійкими і з часом зникнуть. Якщо ж розчин–розплав є пересиченою, нестійкою фазою, то за достатньо великих розмірів скупчень, що з'являються в ньому, останні виявляються стійкими і з часом продовжуватимуть рости, взаємодіючи з сусідами у рідкій фазі і зменшуючи питому вагу обірваних хімічних зв'язків. У результаті, досягши критичних розмірів, ці угруповання утворюють стійкі зародки твердої фази, з виникненням яких і починається гомогенна кристалізація.

Якщо розчин–розплав контактує з твердою поверхнею, що здатна активно зв'язувати частину обірваних зв'язків атомів дрібних угруповань, зменшення вільної поверхневої енергії останніх за рахунок утворення зародків на поверхні полегшене і кристалізація розпочинається за значно нижчих рівнів пересичення. Цей випадок гетерогенної кристалізації із розчину–розплаву і лежить в основі методу РФЕ.

Кінетику створення пересичення в розчині–розплаві можна регулювати у доволі широких межах, змінюючи величину зовнішнього впливу. Для найпростішого варіанта РФЕ, який найширше застосовується і який ґрунтується на охолодженні двокомпонентного розчину–розплаву, швидкість створення пересичення у розчині–розплаві визначається швидкістю зміни рівноважної концентрації розчиненої речовини, яка може бути подана як

$$\partial C_L / \partial t = (\partial C_L / \partial T)(\partial T / \partial t). \quad (1.71)$$

Величина, обернена до виразу в перших дужках правої частини співвідношення (1.71), є не що інше, як нахил кривої ліквідусу $T^L(C_L)$ в системі, що розглядається, а вираз в других дужках – це швидкість охолодження. Отже, швидкість створення пересичення в розчині–розплаві прямо пропорційна до швидкості охолодження й обернено пропорційна до нахилу кривої ліквідусу. Форма кривої ліквідусу є заданою і визначається природою системи. Швидкістю охолодження можна керувати. Нижня межа цієї швидкості визначається можливостями апаратури, яка використовується для підтримання і регулювання температури, а верхня – умовами морфологічної стійкості фронту кристалізації, необхідними, щоб не допустити грубих порушень складу і структури шарів, що нарощуються.

Найістотніше на кінетику РФЕ загалом впливає перенесення розчиненого матеріалу до фронту кристалізації. Зняття пересичення в розчині–розплаві внаслідок кристалізації розчиненої речовини на підкладку не може відбуватися одночасно в усьому об'ємі рідкої фази. Якщо концентрація i -го компонента у розчині–розплаві C_L^i на границі розділу фаз у будь-який момент часу близька до значення, рівноважного для заданої температури, то в об'ємі розплаву зберігається пересичення і потрібен деякий час для того, щоби в результаті масоперенесення надлишкова кількість розчиненої речовини надійшла до поверхні розділу фаз й осіла на підкладку.

Загалом перенесення розчиненої речовини у рідкій фазі може здійснюватися як дифузією, так і конвекцією.

Дифузія – це перерозподіл речовини у просторі і часі внаслідок теплової міграції атомів. Першопричиною дифузії є відмінності в значеннях хімічного потенціалу в різних точках системи, які можуть бути спричинені відмінностями у концентраціях компонентів або/і наявністю температурних градієнтів у системі.

Конвекція – це перерозподіл речовини в просторі і часі за допомогою перемішування. Вона може бути природною або примусовою. Причиною природної конвекції є відмінності у густинах різних частин рідкої чи газоподібної системи, які в умовах гравітації здатні викликати конвекційні потоки. Самі ж зміни густини можуть бути також спричинені наявністю в системі відмінностей у концентраціях компонентів або/і наявністю в ній температурних градієнтів.

Конвекція, звичайно, прискорює перенесення розчиненого матеріалу до поверхні кристалізації. Однак нерівномірність природних конвекційних потоків і складність їхнього контролю створюють серйозні труднощі у забезпеченні однорідності і відтворюваності властивостей епітаксійних напівпровідникових шарів. Тому переважно для отримання епітаксійних шарів напівпровідникових матеріалів умови масоперенесення підбирають такими, щоб не допустити

виникнення в розплаві конвекційних потоків. Зазвичай для цього використовують тонкі шари розчину–розплаву, їх наносять на горизонтально розташовану підкладку, а в робочій зоні установки РФЕ забезпечують ізотермічні умови. У таких випадках основну роль у перенесенні розчиненої речовини до поверхні кристалізації відіграє дифузія у рідкій фазі.

У загальному випадку розподіл концентрації i -го компонента, зумовлений його дифузією, описується другим рівнянням Фіка. Якщо в одновимірній системі сумістити початок координат з межею розділу твердої і рідкої фаз, то з урахуванням переміщення цієї границі під час епітаксійного росту це рівняння матиме вигляд

$$\partial C_i / \partial t = (D_i \partial^2 C_i / \partial x^2) + (v \partial C_i / \partial x), \quad (1.72)$$

де v – швидкість переміщення границі розділу, що дорівнює швидкості росту епітаксійного шару.

Швидкість v визначається із закону збереження маси речовини на межі розділу фаз за припущення, що вся надлишкова кількість розчиненого матеріалу, який досяг цієї межі, осаджується з розплаву на поверхню кристалізації. Математично це записують як

$$v = \frac{D_i^L \left| \frac{\partial C_i^L}{\partial x} \right|_{x=0} - D_i^S \left| \frac{\partial C_i^S}{\partial x} \right|_{x=0}}{C_i^S(0,t) - C_i^L(0,t)}, \quad (1.73)$$

де $C_i^S(0,t)$ і $C_i^L(0,t)$ – концентрація розчиненого компонента i в твердій і рідкій фазах відповідно на фронті кристалізації у довільний момент часу t .

Оскільки дифузійні процеси у розчині–розплаві є найповільнішими з процесів, які відбуваються під час епітаксійного нарощування з рідкої фази і тому визначають кінетику епітаксійного росту загалом, розв'язання дифузійних рівнянь з урахуванням співвідношення (1.73) і граничних умов для концентрацій і температур дає змогу, в принципі, розрахувати швидкість росту і товщину епітаксійних шарів для різних умов РФЕ. Для інтенсифікації РФЕ можна створювати умови, що забезпечують додаткове до дифузії масоперенесення у рідкій фазі. Це може бути створення штучних конвекційних потоків примусовим перемішуванням розчину–розплаву, яке реалізується, наприклад, за допомогою обертання підкладки в площині росту.

Завершальну стадію епітаксійного нарощування формують процеси, що відбуваються на поверхні кристалізації. До них належать утворення і ріст зародків твердої фази, а також виділення і розсіяння теплоти, зв'язаної з фазовим переходом.

В умовах РФЕ, коли концентрація розчиненого в розчині–розплаві матеріалу порівняно невелика і відповідно мала швидкість росту, процеси,

пов'язані з розсіюванням теплоти кристалізації, істотно не впливають на кінетику епітаксійного процесу в цілому.

Щодо утворення і росту зародків твердої фази експериментальні результати свідчать, що швидкість епітаксійного нарощування за інших однакових умов істотно залежить від кристалографічного напрямку росту. Це є проявом відмінностей умов зародження і росту шарів на поверхнях різної кристалографічної орієнтації.

Відмінності швидкостей росту епітаксійних шарів на поверхнях різної кристалографічної орієнтації свідчать про те, що особливості кристалохімічної будови поверхні росту впливають на величину енергетичного бар'єра, пов'язаного з утворенням зародків і, отже, зумовлюють залежність величини концентраційного переохолодження ΔT_{cr} від кристалографічної орієнтації поверхні. Очевидно, що грані, для росту яких необхідне більше пересичення розчину-розплаву, характеризуються за інших однакових умов меншими швидкостями росту епітаксійного шару.

У реальних умовах РФЕ кінетика поверхневих процесів значною мірою залежить також від стану поверхні, на яку нарощують епітаксійний шар. Наявність на ній різних дефектів, як-от дислокації, сходинки, порушення поверхні тощо, які слугують центрами утворення зародків, а також виникнення таких дефектів на границі розділу під час росту, мають значний вплив як на механізм, так і на кінетику кристалізації. Зокрема, наслідування дислокацій і малокутових границь із підкладки є однією з основних причин дефектності нарощуваних шарів. Варто зазначити, що причиною істотного погіршення якості епітаксійних шарів, аж до порушення їхньої суцільності, може бути наявність на поверхні підкладки тонкого шару оксиду, що виникає зокрема під час її травлення. Добрі результати в боротьбі з окисними поверхневими шарами часто дає високотемпературна обробка підкладок і нарощування у відновлюваній атмосфері високочистого водню.

1.6.5. Апаратурне забезпечення РФЕ

Апаратура для РФЕ і методика експериментального нарощування тонких шарів повинні забезпечити:

- можливість точного контролю основних параметрів процесу росту і легкого керування ними;
- можливість відтвореного отримання епітаксійних шарів із заданим набором параметрів;
- відсутність джерел забруднення і неконтрольованих змін складу матеріалу, як-от окиснення, легування неконтрольованими домішками, втрата летких компонентів тощо під час РФЕ;

- простоту і зручність реалізації контакту розчину–розплаву з підкладкою і подальшого повного видалення розчину–розплаву з поверхні вирощеного епітаксійного шару;

- високу продуктивність та економічність процесу.

Найкраще зазначені вимоги можуть бути реалізовані з використанням способів РФЕ, що ґрунтуються на охолодженні розчину–розплаву.

За апаратурним оформленням різні варіанти рідинної епітаксії можуть бути поділені на епітаксію у відкритій і закритій системах. У першому випадку апаратура забезпечує проходження процесів в умовах неперервного відпомповування робочого об'єму або в умовах інертного газу чи водню, що пропускаються через реактор, у другому – у герметизованому об'ємі, зазвичай у відпаяній кварцовій ампулі. Закриті системи для РФЕ використовуються рідко.

Установки для епітаксійного нарощування з рідкої фази містять певні обов'язкові елементи, що не залежать від конкретного технічного рішення окремих вузлів: камеру чи реактор для обмеження робочого об'єму; нагрівник (зазвичай піч опору); систему високоточного контролю і регулювання температури; систему вакуумування і газопостачання, у яку входить система очищення газів, які використовуються як робоче середовище; пристрій для розміщення підкладок і розплаву та реалізації операцій, пов'язаних з приведенням їх до фізичного контакту.

У відкритій системі підкладка і розплав містяться в різних частинах контейнера, встановленого у кварцовому реакторі, через який пропускається водень. Найвдалішим варіантом апаратурного оформлення РФЕ є установки з горизонтальним розташуванням печі, в яких контакт розчину–розплаву з підкладкою і подальше видалення його з поверхні вирощеного шару здійснюється за допомогою пристрою, який містить елемент, що ковзає. Матеріалом для такого пристрою є зазвичай високочистий графіт, який легко піддається різним видам механічної обробки і не змочується більшістю розплавів, що використовуються при РФЕ напівпровідникових матеріалів. Найбільшого поширення для вирощування багат шарових епітаксійних структур набули контейнери “пенального” та циліндричного типів, в яких елемент, що ковзає, має можливість поступального або обертового руху. Схематично такі контейнери показано на рис. 1.31. Використання контейнера циліндричного типу з елементом, що ковзає, дає змогу, зокрема, отримувати методом РФЕ надтонкі якісні епітаксійні шари завтовшки всього декілька десятків нанометрів.

Питання відтворюваності результатів РФЕ тісно пов'язане з методичними особливостями процесу, до яких належать насамперед стан розчину–розплаву в момент його контакту з підкладкою; товщина шару розчину–розплаву, що контактує з підкладкою; швидкість і температурний інтервал охолодження; кристалографічна орієнтація та якість підготовки поверхні підкладки.

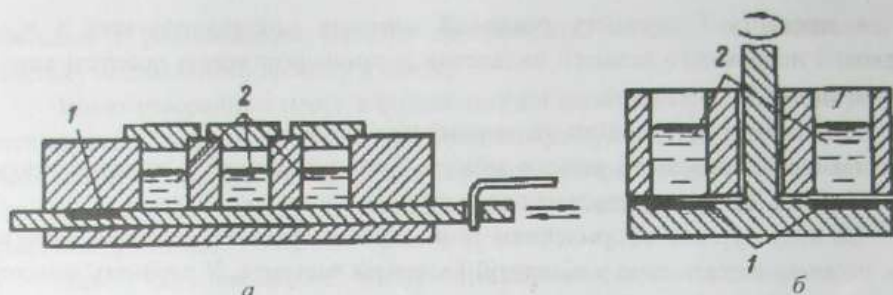


Рис. 1.31. Найпростіші контейнери "пенального" (а) та циліндричного (б) типів для РФЕ: 1 – підкладка; 2 – розчин–розплав

Залежно від співвідношення між дійсною і рівноважною за заданої температури концентрацією розчиненого матеріалу в розчині останній, як зазначалося, може бути ненасиченим, насиченим і пересиченим. Якщо вихідний розчин–розплав ненасичений, то у момент контакту з підкладкою остання починає підрозчинятися до досягнення рівноважної концентрації. За неізотермічних способів нарощування ця концентрація визначається взаємним співвідношенням швидкості розчинення підкладки і швидкості охолодження розчину–розплаву. У разі подальшого охолодження настає пересичення і розчинений матеріал осаджується на підкладку. Хоча підрозчинення підкладки і сприяє видаленню її поверхневої порушеної області, однак його важко контролювати і за значного недонасичення вихідного розчину воно може призводити до порушення планарності межі розділу "підкладка – епітаксійний шар".

Якщо вихідний розчин–розплав насичений, то вважається, що за будь-якого охолодження такого розплаву його склад на межі з підкладкою змінюється відповідно до рівноважної діаграми стану. Такий спосіб отримав назву способу рівноважного охолодження.

Якщо вихідний розчин–розплав пересичений, можливі три методичні різновиди РФЕ залежно від ступеня пересичення. Якщо він нижчий за критичний, за якого в розчині–розплаві можуть самовільно виникати центри кристалізації, то ріст можна вести як в ізотермічних умовах, тобто зберігаючи температуру підкладки і розплаву після приведення їх у контакт один з одним постійною, так і охолодженням системи з постійною швидкістю. У першому випадку ріст припиняється, як тільки знімається початкове пересичення. Тому цей спосіб використовують для нарощування порівняно тонких епітаксійних шарів, не товстіших за кілька мікрон. Він дає змогу нарощувати епітаксійні шари багатокомпонентних твердих розчинів постійного складу.

Якщо вихідне пересичення розчину–розплаву перевищує критичне значення, у розчині–розплаві ще до контакту з підкладкою починається гомогенна

кристалізація і розчин являє собою двофазну систему. Тому спеціально такий спосіб практично не використовується.

Зі сказаного випливає, що ступінь насичення розчину–розплаву перед його контактом з підкладкою є одним з найважливіших параметрів росту і його прецизійний контроль і регулювання є необхідною умовою відтворюваного отримання шарів із заданими параметрами.

При РФЕ перенесення розчиненого матеріалу до поверхні кристалізації здійснюється переважно за рахунок дифузії. Результат перенесення залежить від співвідношення між часом епітаксійного нарощування t і часом, необхідним для дифузії розчиненого матеріалу від дальньої границі розплаву до поверхні кристалізації $\tau = l^2 / D_i^L$, де l – товщина шару розчину–розплаву, D_i^L – коефіцієнт дифузії розчиненого матеріалу i у рідкій фазі. Якщо $t \gg \tau$, то ріст можна розглядати як такий, що відбувається зі скінченної рідкої фази. За зворотного співвідношення $t \ll \tau$ рідку фазу можна розглядати як напівнескінченну. За умови $t \gg \tau$ дифузія за час РФЕ забезпечує масоперенесення розчиненого матеріалу до підкладки із всього об'єму розчину–розплаву. У такому разі прямо залежить від товщини шару розчину–розплаву l і товщина нарощуваного епітаксійного шару. За умови $t \ll \tau$ дифузійний потік не встигає зачепити дальній від поверхні кристалізації розплав, внаслідок чого не весь об'єм розчину–розплаву бере участь у постачанні будівельного матеріалу до поверхні росту. Тому товщина шару, що осаджується, перестає залежати від товщини шару розчину–розплаву, який контактує з підкладкою. Варто не забувати, що зі збільшенням l зростає й імовірність неупорядкованого конвекційного масоперенесення, що ускладнює контроль кінетики епітаксійного росту і відтворюваності отримання хімічно однорідних епітаксійних шарів.

Поділ на “тонкі” і “товсті” шари розчину–розплаву, що відповідають наближенню скінченної і напівнескінченної рідкої фази, є відносним і визначаються значеннями коефіцієнта дифузії у рідкій фазі (які, своєю чергою, залежать від температури та складу розчину–розплаву) та часом росту. Схематично розподіл концентрації розчиненого матеріалу C для різних часів росту t у розчині–розплаві, з якого відбувається ріст кристалічного шару, показано на рис. 1.32. З нього видно, що шар розчину розплаву товщиною l є “товстим” для часу росту t_1 і “тонким” – для часу t_2 .

Важливими для якості епітаксії є швидкість v і температурний інтервал охолодження ΔT . Охолодження розчину, насиченого за температури T_p , викликає ймовірність утворення зародків критичного розміру в пересиченому розчині й ця ймовірність зростає зі збільшенням часу витримки при $T < T_p$. У разі охолодження у малих температурних інтервалах $\Delta T = T_p - T$, що не

перевищують критичного переохолодження $\Delta T_{кр}$ ($\Delta T < \Delta T_{кр}$), підвищення швидкості охолодження за фіксованого значення ΔT означає скорочення часу перебування розчину в пересиченому стані і відповідне зменшення ймовірності гомогенного утворення зародків. За типових технологічних режимів РФЕ ($10 \text{ K/год} \leq v \leq 60 \text{ K/год}$ і $0,1 \text{ см} \leq l \leq 1,0 \text{ см}$) та виконання умови $\Delta T < \Delta T_{кр}$ гомогенного зародкоутворення у рідкій фазі зазвичай не відбувається.

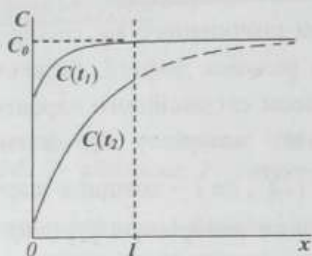


Рис. 1.32. Зміна концентраційного профілю розчиненого матеріалу в рідкій фазі з часом у результаті дифузії його до поверхні кристалізації: C_0 – вихідна концентрація. Час дифузії $t_2 > t_1$

Можливість виникнення критичного пересичення визначається передовсім співвідношенням швидкостей зміни концентрації розчиненого матеріалу в розчині біля фронту кристалізації і швидкістю вирівнювання її в об'ємі розчину–розплаву в результаті масоперенесення. Якщо вважати, що масоперенесення в рідкій фазі здійснюється переважно дифузиею, то для того, щоб запобігти гомогенному утворенню зародків, швидкість охолодження розплаву не повинна перевищувати критичного значення, яке визначається співвідношенням

$$v_{кр} \approx \Delta T_{кр} / \tau = \Delta T_{кр} D_i^L / l^2. \quad (1.74)$$

Розраховані відповідно до (1.74) залежності $v_{кр}$ від l для різних ефективних значень $\Delta T_{кр}$ показані на рис. 1.33.

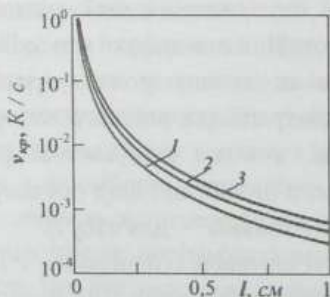


Рис. 1.33. Приблизна залежність критичної швидкості охолодження від товщини шару розчину–розплаву, розрахована для $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ і значень $\Delta T_{кр}$, К: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20

Однак потрібно зазначити, що значення $v_{кр}$, що визначаються співвідношенням (1.74), мають лише оціночний характер. Насправді у разі зменшення швидкості охолодження тривалість перебування розплаву в стані переохолодження збільшується і відповідно зростає ймовірність флуктуаційного утворення зародків критичного розміру в об'ємі рідкої фази. Тому очевидно, що під час охолодження у великих температурних інтервалах навіть за малих швидкостей зниження температури важко уникнути гомогенного зародкоутворення.

Як видно зі співвідношення (1.74), найбільший вплив на величину $v_{кр}$ має товщина шару розчину-розплаву, що контактує з підкладкою. Тому способи РФЕ, які ґрунтуються на використанні тонких шарів розчинів-розплавів, широко застосовуються.

1.6.6. Морфологія поверхні епітаксійних шарів у процесі РФЕ

Завдання тонкоплівкової технології – виростити епітаксійний шар із дзеркальною поверхнею. Але часто поверхня епітаксійних шарів, одержуваних методом РФЕ, не є ідеально гладкою і містить різного роду нерівності. З накопичених експериментальних результатів випливає, що наявність поверхневих нерівностей не залежить від природи одержуваних матеріалів та апаратурного оформлення процесу РФЕ. Водночас дослідження показують, що залежно від методичних особливостей процесу форма і розміри нерівностей можуть значною мірою видозмінюватися.

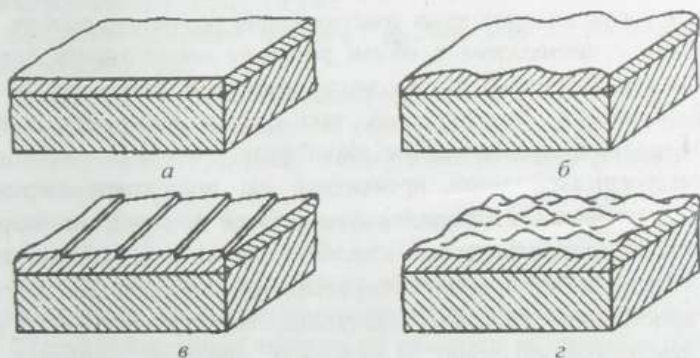


Рис. 1.34. Найхарактерніші типи поверхні епітаксійних шарів:
а – дзеркально-гладка; б – хвиляподібна; в – східчаста; з – комірчаста

Найхарактерніші нерівності, що спостерігаються на поверхні епітаксійних шарів, вирощених методом РФЕ, можна відповідно до їхньої форми

умовно розділити на три типи: 1) східці (гребені, тераси); 2) хвилі (складки) і 3) комірки. Типовий вигляд цих нерівностей показано на рис. 1.34. Їхня висота, залежно від умов епітаксійного нарощування і товщини епітаксійних шарів, може змінюватися у достатньо широких межах: від десятків нанометрів до одиниць мікрометрів.

Найбільше на топологію поверхні півки впливають кристалографічна орієнтація підкладки, концентраційне переохолодження розчину–розплаву, що сприяє порушенню стійкості планарної межі розділу рідкої і твердої фаз, умови масоперенесення в розчині–розплаві, кінетика поверхневих процесів на початковій стадії епітаксійного росту.

Спостереження показують, що наявність східчастих поверхневих нерівностей не залежить від способу контакту підкладки з розчином–розплавом. Однозначно доведено чіткий взаємозв'язок східчастого рельєфу з наявністю відхилення орієнтації підкладки від регулярної кристалографічної поверхні. Під час гомоепітаксійного нарощування на підкладки, орієнтовані в площині (111), встановлено, що у разі точної орієнтації підкладок поверхня одержуваних шарів залишалася гладкою у мікромасштабі незалежно від теплових умов поблизу межі розділу. Водночас відхилення від заданої кристалографічної орієнтації призводило до виникнення на поверхні епітаксійних шарів східців, напрям яких не збігався ні з віссю печі, ні з напрямом видалення розчину–розплаву після закінчення нарощування. Водночас нерівності на поверхні шарів можуть виникати і в результаті зниження стійкості плоскої межі розділу фаз, викликаного концентраційним переохолодженням розчину–розплаву.

На морфологічні особливості шарів можуть впливати умови перенесення маси у розчині–розплаві. За загальними спостереженнями, якість поверхні півки знижується у разі використання товстих шарів розчину–розплаву. Мабуть, причиною цього є виникнення в об'ємі розплаву конвекційних потоків, що призводять до нестабільності потоку маси розчиненої речовини до поверхні кристалізації. Особливо помітну роль такі потоки відіграють з початком гомогенного зародкоутворення в об'ємі рідкої фази.

При гетероепітаксії може проявитися дія додаткових чинників, які впливають на особливості процесів кристалізації і, отже, на морфологію поверхні епітаксійних шарів. До них належить викликана відмінністю періодів кристалічних ґраток матеріалів, що сполучаються, зміна умов зародкоутворення на поверхні кристалізації, генерація додаткових структурних дефектів у вигляді дислокацій невідповідності тощо. Із загальних міркувань випливає, що при гетероепітаксії для виключення додаткових причин, що призводять до порушення гладкості поверхні епітаксійних шарів, необхідно добиватися якомога строгішого узгодження періодів кристалічних ґраток шарів і підкладок. Справді, часто, дотримуючись необхідних умов росту, вдається забезпечити отримання доволі якісної поверхні епітаксійних шарів і в умовах гетероепітаксії.

Підсумовуючи викладене, можемо стверджувати, що найважливішими умовами, дотримання яких сприяє підвищенню якості поверхні епітаксійних шарів, вирощуваних з розчинів–розплавів, є:

- відповідність орієнтації поверхні підкладки кристалографічним площинам з малими значеннями індексів Міллера і мінімізація кута її розорієнтації;
- підвищення густини зародкоутворення на початковому етапі кристалізації плівки переважно за рахунок слабого початкового переохолодження розчину–розплаву;
- забезпечення умов, що перешкоджають розвитку концентраційного переохолодження у розчині–розплаві – створення позитивного температурного градієнта у рідкій фазі, обмеження її товщини, зниження швидкості створення пересичення;
- вибір апаратури і методики РФЕ, що дає змогу під час епітаксійного нарощування забезпечити рівномірність доставки розчиненої речовини до фронту кристалізації (вибір відповідних теплових умов, способу розташування підкладки і товщини шару розчину–розплаву для усунення неконтрольованих конвекційних потоків).

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке рідиннофазна епітаксія?
2. Що таке розчин–розплав для РФЕ і які його основні особливості?
3. Сформулюйте основні вимоги до хімічного елемента, який може використовуватися як розчинник у технології РФЕ.
4. Сформулюйте основні переваги і недоліки РФЕ як технологічного методу вирощування тонких плівок.
5. На підставі T - x діаграми бінарної сполуки AB вкажіть температури, за яких для деякого складу розчину–розплаву A - B сполука AB : а) не може співіснувати з ним у термодинамічній рівновазі; б) співіснує з ним у термодинамічній рівновазі; в) утворює з ним двофазну систему.
6. Дайте визначення концентраційного переохолодження, поясніть механізм його виникнення та запропонуйте способи запобігання цьому явищу.
7. Від яких чинників і як залежить мінімальне значення температурного градієнта, необхідного для запобігання концентраційному переохолодженню за РФЕ?
8. Сформулюйте основні чинники, які впливають на швидкість росту епітаксійного шару в технології РФЕ та опишіть особливості її зміни під час росту шару.
9. Поясніть суть основних проблем та опишіть особливості легування сторонніми домішками епітаксійних шарів в умовах РФЕ.
10. Поясніть причини та механізми сегрегації домішок між рідкою і твердою фазами. Дайте визначення коефіцієнта сегрегації домішок та оцініть діапазон зміни його можливих значень.

11. Опишіть роль підкладки в технології РФЕ та сформулюйте основні вимоги до неї.
12. Сформулюйте критерії класифікації та прокласифікуйте різні способи РФЕ як технологічного методу вирощування тонких плівок.
13. Проаналізуйте основний спосіб РФЕ – спосіб програмованого охолодження розчину–розплаву стосовно основних технологічних процесів, які його формують, та ролі цих процесів у технології вирощування тонкої плівки.
14. Сформулюйте і дайте коротку характеристику основних етапів, які визначають суть РФЕ як технологічного методу вирощування тонких плівок.
15. Як впливають швидкість охолодження розчину–розплаву та форма кривої ліквідусу на швидкість створення пересичення у розчині–розплаві?
16. Назвіть основні чинники, які використовуються в технології РФЕ для перенесення розчиненої речовини в рідкій фазі та коротко охарактеризуйте їхній вплив на ріст плівки.
17. Поясніть суть, спільні і відмінні риси процесів дифузії і конвекції.
18. Сформулюйте основні вимоги до методики та апаратури для РФЕ.
19. Охарактеризуйте коротко суть відкритих і закритих систем РФЕ.
20. Охарактеризуйте типові риси морфології поверхні епітаксійних шарів у випадку РФЕ і поясніть, які чинники, як і чому впливають на неї?

ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КВАНТОВИХ НИТОК

Квантова нитка – це квантово-розмірна структура, обмежена у двох напрямках розмірами, співрозмірними з довжиною дебройлівської хвилі вільного електрона. Для отримання ансамблів квантових ниток може бути застосована низка різних технологічних методів. Історично так склалося, що першими із них були методи, які ґрунтуються на використанні можливостей епітаксійних технологій вирощування квантово-розмірних шарів і літографії. Умовно їх можна назвати літографічними методами. Пізніше почали розвиватися методи, що використовують ефекти самоорганізації елементів квантово-розмірного масштабу і які не потребують для своєї реалізації використання процесів літографії. У цьому параграфі ми проаналізуємо різні підходи, які використовуються для формування квантових ниток та їхніх сукупностей.

2.1. ЛІТОГРАФІЧНИЙ МЕТОД СТВОРЕННЯ КВАНТОВИХ НИТОК

Реалізація цього методу створення квантових ниток ґрунтується на поєднанні можливостей МПЕ і літографії. Роль першої – сформувати на плоскій поверхні підкладки досконалий епітаксійний квантово-розмірний шар, роль другої – сформувати належні передумови для розділення цього квантового шару на сукупність квантових ниток за допомогою травлення. Для отримання квантових ниток шириною в десятки нанометрів, за якого вже добре проявляється розмірне квантування енергії електронів, не обов'язково робити смужки саме такої ширини, що вимагає застосування техніки літографії дуже високого розділення. Річ у тім, що на бокових гранях витравлених ниткоподібних смужок, як і на вільній поверхні напівпровідника, утворюються поверхневі стани, які, як правило, приводять до створення збіднених поверхневих шарів. Ці шари спричиняють додаткове звуження провідного каналу, в результаті чого квантові ефекти можна спостерігати і в смужках більшої ширини – близько десятої частки мікрометра.

Літографія – це створення захисної маски, необхідної для локальної обробки напівпровідникової пластини при формуванні структур інтегрованих схем заданих розмірів і конфігурації за допомогою перенесення геометричного рисунка шаблону чи маски на поверхню пластини.

Для літографії на поверхню пластини наносять шар так званого резисту – матеріалу, чутливого до випромінювання певної довжини хвилі, після чого резист засвічують через шаблон. Потім засвічений резист обробляють у відповідному проявнику, що дає змогу вилучити з поверхні пластини або незасвічені (у разі так званих негативних резистів), або засвічені (у разі позитивних резистів) ділянки резиста. Резист, який залишився після засвічування і проявлення на пластині, захищає її поверхню від впливу зовнішніх чинників – травників, які використовуються на наступному етапі формування структури для витравлювання очищених проявником ділянок пластини. Протравивши очищені від резиста ділянки поверхні на потрібну глибину, можна сформувати на пластині різні рисунки, зокрема й ансамблі квантових ниток, якщо поверхню, що піддається травленню, є квантовий шар, а травлення здійснюється на глибину, що перевищує товщину шару. Схематично описане формування квантових ниток з двовимірного квантового шару за допомогою літографії показано на рис. 1.35.

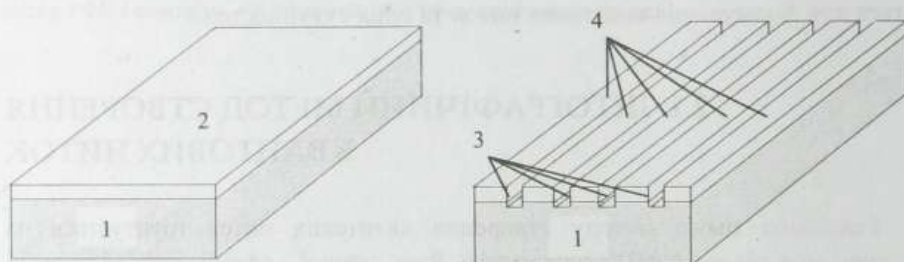


Рис. 1.35. Формування квантових ниток з двовимірного шару за допомогою електронної літографії: 1 – підкладка; 2 – квантовий шар; 3 – витравлені ділянки; 4 – сформована квантова нитка

Розрізняють літографію оптичну (довжина хвилі випромінювання $\lambda \sim 300 - 400$ нм, ультрафіолет), рентгенівську ($\lambda \sim 0,1 - 10$ нм) та електронну або іонну ($\lambda \sim 0,1$ нм). Довжина хвилі випромінювання, що використовується, визначає роздільну здатність того чи іншого виду літографії. Принципові обмеження на величину роздільної здатності пов'язані з хвильовими властивостями випромінювання, що застосовується при літографії – з його дифракцією.

У “класичній” фотолітографії, що використовує електромагнітне випромінювання зазначеного вище ультрафіолетового діапазону, мінімальна ширина лінії зображення, яку можна сформувати, теоретично досягає 0,2 мкм. Практично ж вона становить приблизно 1 мкм. Основним інструментом сучасної мікроелектроніки є ультрафіолетові промені з довжиною хвилі 151 нм. 65-нанометровий рисунок внутрішньої структури процесора чи кристала флеш-

пам'яті наносять на кремнієву пластину, покриту тонким шаром фоторезистивного матеріалу за допомогою шаблона і випромінювання ексимерного лазера, що працює у жорсткому ультрафіолеті на вказаній довжині хвилі.

Значно вищою роздільною здатністю, ніж фотолітографія, володіють рентгенівська, іонна та електронна літографії. Практично мінімальна ширина лінії зображення при їхньому застосуванні доходить до 10 нм. Найвищу роздільну здатність забезпечує електронна літографія, оскільки електронний пучок може бути розігнаний до дуже високих енергій. У результаті довжина хвилі високоенергетичних електронів $\lambda = h/\sqrt{2mE}$ може бути на 4–5 порядків менша, ніж довжина хвилі ультрафіолетового випромінювання і сягати 0,02 – 0,5 нм. Це дає змогу за допомогою так званих електричних і магнітних лінз фокусувати електронні промені у пучки дуже малого діаметра (частки мікрона) і створювати чіткіші і дрібніші рисунки на поверхні покритого електронним резистом квантового шару. Мінімальні латеральні розміри (ширина) одновимірних квантових ниток, які нині вдається отримувати з використанням електронної літографії, зазвичай становлять кілька десятків нанометрів. Крім високої роздільної здатності, дуже значною перевагою електронної літографії є те, що необхідну поверхню можна вибірково сканувати електронним променем без використання шаблона, керуючи пучком за допомогою все тих самих електричних і магнітних лінз. Як резист в електронній літографії використовують матеріали, одержані на основі спеціальних складних полімерів.

Іншим доволі поширеним методом створення поверхневих періодичних структур сьогодні є метод лазерної інтерференційної літографії. Для формування за його допомогою одновимірних ґраток використовують експонування інтерференційної картини, яку отримують суперпозицією двох лазерних променів. Схематично цей процес показано на рис. 1.36, на якому також наведено приклад топологічного рисунка, одержаного цим методом.

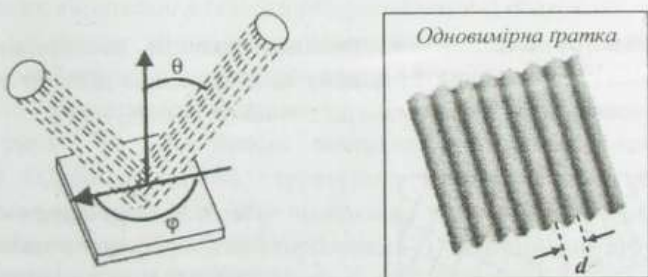


Рис. 1.36. Схема орієнтування лазерних променів при отриманні одновимірних ґраток (ліворуч) і приклад зображення в фоторезисті, що отримується у результаті інтерференції двох лазерних променів (праворуч)

Період одновимірної ґратки d , отриманої в результаті інтерференції двох лазерних променів, визначається довжиною хвилі випромінювання λ і кутом Θ між променями, що падають, і задається таким співвідношенням:

$$d = \frac{\lambda}{2} \sin \Theta. \quad (2.1)$$

Головним недоліком літографічних методів створення квантових ниток є те, що їхній латеральний розмір по довжині нитки не є сталим. Відзначаються й інші дефекти структури, які вносяться під час літографії і травлення. Сукупно всі ці чинники впливають на енергетичну відстань між одновимірними підзонами, які детально розглядатимуться далі і які, власне, визначають специфіку квантових ниток як одновимірних об'єктів. Внаслідок цього впливу енергетичне положення одновимірних зон у різних точках нитки виявляється різним – одновимірні зони зазнають розширення. Зважаючи на те, що у структурах таких розмірів, про які йдеться, енергетична відстань між одновимірними зонами є доволі малою, розширення зон, що спричиняється наявністю вказаних неоднорідностей і дефектів, може ставати співмірним з відстанню між зонами. Все це призводить до того, що виникають проблеми і труднощі у реалізації потенціальних можливостей, притаманних квантовим ниткам як фізичним системам. Тому були розроблені й реалізовані інші, інколи дуже витончені і специфічні, технологічні підходи для одержання структур з одновимірними провідними каналами, в яких вдасться уникнути труднощів, притаманних одновимірним структурам, які створюють літографічним способом.

2.2. ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ ПРОВІДНИХ КАНАЛІВ

Ефективного обмеження латеральних розмірів двовимірних систем і одержання квазіодновимірних провідних каналів можна досягти в структурі з польовими електродами, схематично показаній на рис. 1.37.

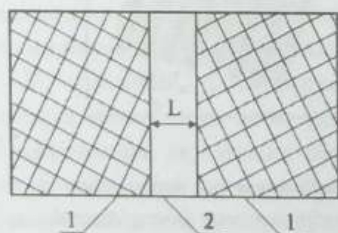


Рис. 1.37. Структура з керуваною ефективною шириною одновимірного провідного каналу на гетеропереході GaAs/AlGaAs: 1 – польові електроди; 2 – квазіодновимірний провідний канал; L – ширина каналу

Технологічно квазіодновимірна структура з польовими електродами, яка дає змогу реалізувати одновимірний провідний канал, була реалізована на гетеропереході між вузькощілинним арсенідом галію і його твердим розчином з арсенідом алюмінію. Функціональна роль гетеропереходу широкощілинний – вузькощілинний напівпровідник полягає у створенні двовимірного провідного каналу. Такий $2D$ канал може виникати на гетеропереході з боку вузькощілинного напівпровідника (як і чому це відбувається, детально аналізується нижче в п. 7.4.1). Функціональна роль польових електродів полягає в тому, щоб перетворити двовимірний провідний канал на одновимірний. Для цього польові електроди наносять на поверхню широкощілинного $AlGaAs$ паралельно один до одного. У разі прикладання до електродів від'ємної напруги $2D$ електрони виштовхуються з двовимірного провідного каналу на гетеропереході під електродами у зазор між ними. У цьому зазорі і відбувається формування одновимірного провідного каналу.

Шириною $1D$ каналу L можна керувати, змінюючи потенціал електродів. Якщо він буде достатньо високим, ширина каналу L стане достатньо малою. У результаті двовимірні електрони у каналі трансформуються в одновимірні, тобто такі, які можуть вільно рухатися тільки в одному напрямку – вздовж осі каналу.

2.3. ВИКОРИСТАННЯ ПРОФІЛЬОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КВАНТОВИХ НИТОК

Для того, щоб знизити концентрацію дефектів під час виготовлення одновимірних структур та отримати латеральні розміри, порівнянні з вертикальними, був розроблений оригінальний метод створення одновимірних структур на так званих віцинальних (слабко розорієнтованих) поверхнях.

Реалізація методу віцинальних поверхонь ґрунтується на використанні залежності вільної енергії поверхні кристала від її кристалографічної орієнтації. Цю залежність можна використати технологічно, оскільки практично можна реалізувати умови, за яких плоска поверхня буде розпадатися на серію поверхонь зі сходиноподібною структурою. Так може відбуватися, коли плоска поверхня має велику питому поверхневу енергію. Тоді вона спонтанно трансформується у профільовану горбочками і западинами структуру, що приводить до зменшення повної вільної енергії поверхні, незважаючи на збільшення її площі.

Залежність поверхневої енергії кристала від кристалографічної орієнтації поверхні зумовлена тим, що поверхні різної орієнтації мають різну густину поверхневих атомів, а останні, своєю чергою, різну кількість обірваних хімічних

зв'язків. Це наочно ілюструє рис. 1.38, де показано вид зверху на три головні площини – (100), (110) і (111) – кристалічної ґратки цинкової обманки, в якій кристалізуються, зокрема, сполуки типу $A^{III}B^V$, на яких цей метод був вперше реалізований.

У структурах цинкової обманки кожен атом має чотирьох найближчих сусідів з атомів іншого сорту. Якщо поверхня підкладки має орієнтацію типу (100), то тоді кожен атом поверхні має два сформовані sp^3 зв'язки з найближчими сусідами із об'ємного шару, що лежить під поверхнею, і два обірвані зв'язки. При цьому структура поверхні (100) не залежить від того, якими атомами – A чи B – утворено крайній шар.

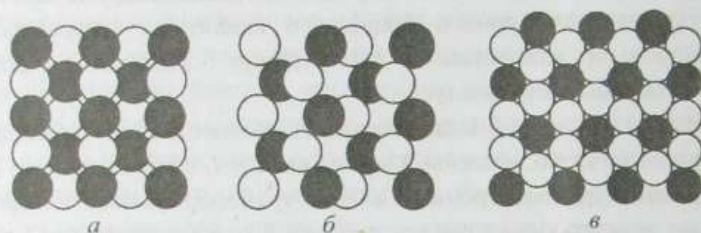


Рис. 1.38. Вид зверху на площини кристалічної структури типу цинкової обманки: а – (100), б – (110), в – (111)

Площина (110) містить однакову кількість атомів A і B . Кожен атом поверхні має два сформовані зв'язки з найближчими сусідами того самого шару, що і він, третій сформований зв'язок з найближчим сусідом із шару, що лежить під ним, а один зв'язок завжди обірваний.

Якщо поверхнею, що обмежує кристал, є площина кристалографічної орієнтації (111), то її формують тільки атоми одного сорту – A або B . Щодо кількості найближчих сусідів, з якими ці атоми мають сформований хімічний зв'язок, і кількості обірваних хімічних зв'язків можливі дві принципово дуже різні ситуації. В одній із них кожен з поверхневих атомів може мати три сформовані зв'язки з трьома сусідами з попереднього атомного шару, а один зв'язок залишається вільним, обірваним. В іншому разі ситуація зворотна: поверхневий атом має один сформований зв'язок з сусідом з попереднього атомного шару, а три зв'язки обірвані. Відповідно до цього шари, які утворюються атомами A і B за першої і другої ситуації, розташовуються не на однаковій відстані один від одного. Шари, що мають три сформовані зв'язки на атом, розділені меншими проміжками, ніж шари, що містять один зв'язок на атом, а відтак сильніше зв'язані між собою. Ці два випадки чергуються, коли площини (111) утворюють шар за шаром.

Якщо кристал розрізаний перпендикулярно до напрямку [111] так, що розривається тільки один зв'язок (розріз, що вимагає розриву трьох зв'язків, потребує більших затрат енергії), поверхня, що формується атомами A , не має електронів, які би не були зв'язані, оскільки атом A має три електрони на зовнішній електронній оболонці. Поверхня B атомів має два електрони на звисаючих вільних зв'язках, оскільки атом B має п'ять електронів на зовнішній електронній оболонці. Внаслідок цього поверхні типу (111) у сполуках $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ є полярними, тобто володіють відмінним від нуля поверхневим дипольним моментом.

Різна кількість обірваних зв'язків на різних поверхнях кристала $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ та різна віддаль між атомами і поверхневими шарами зумовлює різні значення його поверхневої енергії. Тому розорієнтація (нахил під деяким кутом) плоскої поверхні кристала відносно кристалографічної грані веде до збільшення кількості обірваних хімічних зв'язків атомів, що формують цю поверхню, збільшення віддалі між ними. Це вестиме до того, що така поверхня матиме більшу питому поверхневу енергію, ніж основна кристалографічна грань, до якої вона дещо нахилена. Внаслідок цього розорієнтована поверхня буде нестабільною. Це принципово змінює умови росту на ній кристалічного епітаксійного шару.

Згідно з термодинамічною теорією росту кристалів, розробленою П. Гіббсом і П. Кюрі, в умовах термодинамічної рівноваги з навколишнім середовищем кристал намагається набутти форми, яка за заданого об'єму характеризується мінімумом поверхневої енергії U :

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum S_i \sigma_i = \min \\ (V &= \text{const}, T = \text{const}) \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

де S_i – площа i -ї грані кристалічного багатогранника; σ_i – питома поверхнева енергія цієї грані; V – об'єм кристала; T – температура.

Якщо кристалографічна площина, що відповідає віцинальній поверхні підкладки, володіє великою питомою поверхневою енергією, то у разі нарощування на таку поверхню тонкого епітаксійного шару повторення кристалографічної орієнтації підкладки для нього буде енергетично не вигідним. Може існувати ситуація, коли найменшою сукупною поверхневою енергією, яка визначається не тільки питомим її значенням, але й сумарною площею, буде володіти не плоска плівка, а східчаста структура, поверхні сходинок та уступів якої формуються кристалографічними площинами з меншою питомою поверхневою енергією. Очевидно, що така ситуація виникатиме, коли вииграш у сумарній поверхневій енергії $\sum S_i \sigma_i$, зумовлений зменшенням питомої поверхневої енергії кожної із граней, що формують сходинки, домінуватиме над програшем,

зумовленим збільшенням сумарної поверхні шару ΣS_i за заданої маси нарощеного на підкладку матеріалу. Зрозуміло також, що такого виграшу важко досягти, якщо всі основні кристалографічні площини з малими значеннями індексів Міллера, що мають малу питому поверхневу енергію, створюватимуть великі кути з поверхнею підкладки, оскільки сумарна площа східчастої поверхні буде надто великою. Виграшу можна досягти, коли хоча би одна із цих площин буде утворювати з поверхнею підкладки невеликий кут, тобто коли поверхня буде віцинальною. Набір оптимальних кристалографічних орієнтацій поверхонь та уступів сходинок визначатиметься умовою мінімуму енергії системи. Отже, нарощування епітаксійного шару на віцинальну поверхню підкладки може забезпечувати можливість отримувати східчастий профіль шару з певним упорядкуванням у їхньому розташуванні, просторовій орієнтації і висоті.

Механізм формування періодично профільованої структури можна пояснити на підставі концепції капілярних явищ на поверхні твердих тіл.

Потенціальна енергія взаємодії двох атомів U як функція відстані r між ними має загальновідомий вигляд, показаний на рис. 1.39.

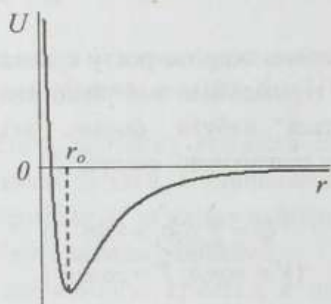


Рис. 1.39. Потенціальна енергія взаємодії двох атомів U як функція відстані r між ними

Значення r_0 , за якого потенціальна енергія взаємодії атомів має мінімум, відповідає рівноважній відстані між ними в кристалі. Зі збільшенням відстані між атомами їхня взаємодія швидко зменшується, і вже за деякої величини r_{ef} , що дорівнює кільком значенням r_0 , цією взаємодією цілком можна знехтувати. Це означає, що кожен атом зазнає ефективного притягання з боку тільки тих своїх сусідів, які перебувають від нього на відстані, що приблизно дорівнює або менша від r_{ef} . Внаслідок цього для атомів, що розміщені в об'ємі зразка на віддалі r_{ef} від поверхні, кількість атомів з усіх боків, що ефективно взаємодіють з ним, є однаковою, і тому рівнодійна всіх сил, які діють на такий атом, у середньому дорівнює нулю.

Зовсім інакшою є ситуація для атомів, що розташовані від поверхні зразка на відстані, меншій за r_{ef} . Кількість атомів, які притягають його з боку об'єму, переважатиме кількість атомів, які притягають цей атом з боку поверхні. У результаті на кожен атом, що міститься у приповерхневому шарі товщиною r_{ef} , діє сила, спрямована всередину кристала. Її величина зростає у напрямку від внутрішньої до зовнішньої границі шару. Внаслідок цього рівноважна віддаль між поверхневими атомами відрізняється від рівноважної віддалі між атомами в об'ємі, а сама поверхня кристала має додаткову потенціальну енергію.

Внаслідок наявності поверхневої енергії будь-яка система, зокрема і кристалічна структура, що формується, намагається зменшити свою поверхню. Схильність поверхні до скорочення призводить до того, що вона "тисне" з деякою силою на внутрішні ділянки, які межують з нею. У рідині ці сили називають силами поверхневого натягу. Отже, з мікроскопічного погляду поверхню кристала можна розглядати як пружно напружений шар, поверхневий натяг у межах якого призводить до появи додаткового тиску, аналогічного до тиску Лапласа під викривленою поверхнею рідини. Виникнення такого тиску для випадку рідини ілюструє рис. 1.40.

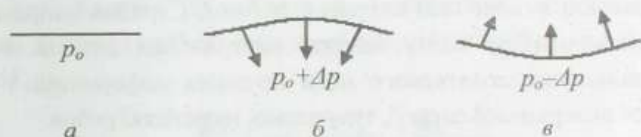


Рис. 1.40. Виникнення додаткового тиску, спричиненого викривленням поверхні рідини

Якщо поверхня рідини не є плоскою, то вона намагається скоротитися. Скорочується вона завдяки зменшенню кривизни поверхні, що спричиняє виникнення тиску, додаткового до того тиску p_0 , якого зазнає рідина з плоскою поверхнею (рис. 1.40, а). У разі випуклої поверхні додатковий тиск додатний – поверхня, що намагається скоротитися, стискає рідину (рис. 1.40, б). В увігнутої поверхні додатковий тиск від'ємний – поверхня, що намагається скоротитися, розтягує рідину (рис. 1.40, в).

Додатковий тиск під довільною поверхнею описується формулою Лапласа

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.3)$$

де α – коефіцієнт поверхневого натягу, тобто сила поверхневого натягу, яка припадає на одиницю довжини замкнутого контуру; R_1 і R_2 – радіуси кривизни

поверхні у будь-якій точці поверхні у двох довільних взаємно перпендикулярних площинах. Якщо центр кривизни нормального перерізу розміщений під цією поверхнею, відповідний радіус кривизни вважається додатним, а якщо центр кривизни розташований над поверхнею, радіус кривизни від'ємний. Для плоскої поверхні радіус кривизни нескінченно великий.

Наявність додаткового тиску деформує приповерхневі атомні шари. Для плоскої кристалічної поверхні, кристалографічна орієнтація якої задається напрямком нормалі \mathbf{m} до неї, залежність поверхневої енергії γ від деформації може бути подана у вигляді розкладу в ряд за компонентами тензора деформації $\varepsilon_{\alpha\beta}$:

$$\gamma(\mathbf{m}; \varepsilon_{\alpha\beta}) = \gamma_0(\mathbf{m}) + \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{m})\varepsilon_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} S_{\alpha\beta\gamma\psi}(\mathbf{m})\varepsilon_{\alpha\beta}\varepsilon_{\gamma\psi} + \dots \quad (2.4)$$

де \mathbf{m} – нормаль до поверхні; $\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{m})$ – тензор поверхневих натягів; $S_{\alpha\beta\gamma\psi}(\mathbf{m})$ – так звані надлишкові поверхневі пружні модулі, які можуть бути як додатними, так і від'ємними.

Якщо кристалічна поверхня складається з двох плоских ділянок, нахилених одна до одної під деяким кутом, то на місці злому існує ребро. На ребрі нормаль до поверхні змінює свій напрям стрибком. Стрибок напрямку нормалі спричиняє стрибкоподібну зміну тензора поверхневих натягів. Результатом цього стає виникнення додаткового поля пружних деформацій у кристалі і поява складової поверхневої енергії, зумовленої наявністю ребра.

Взаємодія полів пружних деформацій, зумовлених поверхневим натягом і наявністю ребра, спричиняє появу додаткового внеску у поверхневу енергію, який, внаслідок наявності лінійного за деформацією доданку в енергії (2.4), виявляється від'ємним. Від'ємний знак внеску означає, що поява цієї складової поверхневої енергії сприяє релаксації пружної енергії системи загалом, а, отже, наближає її до рівноважного стану. Зважаючи на це, останню складову поверхневої енергії ламаної поверхні кристала називають енергією пружної релаксації.

Якщо кристалічна поверхня складається не з двох, а з великої кількості плоских ділянок, нахилених між собою під деяким кутом й упорядковано розміщених одна щодо іншої, структура набуває вигляду, який називають профільованим, або фасетованим. Така структура показана на рис. 1.41.

Поверхнева енергія профільованої структури буде залежати від величини періоду D і кристалографічних та пружних характеристик площин, що її формують. Якщо питома величина цієї енергії матиме мінімум за деякого значення D , яке можна назвати D_{opt} , і цей мінімум виявиться нижчим за питому поверхневу енергію деякої третьої плоскої кристалографічної площини, то це означатиме, що у разі нарощування тонкого епітаксійного шару на цю третю

поверхню йому буде енергетично невигідно повторювати її орієнтацію, а вигідно буде за допомогою самоорганізації формувати поверхню, профільовану площинами перших двох кристалографічних орієнтацій, упорядкованих у періодичну структуру з періодом D_{opt} .

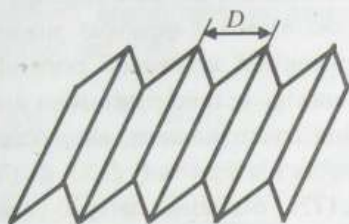


Рис. 1.41. Періодично профільована (фасетована) поверхня з періодом D

Повна енергія E періодично профільованої поверхні з періодом D , подібної до показаної на рисунку, нормована на одиницю площі початково плоскої поверхні, з огляду на сказане вище може бути подана сумою поверхневої вільної енергії нахилених граней E_{surf} , яка для кожного набору орієнтацій цих площин буде деякою константою, короткодіючої (тобто локалізованої в області ребер) складової енергії ребер E_{edges} та енергії пружної релаксації $\Delta E_{elastic}$:

$$E = E_{surf} + E_{edges} + \Delta E_{elastic}, \quad (2.5)$$

де

$$\left. \begin{aligned} E_{surf} &= \text{const}(D) \\ E_{edges} &= C_1 D^{-1} \\ \Delta E_{elastic} &= -C_2 D^{-1} \ln(D/a) \end{aligned} \right\}. \quad (2.6)$$

В останній доданок співвідношення (2.6) період профільованої нахиленими поверхнями структури входить і в чисельник, і в знаменник. Це означає, що залежність її повної поверхневої енергії $E(D)$ є немонотонною функцією періоду. Інакше кажучи, повна поверхнева енергія профільованої структури завжди має мінімум за деякого значення її періоду. Це оптимальне значення періоду D_{opt} буде визначатися пружними властивостями системи і кристалографічною орієнтацією нахилених поверхонь. Повторимо ще раз, що якщо за величини періоду D_{opt} поверхнева енергія (2.5) профільованої поверхні виявиться меншою за поверхневу енергію (2.4) плоскої поверхні, то у разі

нарощування на таку плоску поверхню епітаксійного шару останньому буде енергетично вигідно спонтанно трансформуватися у періодичну профільовану структуру. На практиці це спостерігається у разі використання для нарощування подібних епітаксійних структур підкладок з віцинальними поверхнями та поверхнями з великими значеннями індексів Міллера (*hkl*). Останні характеризуються малою густиною атомів і великою міжатомною віддаллю, тому внаслідок специфіки координатної залежності потенціальної енергії взаємодії атомів (див. рис. 1.39) володіють великою питомою поверхневою енергією. На експерименті профілювання спостерігалось, наприклад, для поверхонь, віцинальних до кристалографічних площин типу (100) на *GaAs* і *AlAs*, на поверхнях з індексами Міллера (311), (775) тих самих матеріалів тощо.

Періодичне профілювання поверхні епітаксійного шару, нарощеного на віцинальну поверхню підкладки, створює сприятливі вихідні умови для прямого вирощування упорядкованих ансамблів квантових ниток на таких профільованих поверхнях. Цього можна добитися, якщо, наносючи на профільовану поверхню деякий матеріал, забезпечити умови, за яких йому було би вигідно концентруватися біля підніжжя сходинок структурного профілю вздовж їхніх ребер. Реально такі умови можна реалізувати в різний спосіб. Наприклад, якщо на сформовану на першому етапі технологічного процесу профільовану поверхню на наступному етапі в епітаксійному режимі нанести невелику кількість речовини, яка погано вбудовується у структуру профільованого шару, але володіє високим коефіцієнтом поверхневої дифузії. Тоді внаслідок швидкої міграції поверхнею шару атоми цієї речовини будуть стягуватися до підніжжя сходинок і формувати вздовж них структури на зразок квантових ниток. Саме така ідея була реалізована в арсеніді галію, використовуючи як матеріал для формування одновимірних каналів олово.

На підкладку *GaAs(Cr)*, розорієнтовану на невеликий кут (зазвичай від 0,3 до 1°) відносно базової площини (100) до площини (110), методом МПЕ нарощували шар *i-GaAs* – відповідно до наведеного вище аналізу забудови цих площин саме профілюванням ними можна отримати максимальний вигравш у питомих поверхневих енергіях. При цьому на віцинальній поверхні підкладки формувалася система сходинок. Після того, як система сходинок була сформована, на профільовану поверхню нарощеного епітаксійного шару наносили олово. Маючи атомний радіус, який значно відрізняється від атомного радіуса галію, олово погано вбудовується у кристалічну ґратку *GaAs*. Водночас, маючи високу дифузійну рухливість, воно мігрує поверхнею. А оскільки усі кристалічні вузли, сходинок тощо на поверхні є добрими зародками нової фази, олово переважно накопичується біля підніжжя сходинок і за загальної його невеликої кількості стягується до них, утворюючи систему квазіодновимірних ниток.

Після нанесення олова на структуру знову нарощували шар *i-GaAs*, яким фіксували сформований розподіл олова у вигляді впорядкованої системи квантово-розмірних ниток. Зверху наносили контактний шар легovanого арсеніду галію. В результаті отримували структуру з одновимірними протяжними каналами з підвищеною концентрацією олова, орієнтованими вздовж напрямку $[110]$, як це ілюструє рис. 1.42.

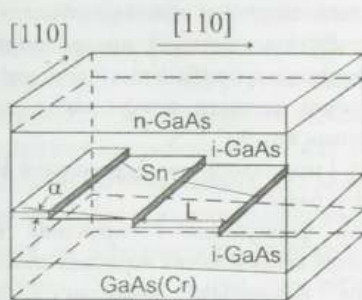


Рис. 1.42. Структура з квазіодновимірними каналами олова в *GaAs*

Теоретично вивчалися і технологічно досліджувалися й інші можливості створення одновимірних структур, зокрема, коли матеріали, що епітаксійно приводяться у фізичний контакт, добре узгоджені за параметром кристалічної ґратки, а їхні поверхні нестійкі щодо профілювання. Останнє, як ми бачили, є справедливим для віцинальних поверхонь та поверхонь з високими значеннями індексів Міллера.

Повна енергія гетерофазної системи “профільована поверхня + нарощуваний матеріал” дорівнює

$$E = E_{surf} + E_{edges} + \Delta E_{elastic} + E_{interface}, \quad (2.7)$$

де останній доданок задає енергію межі розділу. Вибір між двома можливими режимами росту – однорідне покриття періодично профільованої поверхні чи неоднорідне у вигляді періодичної структури типу квантових ниток – визначається тим, змочує чи ні матеріал, що осаджується, профільовану поверхню. Перше виникає у разі змочування підкладки (наприклад, під час осадження *AlAs* на періодично профільовану віцинальну поверхню (100) *GaAs*, розорієнтовану на 3° в напрямку $[1\bar{1}0]$), друге – навпаки, у разі незмочування поверхні (наприклад, під час осадження *GaAs* на періодично профільовану віцинальну поверхню (100) *AlAs*, розорієнтовану на 3° в напрямку $[1\bar{1}0]$, а також під час осадження *GaAs* / *AlAs*(311) і *AlAs* / *GaAs*(311)). Експериментальними дослідженнями на системі *GaAs* / *AlAs*(311), зокрема, доведено можливість безпо-

середнього формування системи квантових ниток за умови належного зарощування сформованої на профільованих поверхнях дискретної структури.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте, які основні проблеми виникають під час нарощування однорідних ансамблів квантових ниток, і як вони вирішуються на сучасному етапі.
2. Обґрунтуйте потреби і можливості використання літографії у сучасних технологічних методах нарощування ансамблів квантових ниток.
3. Сформулюйте основні переваги використання електронної літографії для формування ансамблів квантових ниток.
4. Сформулюйте суть і можливості для формування ансамблів квантових ниток лазерної інтерференційної літографії.
5. Поясніть механізм формування і керування шириною одновимірного провідного каналу за допомогою використання польових електродів.
6. Дайте визначення віцинальної поверхні і покажіть можливість її використання для формування ансамблів квантових ниток.
7. Поясніть механізм формування періодично профільованої структури на підставі концепції капілярних явищ на поверхні твердих тіл.
8. Сформулюйте чинники, від яких залежить повна енергія періодично профільованої поверхні з періодом D .
9. Покажіть, як періодичне профілювання поверхні може бути використано для прямого вирощування упорядкованих ансамблів квантових ниток.
10. Обґрунтуйте можливість створення одновимірних структур на базі матеріалів, добре узгоджених за параметром кристалічної ґратки, що епітаксійно приводяться у фізичний контакт.

ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК

Квантова точка – це квантово-розмірна структура, обмежена в усіх трьох напрямках розмірами, співрозмірними з довжиною дебройлівської хвилі вільного електрона. На відміну від абстрактного поняття “математична точка”, яка не має розмірів, квантова точка – це структура цілком реальних розмірів, що містить багато тисяч атомів. У технологічних методах, які застосовувалися і застосовуються для одержання ансамблів квантових точок, можна виділити три порівняно самостійні підходи до розв’язання цієї задачі. Два із них розвивають ідеї, покладені в основу технології вирощування квантових шарів і квантових ниток, третій ґрунтується на використанні підходів і можливостей колоїдної хімії. Напевно, нині можна говорити вже про розвиток нового, четвертого напрямку технології формування квантових точок, який отримав назву зондової нанотехнології – формування нанометрових об’єктів за допомогою зонда сканувального тунельного мікроскопа чи кантилевера атомно-силового мікроскопа.

У перших двох методах формування ансамблів квантових точок за основу беруться можливості сучасної молекулярно-променевої епітаксії контрольованого, заздалегідь заданого нанесення будь-якої (важливо – як завгодно малої) кількості довільного матеріалу на підкладку. Так само може бути використаний і метод МОС гідридної епітаксії. Ці підходи відрізняються використанням різного ступеня узгодження параметрів кристалічної ґратки нарощуваного шару і підкладки. У першому підході ці параметри повинні максимально узгоджуватися між собою, у другому – істотно відрізнятися, що природніше, коли йдеться про різний хімічний склад підкладки та епітаксійного шару. Метод колоїдної хімії ґрунтується на формуванні впорядкованих систем нанооб’єктів із пересичених розчинів напівпровідникових матеріалів в органічних розчинниках. Основу методу зондових нанотехнологій становить перенесення атомів із загостреного кінця тунельного зонда на підкладку в сильному електричному полі.

3.1. ЛІТОГРАФІЧНИЙ МЕТОД СТВОРЕННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК

За узгодження параметрів кристалічної ґратки нарощуваного епітаксійного шару і підкладки для остаточного формування ансамблю квантових точок додатково застосовуються можливості електронної чи іонної літографії,

подібно до того, як це робиться під час формування сукупності квантових ниток. У цьому разі сканування електронним променем по електронному резисту, який покриває поверхню попередньо нарощеного методом МПЕ квантового шару необхідного напівпровідника, відбувається не в одному, а в двох взаємно перпендикулярних напрямках. Після проявлення відсканованого електронним променем резиста, його фіксування, витравлювання звільнених від резиста ділянок квантового шару на поверхні підкладки формується система квазінульвимірних структур – квантових точок. Схематично приклад такої упорядкованої системи квантових точок показано на рис. 1.43.

На практиці часто бажано, щоб обмеження квантових точок у взаємно протилежних напрямках було симетричним. Це створює, зокрема, симетричні потенціальні бар'єри, які оточують квантову точку і, отже, якісніші структури з прогнозованими параметрами. Розглянемо типовий підхід до вирішення проблеми формування ансамблів таких квантових точок на конкретному прикладі $GaAs$.

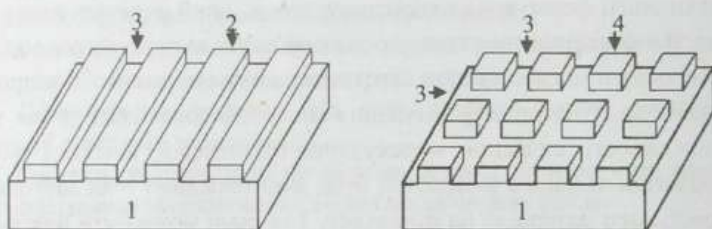


Рис. 1.43. Формування квантових точок з вирощеного методом МПЕ двовимірного шару за допомогою електронної літографії: 1 – підкладка; 2 – сформовані квантові нитки; 3 – витравлені ділянки; 4 – сформовані квантові точки

Щоб сформувати ансамбль симетрично оточених квантових точок, на підкладку із широкощілинного напівпровідника $Al_xGa_{1-x}As$, параметр кристалічної ґратки якого максимально узгоджений з параметром ґратки арсеніду галію, нарощують шар $GaAs$, а поверх нього знову наносять шар $Al_xGa_{1-x}As$ того самого складу, що й склад підкладки. Оскільки $GaAs$ має ширину забороненої зони, меншу, ніж у $Al_xGa_{1-x}As$, то в результаті такої процедури отримують так звану квантову яму – вузькощілинний напівпровідник $GaAs$ між двома шарами широкощілинного напівпровідника $Al_xGa_{1-x}As$. Після цього за допомогою електронної літографії, як описано вище, формують системи взаємно перехрещених квантових ниток, що в результаті приводить до формування упорядкованого ансамблю квантових точок. Нині таке поєднання МПЕ й електронної літографії дає змогу одержувати квазінульвимірні структури $GaAs$ з розмірами активних областей приблизно 10 нм в усіх трьох напрямках.

Так само, як системи квантових ниток, упорядковані системи квантових точок можуть бути сформовані за допомогою лазерної інтерференційної літографії. Для цього використовують експонування інтерференційної картини, яку отримують суперпозицією трьох або чотирьох лазерних променів. У першому випадку одержують упорядкований масив квантових точок з трикутною симетрією, у другому – з квадратною симетрією. Схема експонування та її результати показано на рис. 1.44.

Суперпозиція трьох променів забезпечує формування максимумів інтенсивності, які розташовуються у вузлах трикутної ґратки. Період структури за умови, що кут $\varphi = 2\pi/3$ (див. рис. 1.44, а), визначається співвідношенням

$$d = 2\lambda / 3\sin\Theta. \quad (3.1)$$

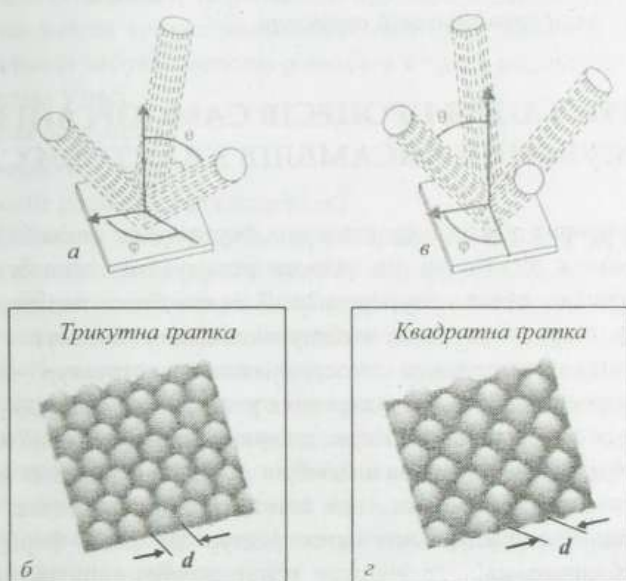


Рис. 1.44. Схема орієнтування лазерних пучків при отриманні масивів квантових точок з трикутною (а) і квадратною (в) симетрією та приклади зображень на фоторезисті, отриманих в результаті інтерференції трьох (б) і чотирьох (г) пучків

Суперпозиція чотирьох променів забезпечує формування максимумів інтенсивності, які розташовуються у вузлах квадратної ґратки. Мінімальна відстань між максимумами за умови, що кут $\varphi = \pi/2$ (див. рис. 1.44, в), визначається співвідношенням

$$d = \sqrt{2}\lambda / 2\sin\Theta. \quad (3.2)$$

У співвідношеннях (3.1) і (3.2) θ – кут між напрямком поширення лазерного променя і нормаллю до поверхні. Як бачимо, змінюючи довжину хвилі лазерного променя і напрям його поширення, можна отримувати масиви квантових точок, розташування яких на площині володітиме трикутною або квадратною симетрією з різним періодом впорядкованої структури.

Однак літографічні способи формування ансамблів квантових точок не дали змогу реалізувати основного, чого очікували від квантових точок і їхніх ансамблів як у прикладному, так й у фундаментальному аспектах. Основна вада цих способів у прикладному аспекті полягає в тому, що вони не забезпечили можливості створення приладно-орієнтованих структур. Основна їхня вада у фундаментальному аспекті полягає у непридатності вирощуваних цими способами масивів квантових точок для беззастережного підтвердження принципової можливості реалізації атомноподібного спектра густини станів у макроскопічній напівпровідниковій структурі.

3.2. ВИКОРИСТАННЯ ПРОЦЕСІВ САМООРГАНІЗАЦІЇ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ АНСАМБЛІВ КВАНТОВИХ ТОЧОК

Якісний прорив у сфері практичного формування ансамблів квантових точок уможливився після того, як вдалося реалізувати технологію, яка дала змогу забезпечити ефект самоорганізації ансамблів напівпровідникових наноструктур у гетероепітаксійних напівпровідникових системах.

У широкому значенні слова самоорганізація наноструктур – це самочинне виникнення макроскопічного впорядкування у початково однорідній системі. У напівпровідникових технологіях інтерес до явища самоорганізації якраз і виник у зв'язку з необхідністю створення ансамблів напівпровідникових наноструктур з характеристичними розмірами, що сягають одиниць-сотень нанометрів, оскільки спонтанне впорядкування наноструктур дає змогу формувати вклучення вузькощілинних напівпровідників у широкощілинних матрицях і створювати в такий спосіб потенціал, який локалізує носії заряду в областях простору нанометрових розмірів.

Очевидно, що для того, щоб однорідна система під час гетероепітаксії самочинно трансформувалася у систему дискретних наночасток з подальшою їхньою самоорганізацією в упорядкований ансамбль, вона має бути нестійкою. Причини нестійкості однорідного стану тієї чи іншої системи можуть бути різними, наприклад, існування механічних напружень в епітаксійному шарі. Причина ж її впорядкування в неоднорідному стані завжди одна і та сама – мінімізація в упорядкованому стані вільної енергії системи пружних нанорозмірних доменів, границі яких є джерелом дальньодіючих полів пружних

напружень, що виникають внаслідок відмінностей сталої кристалічної ґратки і/або структури поверхні складових, що контактують, оскільки в такому разі спряження двох областей відбувається за рахунок пружної деформації, з якою зв'язана пружна енергія системи.

Перехід під час гетероепітаксії однорідної системи в систему дискретних наночасток з подальшою їхньою самоорганізацією в упорядкований ансамбль можна розглядати на основі переходу під час гетероепітаксійного нарощування від режиму росту Франка – ван дер Мерве до режиму росту Странського–Крастанова. Можливість реалізації такої зміни режиму епітаксійного росту підтверджена численними технологічними експериментами з молекулярно-променевого нарощування германію на підкладки $Si(100)$, арсеніду індію та його твердих розчинів з арсенідом галію на підкладки $GaAs(100)$ тощо.

З погляду можливості формування під час епітаксійного росту самоорганізованих ансамблів тривимірних когерентно напружених острівців першочергового значення набуває питання рівноваги в таких ансамблях. Можуть чи ні бути стабільними у часі:

- форма острівців;
- розміри острівців;
- взаємне розташування острівців?

Щоб відповісти на ці запитання, виберемо таку схему змін умов експерименту, яка б дала змогу простежити й експериментально, і теоретично за динамікою змін у системі острівців у ході їхнього формування на поверхні підкладки. Виходитимемо з того очевидного факту, що формування острівців з деякої кількості нанесеного однорідно на поверхню підкладки матеріалу вимагає, по-перше, нанесення цього матеріалу в невеликій кількості, яка могла би трансформуватися в окремі острівці, а, по-друге, певного часу на встановлення рівноважного розподілу нанесеного матеріалу на підкладці. Тому під час різних технологічних експериментів за одних і тих самих технологічних умов росту наноситимемо на підкладку A одну й ту саму фіксовану кількість матеріалу B . Вона повинна забезпечувати можливість сформувати на підкладці A тонку плівку матеріалу B у кількості Q моноатомних шарів. Режим подавання матеріалу на підкладку змінюватимемо – він буде або неперервним, або поетапним, коли матеріал подається порціями з перервами між ними упродовж деякого часу.

3.2.1. Теоретичні аспекти

Розглянемо сформульовану задачу спочатку теоретично. Нехай матеріал B змочує підкладку A . Тільки за такої умови на початковому етапі епітаксії на підкладці A буде формуватися суцільна плівка матеріалу B . Вважатимемо, що

періоди ґраток матеріалів A і B є різними. Тоді початкова плівка буде пружно напружена, а її ріст відбуватиметься у режимі Франка – ван дер Мерве. Пошаровий ріст плівки буде продовжуватися доти, доки її товщина не досягне критичного значення. Позначимо кількість моноатомних шарів B , які відповідають критичній товщині однорідно напруженої тонкоплівкової структури, через Q_c . Далі вважатимемо, що коли значення Q в нарощуваному шарі перевищить критичне значення Q_c , система почне зменшувати свою пружну енергію за рахунок формування з надлишкового матеріалу в кількості $(Q - Q_c)$ моношарів тривимірних острівців. Завдання полягає в тому, щоб з'ясувати, чи може така система острівців самочинно упорядкуватися. Для дослідження принципової можливості упорядкування будемо для простоти вважати, що всі острівці мають однакову форму і розміри й утворюють на поверхні підкладки періодичну надґратку. Підкреслимо, що самі по собі ці умови зовсім не означають наявності упорядкування. Упорядкування можливе тільки за умови, що всі зазначені характеристики для різних острівців не просто дорівнюють одна одній, а острівці не просто утворюють періодичну надґратку, а що для заданої кількості нанесеного на підкладку матеріалу вони набувають стабільних, незалежних від часу значень.

Якщо припустити, що підкладка і плівка, які контактують, мають однакові пружні властивості, то енергія однорідно напруженого шару E_{el}^0 завтовшки Qa (a – стала кристалічної ґратки шару) на (001) підкладці буде

$$E_{el}^0 = \lambda \varepsilon_o^2 S(Qa), \quad (3.3)$$

де пружний модуль $\lambda = (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})/c_{11}$, c_{11} і c_{12} – пружні сталі матеріалу епітаксійного шару; $\varepsilon_o = \Delta a/a$ – неузгодженість параметрів ґратки епітаксійного шару і підкладки; S – площа поверхні шару. Природно, що енергія пружної деформації пружно напруженого епітаксійного шару, неузгодженого з підкладкою, є тим більшою, чим більшою є величина неузгодженості параметрів ґратки матеріалів, що контактують.

Під час переходу деякої частини матеріалу B із плоского напруженого шару в острівці повна енергія системи змінюється. Такі зміни зумовлені двома чинниками – зміною енергії, спричиненою власне формуванням самих острівців, і зміною енергії, викликаною пружною взаємодією між острівцями. У розрахунку на одиницю площі поверхні цю зміну енергії ΔE можна подати так:

$$\Delta E = \frac{E_{isl}}{A_o} + \frac{E_{inact}}{2A_o}, \quad (3.4)$$

де зміна енергії системи, спричинена утворенням одного острівця E_{isl} , нормована на площу поверхні A_o , що припадає на один острівець, а енергія взаємодії кожного острівця з іншими E_{inact} нормована на подвійну величину

$2A_0$, оскільки взаємодія між острівцями має парний характер. Зазначимо, що другий доданок у співвідношенні (3.4) є істотним тільки у разі системи доволі щільного масиву острівців. Для розрідженого масиву острівців, коли середня відстань між ними велика порівняно з розміром острівця L , пружною взаємодією між острівцями можна знехтувати.

Зміну енергії системи внаслідок утворення одного острівця можна виразити сумою трьох внесків

$$E_{isl} = E_{surf} + E_{edges} + \Delta E_{elastic}, \quad (3.5)$$

де, як і раніше, E_{surf} – поверхнева вільна енергія нахилених граней; E_{edges} – енергія ребер острівців; $\Delta E_{elastic}$ – енергія пружної релаксації.

Розрахунок дає таке співвідношення для зміни енергії системи E_{isl} у разі виникнення одного острівця лінійних розмірів L в основі:

$$E_{isl}(L) = -f_1 \lambda \epsilon_0^2 L^3 + (\Delta\Gamma) L^2 - \frac{f_2 \tau^2}{\lambda} L \ln\left(\frac{L}{a}\right) + f_3 \eta L, \quad (3.6)$$

де τ – коефіцієнт поверхневого натягу; η – характеристична енергія, що припадає на одиницю довжини ребра; f_1, f_2, f_3 – деякі коефіцієнти, які визначаються формою острівця, але не залежать від його розмірів.

У співвідношенні (3.6) перший доданок – це енергія об'ємної пружної релаксації, яка завжди від'ємна. Другий доданок – це зміна поверхневої енергії системи, зумовлена її перенормуванням у полі деформації. Якщо для аналізу можливості утворення рівноважного масиву тривимірних напружених острівців вважати, що рівноважна форма острівців не залежить від їхнього об'єму, і збігається з формою острівця, що найчастіше спостерігається під час експерименту – пірамідою з квадратною основою, то величину $\Delta\Gamma$ можна записати

$$\Delta\Gamma = \gamma_2 \cos^{-1} \varphi + \gamma_{12} - W - g_1 \tau \epsilon_0 - g_2 S \epsilon_0^2, \quad (3.7)$$

де γ_2 – питома поверхнева енергія бокових граней піраміди; φ – кут їхнього нахилу; γ_{12} – питома поверхнева енергія границі розділу; W – питома поверхнева енергія шару, що змочує підкладку. Два останні доданки ($-g_1 \tau \epsilon_0$) і ($-g_2 S \epsilon_0^2$) визначають лінійне і квадратичне за значенням неузгодженості ϵ_0 перенормування поверхневої енергії відповідно. Отже, зміна поверхневої енергії містить внески, що зумовлюються: появою похилих граней острівця; появою границі розділу між острівцем і підкладкою; зникненням внаслідок формування острівця плоскої ділянки шару, що змочує підкладку; перенормуванням поверхневої енергії в полі деформації. Для подальшого аналізу буде важливо, що значення $\Delta\Gamma$ може бути як додатним, так і від'ємним.

Третій доданок у співвідношенні (3.6) – це внесок ребер острівця в енергію пружної релаксації, який завжди від'ємний. Четвертий доданок задає короткодіючий внесок у енергію ребер.

Встановлення рівноваги у системі тривимірних когерентно напружених острівців передбачає:

- формування стабільних острівців;
- формування стабільного розподілу острівців на підкладці.

Найпростішою для аналізу є ситуація, коли масив острівців розріджений настільки, що середня відстань між ними істотно переважає розмір окремо взятого острівця L . У такому разі час міграції атомів поверхнею острівця значно поступається часу їхньої міграції між різними острівцями. Фізично це означає, що рівноважна форма окремого острівця встановлюється швидше ніж рівноважна структура масиву всіх острівців. За такої умови для будь-якого об'єму острівця, що росте з надлишкових $(Q - Q_c)$ моношарів, існує рівноважна його форма, яка визначається мінімумом енергії (3.6).

Рівноважний стан у системі острівців досягається за рахунок обміну атомами між острівцями у результаті їхньої міграції поверхнею шару, що змочує підкладку. Вважаючи, що $(Q - Q_c)$ моношарів з площі A_o формують один острівець об'ємом V_{isl} , зважаючи на умову збереження кількості матеріалу, яка у такому разі може бути записана як $(Q - Q_c)aA_o = V_{isl}$, та підставляючи (3.7) і (3.6) в (3.4), отримують

$$\Delta E = 6(Q - Q_c)actg\varphi \left[-f_1\lambda\varepsilon_o^2 + \frac{\Delta\Gamma}{L} - \frac{f_2\tau^2}{\lambda L^2} \ln\left(\frac{L}{2\pi a}\right) + \frac{f_3\eta}{L^2} \right]. \quad (3.8)$$

Перший доданок у (3.8), який визначає енергію об'ємної пружної релаксації, не залежить від розміру острівця L , всі інші змінюються у разі зміни L . Щоб проаналізувати поведінку залежної від L частини ΔE , зручно ввести два характеристичні параметри – довжину L_o

$$L_o = 2\pi a \exp\left(\frac{f_3\eta\lambda}{f_2\tau^2} + \frac{1}{2}\right) \quad (3.9)$$

й енергію на одиницю площі

$$E_o = \frac{3ctg\varphi(Q - Q_c)af_2\tau^2}{\lambda L_o^2}. \quad (3.10)$$

Використовуючи їх, сумарну енергію $E'(L)$ залежних від L складових (3.8) можна записати як

$$E'(L) = E_o \left[-2\left(\frac{L_o}{L}\right)^2 \ln\left(\frac{e^{1/2}L}{L_o}\right) + \frac{2\alpha}{e}\left(\frac{L_o}{L}\right) \right], \quad (3.11)$$

де

$$\alpha = \frac{e^{1/2}\lambda L_o}{f_2\tau^2} (\Delta\Gamma). \quad (3.12)$$

Фізичний зміст параметра α – це відношення зміни поверхневої енергії системи, зумовленої утворенням одного острівця, до зміни енергії пружної релаксації, спричиненої внеском ребер цього острівця. Власне цей параметр визначає поведінку енергії E' у разі зміни розмірів острівця L . Залежність $E'(L)$ за різних значень α показана на рис. 1.45.

Знак параметра α визначається знаком $\Delta\Gamma$, тобто знаком зміни поверхневої енергії, зумовленої її перенормуванням у полі деформації. Якщо $\Delta\Gamma < 0$, тобто перенормування поверхневої енергії під впливом пружних деформацій веде до релаксації системи і, отже, наближення стану острівців до термодинамічно рівноважного, то α також є від'ємним. За такої умови у широкому діапазоні зміни розмірів основи острівця L від ∞ до L_{min} від'ємною є і енергія E' , а водночас і зміна повної енергії ΔE (3.8), спричинена переформуванням суцільного напруженого шару у систему дискретних острівців скінченних розмірів. Це означає, що таке переформування є енергетично вигідним. Крім того, залежність $E'(L)$ має мінімум за скінченного значення L , а, отже, для острівця існує оптимальний розмір L_0 , який відповідає стану його термодинамічної рівноваги.

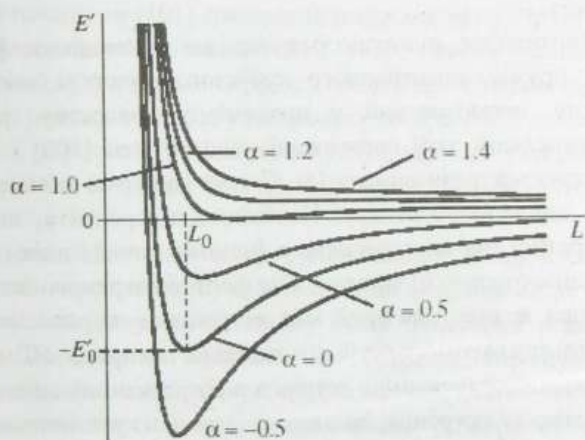


Рис. 1.45. Енергія розрідженого масиву тривимірних когерентно напружених острівців на одиницю площі поверхні залежно від розміру острівця. (За даними роботи Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукін В.А. и др. ФТП 32 (1998) 385)

Як можна бачити з рис. 1.45, енергія E' може бути від'ємною і за додатних значень α , водночас володіючи мінімумом за скінченних значень L , якщо $\alpha \leq 1$. Рівноважний розмір острівця L_0 залежить від величини α – чим

більше α , тим більшим є й L_0 . Отже, значення $\alpha = 1$ є тією верхньою межею, за якої втрачається енергетичний вигравш при переході від пружно напруженого суцільного шару до системи дискретних острівців.

Якщо $\alpha > 1$, енергія E' є додатною, монотонно зменшується у разі збільшення L і набуває найменшого значення за $L \rightarrow \infty$. Це означає, що за такої умови енергетично вигідною є ситуація нескінченно протяжного острівця. Інакше кажучи, за великих додатних змін поверхневої енергії, що означає її зростання у разі утворення острівців, буде спостерігатися тенденція до об'єднання острівців в один, тобто тенденція до коалесценції.

Для щільного масиву острівців, коли відстань між ними стає порівнянною з протяжністю окремого острівця, істотного значення набуває їхня пружна взаємодія, спричинена проникненням у підкладку неоднорідного поля напруг, викликаних острівцями, тобто другий доданок у співвідношенні (3.4). Найістотношою виявляється диполь-дипольна взаємодія, потенціальна енергія якої $U = F(\Theta)/r^3$, де $F(\Theta)$ – множник, який залежить від азимутального кута Θ в площині росту і визначається пружною анізотропією підкладки. Розрахунок показує, що за будь-якого напрямку між острівцями взаємодія між ними на поверхні завжди відповідає відштовхуванню. Це забезпечує масиву острівців стійкість.

Розрахунок показує, що якщо острівці, які взаємодіють, формуються на поверхні (001) пружно-анізотропного кубічного кристала, мінімуму енергії відповідає масив, організований у двовимірну квадратну ґратку, вектори примітивних трансляцій якої спрямовані уздовж осей [100] і [010], які для кристалічних структур типу алмазу (*Si*, *Ge*) чи цинкової обманки (*GaAs*, *InAs* тощо) є осями найлегшого стиску. Необхідно підкреслити, що енергетична вигідність квадратної ґратки порівняно з іншими модифікаціями пояснюється саме пружною анізотропією підкладки, а не формою окремого острівця.

Дослідження впливу взаємодії між острівцями на можливість існування оптимального розміру окремого острівця показало, що при $\alpha < 0$ мінімум енергії, що відповідає скінченному розміру острівця в розрідженому масиві, зберігається і для щільного масиву острівців, так що тенденції до коалесценції не виникає. Отже, теоретичний розгляд доводить енергетичну вигідність існування рівноважних масивів острівців, що мають оптимальні розміри і впорядковуються у двовимірні ґратки, симетрія яких визначається параметрами підкладки.

3.2.2. Експериментально-технологічні аспекти

Тепер розглянемо те саме питання з урахуванням даних технологічних експериментів. Для прикладу візьмемо спочатку отримані експериментально

результати формування методом МПЕ квантових точок арсеніду індію (параметр кристалічної ґратки $a = 6,0584 \text{ \AA}$) на підкладках арсеніду галію ($a = 5,6533 \text{ \AA}$) орієнтації (001).

Дослідження показали, що у разі нанесення на підкладку *GaAs* арсеніду індію на початковому етапі епітаксії справді формується суцільний пружно напружений епітаксійний шар *InAs* (001). Але це спостерігається тільки для дуже малої кількості нанесеного матеріалу, що не переважає 1,6–1,7 моношару. Фактично для гетерофазної системи *InAs / GaAs* (001) це і є критична товщина Q_c для кристалографічної орієнтації поверхні дотику півки і підкладки (001). Коли кількість осадженого матеріалу перевищує її, починають формуватися тривимірні острівці *InAs*. У разі осадження матеріалу в кількості до двох моношарів формуються острівці *InAs* малих розмірів. Вони не мають чіткої кристалографічної огранки і характеризуються значним розкидом структурних параметрів. Формування щільного масиву більш-менш упорядкованих острівців спостерігається у разі збільшення товщини осаджуваного *InAs* до чотирьох моноатомних шарів. При цьому форма основи острівців є квадратною, а її сторони орієнтовані в напрямках [100] і [010]. Лінійні розміри основи острівця становлять приблизно 140 \AA . Дослідження методом електронної мікроскопії на просвіт з високою роздільною здатністю показало, що острівці *InAs* мають форму пірамід з похилими (101) гранями (нагадаємо, що у структурах цинкової обманки кристалографічні площини сім'ї {110} мають найвищу щільність упакування атомів). Сформовані піраміди обмежені чіткими ребрами, а їхні сусіди переважно розташовуються у напрямках осей високої симетрії куба [100] і [010]. Очевидно, ці результати можуть свідчити, що саме такі розміри, форма і взаємне розташування острівців *InAs* на підкладці *GaAs*(001) є термодинамічно рівноважними.

Для дослідження питання щодо рівноважності встановлених розмірів і форм острівців, що виростають, був застосований згаданий вище метод переривання осадження матеріалу на підкладку після нанесення певної фіксованої кількості *InAs*. Дослідження показало, що острівці, вирощувані в режимі поетапної епітаксії, виявляють чітку тенденцію “дозрівати” до визначеного у неперервному режимі нарощування рівноважного розміру в 140 \AA і у разі нанесення меншої, ніж чотири моноатомні шари, кількості *InAs*. Вирішальним для цього чинником є тривалість перерви під час осадження матеріалу. Якщо нанести, наприклад, три моноатомні шари *InAs*, ця перерва повинна становити близько 10 с, у разі нанесення двох з половиною моношарів перерву необхідно подовжити до 40 с. За доволі довгого переривання росту, наприклад, на 100 с, острівці сягають того самого розміру навіть у разі осадження всього двох моношарів *InAs*. Ці результати, по-перше, експериментально підтверджують формування рівноважних розмірів і розташування острівців *InAs* при нанесенні

невеликих кількостей матеріалу на підкладку $GaAs(001)$, а, по-друге, дають оцінку рівноважного розміру таких острівців, які формуються за стандартних умов МПЕ для цієї гетеропари – близько 140 Å.

Для формування острівців спочатку повинні сформуватися їхні зародки. Як завжди, утворення зародка острівця вимагає подолання енергетичного бар'єра. Енергетичний розрахунок показує, що за значних неузгодженостей параметрів кристалічної ґратки підкладки і нарощуваного епітаксійного шару створення острівця об'єму V , який має грані, нахилені під кутом ϕ до його основи, вимагає енергії:

$$\Delta E = 4\Phi V^{2/3} \text{tg}^{1/3} \phi - 6AV \text{tg} \phi, \quad (3.13)$$

де $\Phi = \gamma_e / \sin \phi - \gamma_s \text{ctg} \phi$; γ_s і γ_e – вільна енергія поверхні на одиницю площі граней, орієнтованих паралельно до основи і нахилених під кутом ϕ до неї відповідно; $A = \sigma_1^2(1-\nu)/2\pi G$; σ_1 – напруження невідповідності в площині нарощуваного шару; ν – коефіцієнт Пуассона; G – модуль зсуву. Залежність цієї енергії від об'єму острівця на прикладі квантових точок германію (параметр кристалічної ґратки $a = 5,65748$ Å) на підкладках кремнію ($a = 5,43072$ Å) орієнтації (001) показано на рис. 1.46.

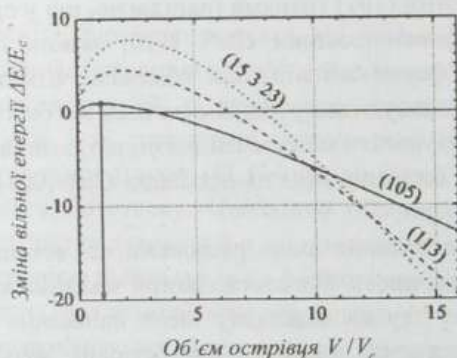


Рис. 1.46. Залежність енергії, необхідної для створення пірамідального острівця Ge на підкладці Si(001), від об'єму для трьох різних орієнтацій бокових граней острівця. Енергія та об'єм нормалізовані до критичних величин для пірамід, огранених сім'єю площин $\{105\}$. (За даними Stangl J., Holy V., Bauer G., Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 725)

Як бачимо, залежність енергії, необхідної для створення зародка, від його об'єму має екстремальний характер. Для будь-якої орієнтації бокових поверхонь існує критичний об'єм V_c , за якого ця енергія досягає максимального

значення E_c . Величина E_c і є тим активаційним бар'єром, який необхідно подолати для утворення стійкого зародка острівця. Фізично це означає, що для виникнення зародка об'ємом до V_c необхідне створення специфічних зовнішніх умов, які би підтримували таке зародкоутворення, наприклад, забезпечення певного рівня пересичення фази, з якої відбувається епітаксійний ріст. А збільшення об'єму зародка після того, як його величина перевищить V_c , буде вже йти спонтанно, без затрат зовнішньої енергії.

Іншим важливим висновком, що випливає з наведених на рис. 1.46 кривих, є те, що для різних об'ємів острівців вираш в енергії при їхньому формуванні є різний для різних кристалографічних орієнтацій бокових поверхонь піраміди. Так, за малих об'ємів найвигіднішою у структурі типу алмазу за неузгоджень параметрів ґратки, притаманних германію і кремнію, є огранка площинами сім'ї $\{105\}$, за більших об'ємів вигіднішою стає огранка типу $\{113\}$, за ще більших – огранка $\{15\ 3\ 23\}$. Це означає, що характер огранки острівців під час їхнього визрівання повинен змінюватися.

І перше, і друге передбачення теорії знайшли своє підтвердження на експерименті. Дослідження *in situ* з використанням сканувальної тунельної мікроскопії епітаксії *Ge* на підкладці *Si(001)* методом МПЕ за низьких температур (близько 300 °С) експериментально підтвердили існування критичного об'єму. За зазначених умов епітаксії він був оцінений величиною в 1500 атомів. За більшої кількості атомів в острівці його вільна енергія починає зменшуватися із зростанням об'єму завдяки внеску другого доданка у рівнянні (3.13). Така поведінка зародків відповідає остальдовому дозріванню, коли більші острівці ростуть за рахунок менших.

Дослідження росту показують, що за значної неузгодженості параметрів підкладки і нарощуваного епітаксійним способом матеріалу острівці, що формуються, є зазвичай стабільними щодо процесів дозрівання. За заданих умов росту – температури, кількості осадженого матеріалу тощо – вони мають чітко визначені розміри і форми. Для нарощування германію на кремній спостерігається, по суті, чотири різновиди таких форм: невеликі пагорби (передпіраміди), квадратні піраміди з боковою огранкою $\{105\}$, видовжені в основі піраміди з тією самою $\{105\}$ боковою огранкою і великі куполи з огранкою боковими поверхнями різної орієнтації (рис. 1.47). На початковому етапі росту формуються невисокі передпіраміди (рис. 1.47, а), які під час подальшого росту трансформуються в піраміди (рис. 1.47, б), Великі куполи (рис. 1.47, в) формуються, якщо покриття германієм перевищує п'ять моносарів. Зрештою формуються пластично релаксовані суперкуполи з дислокаціями невідповідності в основі. Піраміди і куполи спостерігаються під час росту за високих температур, тоді як дрібніші видовжені піраміди формуються за понижених температур росту.

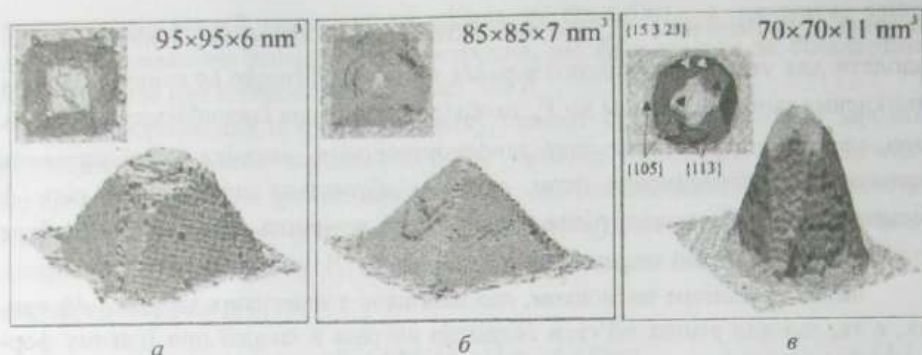


Рис. 1.47. Типові форми острівців Ge, що формуються на підкладці Si(100), одержані за допомогою методу сканувальної тунельної мікроскопії.
(За даними Stangl J., Holy V., Bauer G., *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 725)

Дослідження структури бокових граней самоорганізованих острівців, здійснене *in situ* за допомогою сканувальної тунельної мікроскопії з атомарною роздільною здатністю, дало змогу встановити ще одну важливу закономірність їхнього формування. Виявилось, що {105} грані, які обрамляють острівці на початкових етапах їхнього росту, містять (100) тераси, зміщені одна щодо одної уздовж напрямків $\langle 100 \rangle$. Тераси мають розміри атомарного масштабу і в ширину містять всього лише два атоми. Обірвані на терасах зв'язки утворюють $\langle 110 \rangle$ димери, котрі внаслідок цього орієнтуються під кутом 45° щодо напрямку взаємного зміщення терас.

Для зародження кожного наступного атомного шару сім'ї {100} існує енергетичний бар'єр. Як наслідок, незважаючи на те, що умові термодинамічної рівноваги відповідає квадратна форма основи пірамід, обмеження, які накладаються кінетикою росту, тобто його нерівноважністю, залежністю швидкостей хімічних реакцій від концентрації реагентів, температури, змінами характеру хімічних реакцій в умовах руху речовини, теплопередавання, дифузії тощо, приводять до видовження острівців. Зміна форми горизонтального перерізу острівця з квадратної на видовжену під час росту пояснюється тим, що бар'єр, який необхідно подолати під час формування кожної наступної тераси піраміди, зростає зі збільшенням розмірів бокової грані. Внаслідок цього ріст острівців у напрямках поверхонь огранки малих розмірів щодо великих поверхонь прискорюється, що й спричиняє видовження острівців. Зростанням величини зазначеного бар'єра в процесі збільшення бокових граней острівців пояснюється і сповільнення швидкості росту останніх, що спостерігається при збільшенні їхніх розмірів, і стабілізація розмірів пірамід, і звуження розподілу острівців за розмірами.

3.3. СТВОРЕННЯ АНСАМБЛІВ КВАНТОВИХ ТОЧОК МЕТОДАМИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

У методі, що ґрунтується на законах колоїдної хімії, для створення ансамблів квантових точок використовують органічні розчинники, здатні розчинити потрібний напівпровідниковий матеріал, з якого формують бажані квазінульвимірні структури. У разі охолодження такого розчину, коли останній стає пересиченим, розчинений в ньому напівпровідник випадає у вигляді великої кількості доменів твердої фази. Це і веде до формування ансамблю напівпровідникових квантових точок в органічній матриці заполімеризованого розчинника.

Для того, щоб описаний технологічний процес приводив до бажаних результатів, органічні розчинники, які можуть бути використані, повинні задовольняти певним вимогам. По-перше, вони повинні полімеризуватися за зручних для використання температур – близьких до кімнатної або ненабагато вищих. По-друге, оскільки квантові точки являють собою фізичні об'єкти, придатні для дослідження переважно оптичними методами і використання здебільшого в оптичних пристроях, то матриця полімеру повинна бути прозорою у потрібній області спектра.

Загалом ріст ансамблів напівпровідникових квантових точок в аморфних полімерних матрицях можна розділити на три стадії.

Перша стадія – стадія утворення зародків. Вона починається під час охолодження полімеру, в якому розчинено напівпровідник, до температури, за якої розчин стає пересиченим. Після настання пересичення в розчині починають утворюватися маленькі зародки напівпровідникової фази. Ступінь пересичення розчину напівпровідниковим матеріалом на цій стадії росту практично не змінюється.

Друга стадія – стадія нормального росту. Основною особливістю цієї стадії є те, що на ній розмір виділених частинок напівпровідникової фази монотонно збільшується, їхня кількість залишається практично незмінною, а ступінь пересичення розчину поступово зменшується.

Третя стадія – стадія конкуруючого росту або стадія оствальдового дозрівання. На цій стадії кристалічні утворення стають достатньо великими, а пересичення розчину – достатньо малим. Вирішальну роль у рості частинок на цій стадії починає відігравати поверхневий натяг. Динаміка росту характеризується дифузійним масоперенесенням від частинок з меншими розмірами до частинок більшого розміру. Така поведінка системи зумовлюється зменшенням її вільної енергії за рахунок зменшення сумарної поверхні розділу фаз.

Крім відносної простоти, характерною перевагою колоїдного методу отримання квазінульвимірних напівпровідникових часток є низька температура

їхнього синтезу (приблизно 200 °C), можливість зміни в широких межах концентрації напівпровідникової фази, одержання порівняно вузького розподілу частинок за розмірами, а також придатність таких заполімеризованих систем квантових точок для аналізу і досліджень.

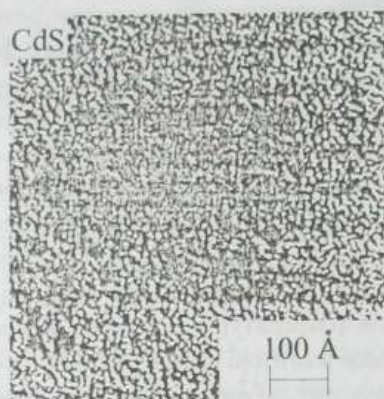


Рис. 1.48. Зображення колоїдних часток CdS, одержане методом просвічувальної електронної мікроскопії. (Згідно з L. Katsicas et al, Chem. Phys. Lett. 172 (1990) 201)

Форма квантових точок, які одержують методом формування ансамблів напівпровідникових доменів в органічних матрицях полімерів-розчинників, майже сферична, а мінімальні розміри, які досягнуто, становлять десятки ангстрем. Це добре видно з електронно-мікроскопічної фотографії колоїдних часток CdS, яка, як приклад, показана на рис. 1.48.

3.4. ЗОНДОВІ НАНОТЕХНОЛОГІЇ

“Принципи фізики, на мою думку, не заперечують можливості маніпулювання атомами як предметами”. Ці слова, виголошені знаменитим фізиком-теоретиком, лауреатом Нобелівської премії Річардом Фейнманом у виступі з нагоди вручення нагороди ще далекого 1959 року, стали пророчими і геніально передбачили нечуваний поступ вперед на шляху мініатюризації технічних розробок.

Новий поштовх розвиток новітніх нанотехнологій отримав з появою сучасних зондових мікроскопів. У 1981 році було винайдено сканувальний тунельний мікроскоп. Основою його роботи є дуже гостра голка, що переміщується над поверхнею, яку досліджують, майже торкаючись її. Зазор між поверхнею і голкою становить менше ніж 1 нм. Між кінчиком голки і

поверхню зразка виникає тунельний струм, за величиною якого одержують інформацію про просторовий розподіл електронної густини поблизу поверхні. У 1986 році було зроблено наступний величезний крок вперед – винайдено атомний силовий мікроскоп. За його допомогою вимірюють не тунельний струм, а силу зв'язку між атомами. Вимірювання ґрунтуються на реєструванні змін сили притягання до досліджуваної поверхні голки мікроскопа, розташованої на кінці кантилевера, здатного згинатися під впливом цих невеликих міжатомних сил. Та стосовно розвитку нанотехнологій особливо важливим стало те, що ці мікроскопи давали змогу не тільки бачити, але й переносити з місця на місце як окремі атоми, так і їхні кластери. Уже у 1985 році був зареєстрований патент США, в якому постулювалася можливість перенесення атомів з загостреного наконечника зонда сканувального тунельного мікроскопа на підкладку. У кінці того самого року з'явилося і перше наукове повідомлення, в якому розглядалося перенесення атомів з гострого наконечника тунельного зонда на підкладку в сильному електричному полі. Можна вважати, що ці роботи заклали фундамент нового напрямку сучасних нанотехнологій – зондових нанотехнологій. Цей напрям перебуває тільки на початковій стадії свого становлення, але розвивається доволі потужно і динамічно.

Зондові нанотехнології можна визначити як чітку послідовність способів і прийомів формування, модифікації і позиціонування на поверхні підкладок елементів нанометрових розмірів, зокрема й окремих молекул та атомів, за допомогою зонда-наконечника, включаючи можливість одночасної їхньої візуалізації і контролю.

Як приклад унікальних можливостей зондових нанотехнологій наведемо зображення назви фірми ІВМ (рис. 1.49), написаної працівниками Алмаденського дослідного центру корпорації Дональдом Ейглером і Ерхардом Швейцером за допомогою 35 атомів інертного газу ксенону, точно розміщених на поверхні кристала нікелю, з використанням як наноманіпулятора сканувального тунельного мікроскопа. Ця операція тривала 22 години і здійснювалася при температурі 4 К. Так вперше було доведено, що за допомогою мікроскопа-сканера можна не просто переміщати окремі атоми, а й робити це в заданих напрямках і на задані віддалі. Після нагрівання кристала до температури приблизно 43 К букви ІВМ випарувалися.

Пізніше за тих самих умов на поверхні платинової підкладки за допомогою молекул CO був намальований "чоловічок". Ці й інші досягнення з маніпулюванням окремими атомами на підкладці за допомогою зонда сканувального тунельного мікроскопа, отримані у надвисокому вакуумі, ілюструють великі можливості зондових методів.

Є всі підстави вважати, що в майбутньому зондові технології використовуватимуться для збирання унікальних наноелектронних схем чи створення

терабітних пристроїв пам'яті. Не виключено, що створення таких пристроїв пам'яті надвисокої ємності – справа вже найближчого майбутнього. Зокрема, вже вдалося записати інформацію за допомогою атомів кремнію, посаджених на золоті доріжки. Своєю чергою, золоті доріжки нанометрової ширини були сформовані на кремнієвій підкладці методом самоорганізації. Моделювання запису інформації за допомогою атомів кремнію на золотих доріжках показано на рис. 1.50.



Рис. 1.49. Знаменитий напис, викладений з атомів ксенону на поверхні кристала нікелю за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (1989 рік)

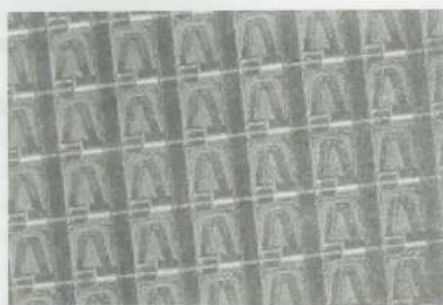


Рис. 1.50. Моделювання запису інформації за допомогою атомів кремнію на золотих доріжках. Комірки для розташування атомів кремнію на золоті становлять область із 20 атомів кремнію під доріжкою.

(За даними роботи Bennewitz R., Crain J.N., Kirakosian A. et al. Nanotechnology 13 (2002) 499)

В умовах роботи тунельного мікроскопа напруженість електричного поля між загостреним наконечником тунельного зонда і підкладкою може практично зрівнюватися з напруженістю внутріатомного поля. Справді, якщо відстань між наконечником зонда і підкладкою становить 0,5 нм (це типовий тунельний зазор) і між ними створена різниця потенціалів всього в 5 В, то напруженість електричного поля буде становити 10^8 В/см. Гігантською може бути й густина потужності, що виділяється. Наприклад, за типових значень струму між зондом і підкладкою 1 мкА і площі локалізації струму $10 \cdot 10$ нм² за напруги у декілька

вольт густина потужності, що виділяється між електродами, сягатиме декількох мегават на квадратний сантиметр. Це зумовлює цілу низку цікавих і важливих фізичних ефектів. Наприклад, між зондом і підкладкою можливе здійснення різних електрохімічних реакцій, корисних для створення наноструктур. Зокрема, навіть за рахунок тієї незначної вологи на поверхні підкладки, яка утворюється у звичайних лабораторних умовах, за допомогою зонда можна виконувати локальне анодне окиснення.



а



б

Рис. 1.51. Багатоніжка – наномеханічний пристрій для паралельного запису / зчитування інформації: а – матриця кантилеверів; б – багатоніжка у робочому стані. (За даними корпорації ІБМ: <http://www.research.ibm.com>)

Одним з істотних недоліків зондових нанотехнологій є низька продуктивність процесу, що здійснюється одним зондом. Для подолання цього недоліку вже розробляються багатозондові матричні пристрої, що працюють одночасно на одній підкладці і розміщаються на одному держаку. На рис. 1.51 показаний наномеханічний пристрій для паралельного запису і зчитування інформації – чіп, який за розмірів $3 \cdot 3 \text{ мм}^2$ містить 1024 голки.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте, які основні проблеми виникають під час нарощування однорідних ансамблів квантових точок і як вони вирішуються на сучасному етапі.
2. Охарактеризуйте основні технологічні підходи, які використовуються на сучасному етапі до формування ансамблів квантових точок.
3. Обґрунтуйте потреби і можливості використання літографії у сучасних технологічних методах нарощування ансамблів квантових точок.
4. Сформулюйте основні переваги використання електронної літографії для формування ансамблів квантових точок.
5. Сформулюйте суть і можливості для формування ансамблів квантових точок лазерної інтерференційної літографії.

6. Поясніть суть і причини процесів самоорганізації і можливості їхнього використання для створення упорядкованих ансамблів квантових точок.

7. Що передбачає встановлення рівноваги у системі тривимірних когерентно напружених острівців на підкладці і в який спосіб досягається встановлення цієї рівноваги?

8. Поясніть, чим і як визначається форма і розміри острівців, що формуються під час епітаксійного росту за значної неузгодженості параметрів підкладки і нарощуваного епітаксійним способом матеріалу.

9. Охарактеризуйте механізм та основні стадії росту ансамблів напівпровідникових квантових точок в аморфних матрицях.

10. Поясніть суть і охарактеризуйте перспективи використання зондових нанотехнологій.

КВАНТОВО-РОЗМІРНІ СТРУКТУРИ
ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

Найхарактернішою структурною рисою нанорозмірних об'єктів є обмеження їхніх розмірів в одному чи декількох просторових напрямках. Обмеження розміру фізично означає, що на межі системи її потенціальне поле різко змінюється – змінюється характер залежності потенціальної енергії U від просторових координат x , y і z (радіус-вектора R). Як наслідок, на межі системи виникає сила $F = -dU/dR$, яка діє на частинку. Якщо потенціальне поле системи на її межі зростає, то $dU/dR > 0$, сила F спрямована проти радіус-вектора R і утримує частинку в межах системи – оточення системи є бар'єром для частинки, який не дає їй змоги покинути систему. Навпаки, коли на межі системи $dU/dR < 0$, то сила виштовхує частинку назовні й вона “скочується” за межі системи – оточення системи є для частинки ямою. Тому фізика поведінки квазічастинок у структурах нанометрового діапазону тісно пов'язана з фізикою їхньої поведінки у потенціальних ямах відповідної вимірності та фізикою проникнення частинок крізь потенціальні бар'єри. Зважаючи на це, природно вивчення нанорозмірних структур і їхніх фізичних властивостей розпочати саме з розгляду питань потенціальної ями і потенціального бар'єра.

Поведінка квантово-механічних квазічастинок у потенціальних ямах і вплив на неї потенціальних бар'єрів, що оточують ями, всебічно вивчаються в курсі квантової механіки. Тому в межах цього курсу немає потреби у детальних математичних викладках щодо розв'язання задач, пов'язаних з потенціальними ямою і бар'єром. Водночас для зручності розгляду проблеми фізики наноструктур корисним буде системно подати основні результати, які стосуються потенціальних ям і бар'єрів і які безпосередньо пов'язані з тими питаннями, які розглядатимуться далі.

Глава 4

ПОТЕНЦІАЛЬНА ЯМА І ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'ЄР

Кажуть, що частинка перебуває у потенціальній ямі, якщо вона знаходиться у деякій області простору, в якій потенціальне поле має мінімум.

Область простору, яка оточує потенціальну яму, називають потенціальним бар'єром.

4.1. ПРОСТОРОВІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЯМИ

Основними просторовими та енергетичними характеристиками потенціальної ями, які визначають її вплив на поведінку квазічастинок, є глибина, мірність, форма ями, а також ширина потенціального бар'єра, який оточує яму.

Ширина потенціального бар'єра скінченної висоти важлива з того погляду, що, залежно від неї, квантово-механічна частинка з різною ймовірністю буде знаходитися у межах потенціальної ями. Якщо бар'єр нескінченно широкий, то частинка ніколи не покине яму, якщо її енергія менша за глибину цієї ями (висоту потенціального бар'єра). Якщо ширина потенціального бар'єра скінченна, то існує скінченна, відмінна від нуля ймовірність знайти частинку за межами потенціальної ями, навіть якщо її енергія менша за висоту потенціального бар'єра, і ця ймовірність тим більша, чим вужчий бар'єр за заданої його висоти.

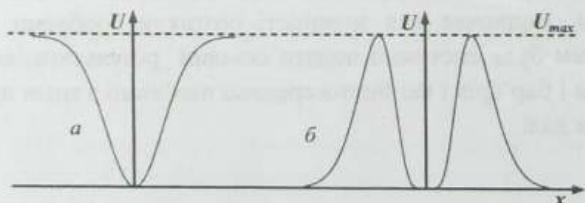


Рис. 2.1. Приклади потенціальних ям однакової глибини U_{max} і різної форми та ширини потенціального бар'єра

На рис. 2.1 наведено приклади двох потенціальних ям однакової глибини, але різної форми і ширини потенціального бар'єра. Вплив таких ям на

поведінку квантово-механічних частинок буде принципово різним. Якщо енергія частинки E буде меншою за глибину ями U_{\max} , то вона ніколи не покине ями, що зображена на рис. 2.1, *а*, але з певною ймовірністю може покинути яму, що зображена на рис. 2.1, *б*, тунелюючи крізь бар'єр.

Потенціальна яма вважається нескінченно глибокою, якщо максимальне значення потенціального поля, що оточує яму, є нескінченно великим. Потенціальний бар'єр вважається нескінченно широким, якщо максимальне значення потенціального поля досягається на безмежності.

Говорячи про вимірність потенціальної ями, мають на увазі, залежно від скількох із просторових координат X , Y , Z у потенціальному полі системи спостерігається мінімум. Яма буде одновимірною, якщо потенціальне поле має мінімум на залежності тільки від однієї із координат і за її фіксованого значення не залежить від двох інших координат. Отже, рух частинки в одновимірній потенціальній ямі описує її поведінку в двовимірних системах. Відповідно, поведінка квазічастинок в одновимірних системах – це їхня поведінка у двовимірних потенціальних ямах, а у нульвимірних системах – це поведінка квазічастинок у тривимірних потенціальних ямах.

Приклад одновимірної потенціальної ями з нескінченно широким потенціальним бар'єром у напрямку осі Ox показаний на рис. 2.2. Як уже зазначалось, мається на увазі, що від двох інших координат y і z за фіксованого x потенціальна енергія не залежить – у цих двох напрямках рух частинки є вільним, тобто при довільному $x=x_0$ $U(y, z) = \text{const}$.

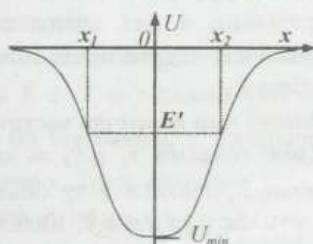


Рис. 2.2. Одновимірна потенціальна яма з нескінченно широким потенціальним бар'єром

Форму потенціальної ями визначає аналітична залежність потенціального поля від координати, тобто залежність $U(r)$. Оскільки, в принципі, ця залежність може бути будь-якою, то і форми реальних потенціальних ям можуть бути найрізноманітнішими. Найважливішими на практиці формами одновимірних потенціальних ям є прямокутна, трикутна і параболічна потенціальні ями.

4.2. ХАРАКТЕР РУХУ КЛАСИЧНИХ І КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ ЧАСТИНОК У ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ

Характер руху частинки у потенціальному полі, що володіє мінімумом, принципово залежить від повної (суми кінетичної і потенціальної) енергії, якою володіє частинка.

Для потенціального поля, зображеного на рис. 2.2, якщо загальна енергія частинки $E > 0$, немає принципових відмінностей у поведінці квантових і класичних частинок. Рух і тих, й інших буде нескінченним, інфінітним. Це означає, що така частинка може вільно покинути околі ями і переміститись на нескінченність. Наявність же потенціальної ями призводить тільки до збурення руху частинки, до її розсіювання, оскільки сила F , яка діє на частинку в околі ями $F = -dU(r)/dr$, відмінна від нуля внаслідок залежності потенціальної енергії від координати.

Якщо ж повна енергія частинки менша за висоту потенціального бар'єра ($E < 0$ на рис. 2.2), яма захоплює частинку, локалізуючи її в собі. У такій ситуації рух як класичної, так і квантової частинок стає обмеженим – фінітним. Але, на противагу попередньому випадку, у поведінці класичної і квантової частинок виникають принципові відмінності. Вони полягають у такому:

1. Якщо класична частинка, що рухається в потенціальній ямі, може володіти будь-якою енергією, зокрема такою, що відповідає дну потенціальної ями, то квантово-механічна частинка ніколи не опускається на дно потенціальної ями.

2. Спектр енергії фінітного руху класичної частинки у напрямку осі Ox (залежність $E(P_x)$) є неперервним, а для квантово-механічної частинки – дискретним. Характер дискретності енергетичного спектра визначається формою ями, її розмірами та глибиною.

3. У межах потенціальної ями класична частинка може рухатись тільки від стінки до стінки ями (між точками x_1 і x_2 за енергії E' , відзначеної на рис. 2.2) і в принципі не може проникати в ту область простору, де $U > E$ (тобто за енергії E' в області, де $x_2 < x < x_1$). Квантово-механічна частинка, здійснюючи фінітний рух, може проникати за стінки ями, тобто в ту область простору, де $U > E$. Звичайно, ймовірність проникнення за стінки ями дуже швидко прямує до нуля з віддаллю. Але для будь-якої скінченної віддалі вона завжди відмінна від нуля.

Перша відмінність у поведінці класичної і квантово-механічної частинок зумовлена таким. Будь-який стан класичної частинки описується миттєвими значеннями кінетичної T і потенціальної U енергій, тобто для класичної частинки повна енергія

$$E = T + U. \quad (4.1)$$

Миттєве значення кінетичної енергії класичної частинки може дорівнювати нулю. Внаслідок цього миттєве значення повної енергії E може дорівнювати потенціальній енергії частинки на дні ями U_{min} , оскільки тоді енергія $E_{min} = 0 + U_{min} = U_{min}$. Це означає, що класична частинка може опуститися на дно потенціальної ями.

Стан квантово-механічної частинки описується середніми значеннями енергії:

$$\bar{E} = \bar{T} + \bar{U}. \quad (4.2)$$

Оскільки потенціальна енергія частинки є функцією координати, то середнє значення потенціальної енергії завжди більше за її мінімальне значення, тобто

$$\bar{U} > U_{min}. \quad (4.3)$$

Оскільки кінетична енергія завжди додатна, то для квантово-механічної частинки $\bar{T} \geq 0$. Внаслідок цього середнє значення її повної енергії

$$\bar{E} > U_{min}. \quad (4.4)$$

Оскільки ця нерівність справедлива для будь-якого стану, то вона справедлива і для всіх власних значень енергії E_n частинки в ямі, тобто

$$E_n > U_{min}. \quad (4.5)$$

Останнє співвідношення доводить, що квантово-механічна частинка ніколи не попадає на дно потенціальної ями.

Друга відмінність у поведінці класичної і квантово-механічної частинок пов'язана з тим, що будь-яке обмеження руху квантово-механічної частинки спричиняє квантування її енергії.

Третя відмінність у поведінці класичної і квантово-механічної частинок пов'язана з тим, що при $E < U$ за межами ями кінетична енергія класичної частинки $T = E - U$ була би від'ємною, а швидкість її руху $v = \sqrt{2(E - U)/m}$ — комплексною, що неможливо. Тому класична частинка за межі потенціальної ями у принципі проникнути не може.

Як і для класичної частинки, кінетична енергія квантової частинки теж принципово додатна. Але проникнення квантово-механічної частинки за межі ями не суперечить закону збереження енергії внаслідок дії принципів невизначеності Гейзенберга.

Якщо ми говоримо, що квантово-механічна частинка перебуває в точці з координатою x_c , то ми якби локалізуємо її у цій точці, а, отже, невизначеність координати Δx прямує до нуля. Це веде до того, що нічого певного не можна сказати про імпульс частинки, оскільки

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar, \quad (4.6)$$

тобто невизначеність імпульсу стає дуже великою. А оскільки імпульс пов'язаний з енергією, то великою стає і невизначеність енергії частинки $\Delta E = (\Delta P)^2 / 2m$, що і вирішує суперечність щодо знака кінетичної енергії квантової частинки.

Водночас згідно з іншим із принципів невизначеності Гейзенберга $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, тобто стан з великою невизначеністю енергії може існувати тим менше, чим більшою є ця невизначеність. Фізично це і приводить до того, що ймовірність знайти квантово-механічну частинку за межами потенціальної ями хоча загалом і не є нульовою, але швидко зменшується з віддаленням від ями.

4.3. КВАНТУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА ЧАСТИНКИ У ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ

Математично поведінка квантово-механічної частинки описується рівнянням Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (4.7)$$

де оператор \hat{H} є оператором Гамільтона, який для найважливішого для нас одновимірного випадку можна записати так:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \quad (4.8)$$

Якщо ми розглядаємо квантово-механічну частинку в потенціальній ямі, то розв'язок рівняння Шредінгера, тобто вигляд хвильової функції $\psi(x)$, буде різним у межах і поза межами ями. Водночас на границі ями ці два розв'язки повинні "зшиватися", тобто хвильова функція і її перша похідна по координаті на границі повинні бути неперервними. Характер граничних умов щодо ψ і ψ' у поєднанні з формою і значеннями параметрів потенціальної ями, тобто конкретним виглядом залежності потенціальної енергії квантово-механічної частинки від координати, визначають енергетичний спектр частинки в потенціальній ямі.

Найдослідженішими в квантовій механіці є прямокутна, параболічна, трикутна потенціальна ями та потенціальна яма гіперболічного типу. Перші три, крім того, будуть для нас надалі особливо важливі.

Прямокутна потенціальна яма глибиною U_0 і шириною a схематично показана на рис. 2.3. Нагадаємо коротко на її прикладі в наближенні нескінченно глибокої ями алгоритм знаходження хвильових функцій і енергетичного спектра частинок в потенціальних ямах загалом.

Аналітично прямокутну потенціальну яму глибиною U_0 і шириною a задають як

$$\left. \begin{aligned} U(x) &= 0, & \text{якщо } 0 < x < a \\ U(x) &= U_0, & \text{якщо } x < 0 \text{ або } x > a \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

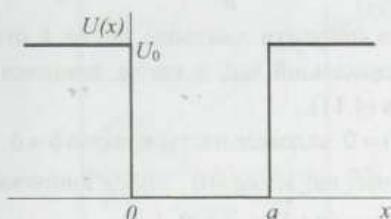


Рис. 2.3. Прямокутна потенціальна яма глибини U_0 і ширини a

В області ями $0 < x < a$ рівняння Шредінгера має вигляд

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (4.10)$$

Енергетичний спектр квантово-механічної частинки у прямокутній ямі визначається її глибиною (висотою потенціального бар'єра) U_0 , яка, своєю чергою, визначає характер граничних умов для ψ і ψ' . Якщо потенціальна яма є нескінченно глибокою, тобто коли $U_0 \rightarrow \infty$, частинка в принципі не може проникнути за її межі, оскільки на цій межі невизначеність енергії $\Delta E = U_0 - E$ стає нескінченно великою, а отже, час можливого існування такого стану $\Delta t = \hbar / \Delta E = 0$. Тому граничні умови для нескінченно глибокої потенціальної ями формулюються так:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (4.11)$$

Граничні умови (4.11) фізично означають, що, наблизившись до бар'єра, частинка відбивається від нього. Внаслідок цього її хвильова функція є суперпозицією хвилі, що падає, і відбитої, тобто у нескінченно глибокій потенціальній ямі вона повинна мати вигляд стоячої хвилі з вузлами на краях ями. Загалом стояча хвиля будь-якої коливної величини ξ з циклічною частотою ω і хвильовим числом k має вигляд

$$\xi(x, t) = \xi_0 \sin(kx + \delta) \sin \omega t. \quad (4.12)$$

Тому незалежний від часу розв'язок рівняння (4.10) шукаємо у вигляді амплітуди стоячої хвилі:

$$\psi(x) = A \sin(kx + \delta). \quad (4.13)$$

Задача на цьому етапі полягає в тому, щоб переконатися, за яких значень k стояча хвиля (4.13) буде розв'язком рівняння (4.10). Підставивши (4.13) у

(4.10) і двічі продиференціювавши по координаті, отримаємо, що хвиля (4.13) справді буде розв'язком рівняння (4.10), якщо

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (4.14)$$

Значення, яких може набувати хвильове число k стоячої хвилі (4.13) у нескінченно глибокій потенціальній ямі, а також значення початкової фази δ знайдемо з граничних умов (4.11).

Гранична умова $\psi(0) = 0$ задовольняється, якщо $\delta = 0$.

Умова $\psi(a) = 0$ означає, що $\sin ka = 0$. Звідси випливає, що

$$ka = (n+1)\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.15)$$

Підставляючи k з (4.15) у (4.14), отримуємо енергетичний спектр квантово-механічної частинки масою m у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною a :

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n+1)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.16)$$

Щоб знайти кінцевий вигляд хвильової функції (4.13), необхідно визначити коефіцієнт A . Його знаходять з умови нормування хвильової функції

$$\int \psi(x) \psi^*(x) dx = 1. \quad (4.17)$$

Підставляючи в (4.17) функцію (4.13) і враховуючи умови (4.15) та $\delta = 0$, знаходимо, що $A = \sqrt{2/a}$, а отже, нормовані хвильові функції стаціонарних станів ψ_n частинки у нескінченно глибокій потенціальній ямі мають вигляд

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi(n+1)x}{a}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.18)$$

Як бачимо зі співвідношення (4.18), хвильова функція $\psi_n(x)$ всередині області руху n разів перетворюються на нуль (має n вузлів), тобто задовольняє осциляційну теорему. Самі границі цієї області – у цьому випадку точки з $x = 0$ й $x = a$ – у разі застосування осциляційної теореми з підрахунку кількості нулів виключаються. Хвильова функція основного стану $\psi_0(x)$ на проміжку $0 < x < a$ не має вузлів, вона є дійсною і додатною. Вона має максимум при $x = a/2$, тобто в основному стані квантово-механічна частинка найбільше часу проводить посередині між її стінками. Наступна функція $\psi_1(x)$, що описує перший збуджений стан, має один вузол при $x = a/2$, тобто в першому збудженому стані ймовірність знайти частинку посередині між стінками ями дорівнює нулю. Відповідно у другому збудженому стані ймовірність знаходження частинки є нульовою на відстані від стінок у третину ширини ями і т. д. Енергетичний спектр квантово-механічної частинки у нескінченно глибокій прямокутній

потенціальній ямі шириною a і її хвильові функції на нижніх енергетичних рівнях схематично показані на рис. 2.4.

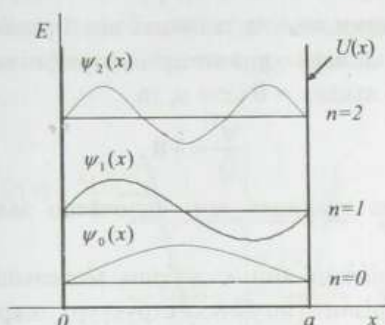


Рис. 2.4. Енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі

В області поза межами ями $0 > x > a$ рівняння Шредінгера може бути записане як

$$\psi'' - \aleph^2 \psi = 0, \quad (4.19)$$

де через \aleph позначено величину

$$\aleph = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (4.20)$$

Жодна частинка не може переміститися на нескінченність за скінченний проміжок часу. Тому розв'язок рівняння (4.19) повинен мати вигляд функції, яка перетворюється на нуль на нескінченності. Такою функцією є спадна експонента

$$\psi = \text{const} \cdot \exp(\mp \aleph x), \quad (4.21)$$

де знаки “-” і “+” у показнику експоненти стосуються областей $x > a$ і $x < 0$ відповідно.

Якщо яма є нескінченно глибокою, то $\aleph = \infty$, оскільки реальна енергія частинки завжди скінченна, і хвильова функція тотожно дорівнює нулю за межами ями. Якщо ж глибина ями U_0 є скінченною, то хвильова функція не обривається на межі недоступної для класичної частинки області простору, а експоненційно спадає до нуля під час заглиблення в неї. Швидкість такого спадання залежить від співвідношення між енергією частинки і глибиною ями і є тим більшою, чим меншою є енергія частинки щодо глибини ями, тобто чим більшою є різниця $U_0 - E$.

На енергетичному спектрі частинки у прямокутній ямі довільної глибини ми не зупиняємося, а пропонуємо знайти його самостійно. Тут лише зазначимо,

що для полегшення розв'язання рівняння Шредінгера у такому разі замість неперервності хвильової функції і її похідної на межі ями зручно сформулювати вимогу неперервності ψ і її логарифмічної похідної ψ'/ψ . Оскільки вигляд хвильової функції за межами ями не залежить від її глибини, то відповідно до (4.21) гранична умова, записана у вигляді логарифмічної похідної, набуває універсального вигляду – якщо $x = 0$ і $x = a$, то

$$\frac{\psi'}{\psi} = \mp \kappa, \quad (4.22)$$

причому умову (4.22) на границях ями одночасно задовольняє і хвильова функція частинки в ямі.

Прямокутні потенціальні ями є добрим модельним наближенням для описання властивостей різних штучних структур, зокрема таких, як тонкі плівки, подвійні гетероструктури широкощілинний/вузькощілинний/широкощілинний напівпровідники, композиційні надгратки тощо.

Одновимірною параболічною потенціальною ямою з коефіцієнтом жорсткості зв'язку k аналітично задається як

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}. \quad (4.23)$$

Відповідно до цього рівняння Шредінгера для частинки у параболічній ямі має вигляд

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \Psi(x) = 0. \quad (4.24)$$

Його розв'язок дає такий енергетичний спектр частинки:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.25)$$

і хвильові функції стаціонарних станів, які в нормованому вигляді записуються як:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi); \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.26)$$

де ξ – безрозмірна величина $\xi = x/l_0$; $l_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ – характерний масштаб довжини; $H_n(\xi)$ – поліноми Ерміта n -го порядку

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}, \quad (4.27)$$

які задовольняють такі прості рекурентні співвідношення:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\xi} H_n(\xi) &= 2n H_{n-1}(\xi) \\ H_{n+1}(\xi) &= 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi) \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

Явний вигляд перших поліномів Ерміта є таким:

$$H_0(\xi) = 1; \quad H_1(\xi) = 2\xi; \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2; \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi. \quad (4.29)$$

Енергетичний спектр квантово-механічної частинки у параболічній ямі й її хвильові функції на нижніх енергетичних рівнях схематично показані на рис. 2.5.

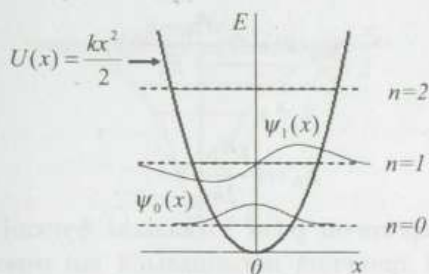


Рис. 2.5. Енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки у нескінченно глибокій параболічній потенціалній ямі

Модель параболічної потенціальної ями добре описує, наприклад, такі реальні фізичні системи, як атом у вузлі кристалічної ґратки чи будь-який інший лінійний гармонійний осцилятор, а також є добрим наближенням для описання енергетичної структури легованих надґраток.

Цікаву у багатьох практичних аспектах трикутну потенціальну яму можна подати, наприклад, так:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ Fx, & x > 0 \end{cases} \quad (4.30)$$

де F – деяка постійна сила, спрямована вздовж осі OX .

Відповідно до співвідношення (4.30) рівняння Шредінґера ями трикутної форми записується як

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - Fx)\Psi(x) = 0. \quad (4.31)$$

Енергетичний спектр квантової частинки у трикутній ямі (4.30) має вигляд

$$E_n = a_n \left(\frac{F^2 \hbar^2}{2m} \right)^{1/3}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.32)$$

де коефіцієнт a_n наближено можна записати як

$$a_n = \left[\frac{3}{2} \pi \left(n + \frac{3}{4} \right) \right]^{2/3}. \quad (4.33)$$

Ненормована хвильова функція квантової частинки $\Psi_n(x)$ у трикутній ямі виражається через так звану функцію Ейрі $\Phi(\zeta)$

$$\Phi(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos(x\zeta + \frac{x^3}{3}) dx \quad (4.34)$$

і може бути подана як

$$\Psi_n(x) = \Phi\left(\frac{Fx - E_n}{E_0}\right), \quad (4.35)$$

де

$$E_0 = \left(\frac{F^2 \hbar^2}{2m}\right)^{1/3}. \quad (4.36)$$

Схематично енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки в наведеній трикутній потенціальній ямі можна зобразити так, як показано на рис. 2.6.

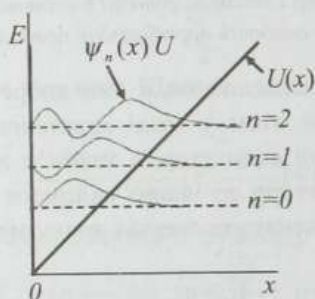


Рис. 2.6. Енергетичні рівні і хвильові функції квантово-механічної частинки у трикутній потенціальній ямі

Трикутна потенціальна яма типу, наведеного на рис. 2.6, є добрим наближенням для опису поведінки двовимірного електронного газу на границі гетеро-переходу, в інверсійному шарі польового транзистора, а також поведінки носіїв заряду в напівпровіднику, поміщеному в сильне однорідне електричне поле.

Гіперболічна потенціальна яма добре описує рух частинки в силовому центрально-симетричному полі, коли потенціальна енергія залежить тільки від модуля радіус-вектора $r = |r|$ і не залежить від його напрямку в просторі, як, наприклад, поведінку електрона в кулонівському полі ядра. Якщо заряд останнього дорівнює $Z|e|$, то

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (4.37)$$

Якщо $Z = 1$, отримаємо модель атома водню. Енергетичний спектр електронів в атомі водню має вигляд

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(n+1)^2}, \quad n=0,1,2,\dots \quad (4.38)$$

Схематично він показаний на рис. 2.7.

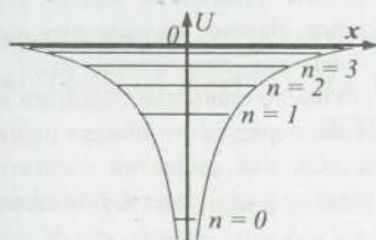


Рис. 2.7. Енергетичні рівні квантово-механічної частинки у гіперболічній потенціальній ямі

Як бачимо, у будь-якій потенціальній ямі енергія квантово-механічної частинки завжди квантується. Якщо потенціальна яма нескінченно глибока, то і кількість дискретних рівнів у ямі нескінченно велика. В ямі скінченної глибини кількість рівнів буде скінченною.

З (4.16), (4.25), (4.32), (4.38) видно, що основний стан системи (стан з найнижчою енергією, з якого квазічастинка спонтанно не може нікуди перейти), який реалізується, коли $n = 0$, ніколи не відповідає дну потенціальної ями. Це математично підтверджує той висновок, який ми отримали вище із загальних міркувань, що квантова частинка ніколи не потрапляє на дно потенціальної ями.

4.4. ФОРМА ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЯМИ І ХАРАКТЕР КВАНТУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА

З наведених співвідношень (4.16), (4.25), (4.32), (4.38) наочно видно, що характер квантування енергетичного спектра квантово-механічної квазічастинки, тобто взаємне розташування квантових рівнів її енергії в потенціальній ямі, принципово залежить від форми ями. Щоб переконатися у цьому, знайдемо різницю між енергіями сусідніх рівнів n і $n+1$ як функцію їхнього порядкового номера.

Для прямокутної ями

$$\Delta E_{n+1,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+3) . \quad (4.39)$$

Для параболічної ями

$$\Delta E_{n+1,n} = \hbar\omega. \quad (4.40)$$

Для гіперболічної ями

$$\Delta E_{n+1,n} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{2n+3}{(n+2)^2(n+1)^2}. \quad (4.41)$$

Одержані співвідношення показують, що в ямі параболічного типу відстань між двома сусідніми рівнями не залежить від порядкового номера рівня, тобто в параболічній ямі енергетичні рівні еквідистантні. В ямі прямокутного типу енергетична відстань між сусідніми енергетичними рівнями збільшується в міру зростання порядкового номера рівня. В ямі гіперболічного типу зі збільшенням n віддаль між сусідніми енергетичними рівнями зменшується, тобто чим вище рівні на шкалі енергії, тим щільніше вони йдуть.

Для трикутної ями в одиницях $(9\pi^2\hbar^2 F^2/2m)^{1/3}/4$ різниця між енергіями сусідніх рівнів

$$\Delta E_{n+1,n} = (4n+7)^{2/3} - (4n+3)^{2/3}. \quad (4.42)$$

Оскільки зі зростанням порядкового номера рівня n відносний внесок постійних доданків у значення виразів у першій і другій дужках співвідношення (4.42) зменшується, то різниця між ними, а відповідно й різниця енергій між сусідніми рівнями, як і для гіперболічної ями, у разі збільшення n зменшується також.

Цікаво порівняти вплив ширини прямокутної потенціальної ями на відстань між сусідніми дискретними енергетичними рівнями квантової частинки в ямі зі зміною структури енергетичного спектра при переході від прямокутної до трикутної чи гіперболічної ям. У прямокутній ямі ця відстань зменшується, тобто енергетичні рівні згущуються зі збільшенням її ширини a . Аналогічне згущення енергетичних рівнів у разі трикутної чи гіперболічної потенціальних ям спостерігається у напрямку від дна ями до її верху, тобто у тому напрямку, в якому ширина як трикутної, так гіперболічної ям зростають. Отже, можна дійти логічного висновку, що саме збільшення ширини ями знизу вверх у цих ямах є причиною такого згущення дискретних рівнів. А параболічний характер зростання ширини ями є тією границею між ямами різної форми, де характер слідування енергетичних рівнів один за одним зазнає інверсії – від розрідження до згущення.

Висновок про залежність енергетичного спектра частинки у квантовій ямі від її форми і структурних параметрів є дуже важливим не тільки у суто фізичному сенсі. Він також важливий у прикладному аспекті, оскільки показує, що принципово існує технологічна можливість цілеспрямовано змінювати

енергетичний спектр низькорозмірних структур, змінюючи форму потенціальних ям, що описують такі структури. У межах заданої форми ями енергетичний спектр частинки в ямі можна змінювати, змінюючи структурні параметри ями, наприклад її ширину (формула (4.16)), жорсткість зв'язку (формула (4.25)) чи крутизну трикутної ями (формула (4.31)).

4.5. ЗАХОПЛЕННЯ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ ЧАСТИНОК ПОТЕНЦІАЛЬНИМИ ЯМАМИ РІЗНОЇ ВИМІРНОСТІ

У разі зменшення глибини потенціальної ями кількість енергетичних рівнів у ній зменшується. Якщо потенціальна яма є одно- чи двовимірною, то якою б мілкою вона не була, в ній обов'язково буде існувати хоча би один дискретний енергетичний рівень, вона обов'язково зв'язуватиме частинку, яка потрапляє в яму. Для тривимірної ями це несправедливо.

Тривимірність потенціальної ями означає, що частинка сильно локалізована у просторі у всіх трьох напрямках. Як наслідок, у всіх трьох напрямках стає великою невизначеність імпульсу частинки, а відтак і її енергії. Тому в тривимірній ямі дискретні рівні виникають тільки тоді, коли вона достатньо глибока – настільки, щоб невизначеність енергії частинки в ямі була меншою за її глибину. Якщо глибина тривимірної прямокутної ями така, що виконується нерівність

$$|U| \ll \hbar^2 / ma^2, \quad (4.43)$$

то дискретні рівні в ямі не виникають. Фізично наявність такої ями призводить тільки до розсіювання частинок, що рухаються.

Нездатність тривимірної потенціальної ями за глибини, меншої від деякого критичного значення, захоплювати частинку є суто квантово-механічним ефектом. У класичній механіці частинка буде здійснювати фінітний рух в потенціальній ямі будь-якої глибини, якщо тільки її енергія менша за висоту потенціального бар'єра, що оточує яму.

Проблема захоплення частинок тривимірними потенціальними ямами має один цікавий фізичний аспект, пов'язаний з існуванням домішкових станів у напівпровідниках. Домішка у кристалі створює тривимірну потенціальну яму. Проте якщо потенціал притягання цієї домішки дуже малий, то вона не може захопити електрон, тобто така домішка не створює дискретних енергетичних рівнів на фоні енергій забороненої зони напівпровідника. Але виявляється, що на такій домішці електрон можна локалізувати штучно, накладаючи на кристал сильне магнітне поле.

У сильному магнітному полі електрон рухається по спіралі, закрученій вздовж напрямку магнітних силових ліній. Чим сильніше магнітне поле, тим менший радіус спіралі. У результаті в достатньо сильних магнітних полях рух електрона стає практично квазіодновимірним. Отже, потенціальна яма, яка створюється домішкою в кристалі, у сильному магнітному полі перетворюється з тривимірної на одновимірну. А оскільки в одновимірній потенціальній ямі зв'язані стани існують завжди, то в магнітному полі домішка починає захоплювати електрон, навіть якщо без магнітного поля локалізація електрона на домішці неможлива. Як наслідок, у кристалі виникають зв'язані стани, які отримали назву магнітодомішкових.

4.6. ПОВНИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КВАНТОВО-МЕХАНІЧНОЇ ЧАСТИНКИ В ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ

Вільна частинка має неперервний енергетичний спектр, який можна записати як

$$E(k) \equiv E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (4.44)$$

У потенціальній ямі в напрямку, перпендикулярному до її стінок, енергія частинки квантується. Відповідно, у законі дисперсії (4.44) залишається стільки неперервних складових (стільки доданків, що описують вільний рух частинки), скільки залишається напрямків, у яких цей рух продовжує бути вільним. Інші складові закону дисперсії (4.44) переходять у доданки, що відповідають дискретному енергетичному спектру, вигляд яких визначається формою і структурними параметрами ями для кожного із напрямків обмеження вільного руху. В результаті для частинки в одновимірній (наприклад, нескінченно глибокій прямокутній шириною a_x у напрямку осі OX) потенціальній ямі сумарний енергетичний спектр набуває вигляду:

$$E(n, k_y, k_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_x^2} (n+1)^2 + \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2m}. \quad (4.45)$$

Співвідношення (4.45) відображає той факт, що кожному дискретному рівню E_n у потенціальній ямі відповідає цілий набір можливих квантових станів, які відрізняються хвильовими числами k_y і k_z чи квазіімпульсами $P_y = \hbar k_y$ і $P_z = \hbar k_z$. При цьому зазвичай говорять не про рівень, а про підзону розмірного квантування з номером n .

Для частинки в аналогічній двовимірній потенціальній ямі шириною a_x і a_y в напрямках OX і OY відповідно сумарний енергетичний спектр буде:

$$E(n, k_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_x^2} (n+1)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_y^2} (n+1)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (4.46)$$

Двовимірна потенціальна яма, як зазначалося, описує квантову нитку. Відповідно до (4.46) кожному дискретному рівню E_n у квантовій нитці відповідає набір квантових станів, які відрізняються тільки однією компонентою хвильового числа k_z чи квазіімпульсу $P_z = \hbar k_z$.

Спектр частинки у тривимірній потенціальній ямі, яка описує квантову точку, втрачає неперервні компоненти і стає повністю квантовим:

$$E(n) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_x^2} (n+1)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_y^2} (n+1)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma_z^2} (n+1)^2. \quad (4.47)$$

Якщо графічно зобразити порівняльні залежності законів дисперсії $E(k)$ для вільної частинки і частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі, то отримаємо картину, показану на рис. 2.8. Наочно показано, що енергетичний спектр вільної частинки є ізотропним, незалежним від напрямку, а для частинки в потенціальній ямі – принципово анізотропним.

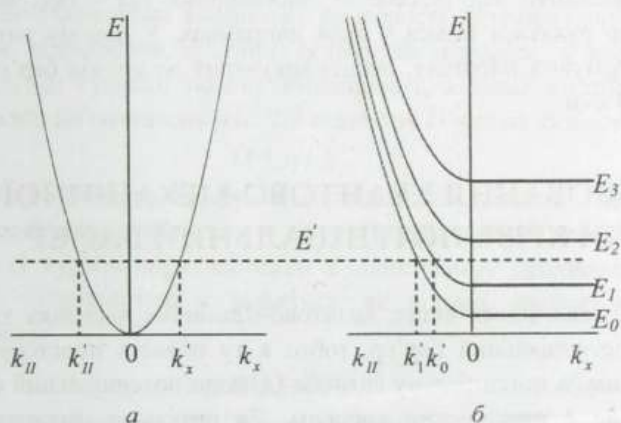


Рис. 2.8. Енергетичний спектр вільної частинки (а) і частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі (б).

Важливо пам'ятати, що дискретність енергетичного спектра частинки в потенціальній ямі не означає автоматично недоступність для неї більшості із можливих значень енергії. Як легко зрозуміти зі співвідношення (4.45), мінімально можливе значення енергії частинки в потенціальній ямі відповідає умові $n = 0, k_y = k_z = 0$. Це означає, що значення енергії, які відповідають інтервалу від дна потенціальної ями до енергетичного рівня $E_0 = \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$, є

забороненими для частинки для будь-якого напрямку збудження (пригадуємо – квантова частинка ніколи не падає на дно потенціальної ями). Всі інші значення енергії, більші за E_0 , є доступними для частинки, але не для будь-якого напрямку її збудження в потенціальній ямі і не для будь-якої енергетичної підзони, в якій вона знаходиться. Так, будь-яке значення енергії з інтервалу $E_1 > E \geq E_0$ доступне для частинок, але тільки для тих, які перебувають у найнижчій (основній) енергетичній підзоні в ямі й мають належні значення хвильового числа $k_{||}$ – компоненти, паралельної до стінок ями. Енергії з інтервалу $E_2 > E \geq E_1$ доступні вже для частинок, які знаходяться у двох енергетичних підзонах в ямі – основній і першій збудженій тощо. Зокрема, вказану на рис. 2.8 енергію E' частинка може мати, якщо вона перебуває в основній енергетичній підзоні E_0 і має хвильове число k'_0 . Так само вона може мати зазначену енергію й у межах першої збудженої підзони E_1 , якщо її хвильове число дорівнюватиме k'_1 . Але за будь-якого збудження у напрямку OX (перпендикулярно до стінок прямокутної ями) частинка не може мати енергію величиною E' . Фізично це означає, що в одновимірній потенціальній ямі будь-якої форми частинки ведуть себе як двовимірний газ – газ, частинки якого можуть вільно рухатися тільки у двох напрямках. У даному випадку це напрямки, що формують площину, перпендикулярну до осі від бар'єра до бар'єра потенціальної ями.

4.7. ТУНЕЛЮВАННЯ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНОЇ ЧАСТИНКИ КРИЗЬ ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'ЄР

Як уже зазначалося вище, квантово-механічна частинка здатна заглиблюватися у потенціальний бар'єр, тобто в ту область простору, де її повна енергія E менша за потенціальну енергію U , якщо потенціальний бар'єр в точці заглиблення не є нескінченно високим. Як результат, завжди існує певна ймовірність знайти квантово-механічну частинку на будь-якій скінченній відстані в товщі бар'єра, хоча ця ймовірність дуже швидко прямує до нуля зі збільшенням глибини проникнення. Звідси випливає, що якщо потенціальний бар'єр має не тільки скінченну висоту, але й скінченну товщину, то частинка може проникнути крізь такий бар'єр, навіть не маючи достатньої енергії, щоб перестрибнути через нього – вона може тунелювати крізь бар'єр.

Розглянемо поведінку частинки, яка, володіючи енергією E , падає на потенціальний бар'єр прямокутної форми ширини a і висоти U . Аналітично такий бар'єр можна подати за допомогою співвідношення

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U = \text{const}, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x > a \end{cases} \quad (4.48)$$

а графічно – так, як показано на рис. 2.9.

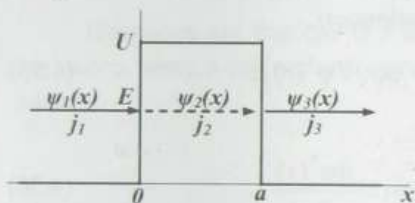


Рис. 2.9. Схема тунелювання квантово-механічної частинки з енергією E крізь прямокутний потенціальний бар'єр висоти U і ширини a : $\psi_{1,2,3}(x)$ – хвильові функції частинки в різних областях простору; $j_{1,2,3}$ – відповідні їм густини потоку ймовірності

Для наших майбутніх задач важливим є питання ймовірності проникнення частинки крізь потенціальний бар'єр, або, іншими словами, питання прозорості бар'єра для частинки, яка володіє довільною енергією, меншою за його висоту. За означенням коефіцієнт прозорості потенціального бар'єра D визначають як відношення густини потоку ймовірності, з якою частинка покидає бар'єр, до густини потоку ймовірності, з якою частинка падає на бар'єр. Відповідно до позначень рис. 2.9 величину D можна записати:

$$D = j_3 / j_1. \quad (4.49)$$

Поява густини потоку ймовірності зумовлюється зміною з часом густини ймовірності перебування частинки в тій чи іншій частині простору. Густина ймовірності $\rho(x)$ перебування частинки в одиничному інтервалі простору в околі точки з координатою x задається, як відомо, квадратом модуля її хвильової функції:

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2. \quad (4.50)$$

Вона може змінюватися з часом, але часові зміни $\rho(x)$ повинні бути неперервними. Зміна з часом густини ймовірності $\rho(x)$ і спричинювана цими змінами густина потоку ймовірності $j(x)$ пов'язані між собою рівнянням неперервності, яке описує закон збереження густини ймовірності:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} j = 0. \quad (4.51)$$

Явний вигляд густини потоку ймовірності j можна знайти з урахуванням нестационарного рівняння Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (4.52)$$

і виразу для оператора Гамільтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r). \quad (4.53)$$

Відповідно до (4.52) і (4.53)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi^* + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*). \quad (4.54)$$

Порівнюючи (4.51) і (4.54), бачимо, що рух квантово-механічної частинки характеризується такою густиною потоку ймовірності:

$$j(r) = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^*(r) \nabla \psi(r) - \psi(r) \nabla \psi^*(r)), \quad (4.55)$$

або для одновимірного випадку

$$j(x) = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^*(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - \psi(x) \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} \right). \quad (4.56)$$

Як бачимо, густина потоку ймовірності тільки тоді буде неперервною функцією координати, якщо неперервними у будь-якій точці простору будуть хвильова функція частинки і її перша похідна за координатою.

Відповідно до визначення коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра й отриманого виразу для густини потоку ймовірності, для розрахунку D необхідно знайти хвильову функцію частинки $\psi_1(x)$ ліворуч від бар'єра ($x < 0$), $\psi_2(x)$ всередині бар'єра ($0 < x < a$) та $\psi_3(x)$ праворуч від бар'єра ($x > a$).

Вважатимемо, що частинка з певною енергією E і відповідним їй хвильовим числом k_0 :

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.57)$$

приходить з області від'ємних значень x , падаючи на потенціальний бар'єр зліва, як показано на рис. 2.9. В цій області простору рівняння Шредінгера є:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} = E \psi_1(x), \quad (4.58)$$

а хвильова функція частинки $\psi_1(x)$ формується як суперпозиція двох хвиль – тієї, що падає на бар'єр (позначимо її амплітуду через A_1), і тієї, що відбивається від нього (її амплітуду позначимо через A_2):

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_0 x} + A_2 e^{-ik_0 x}. \quad (4.59)$$

У межах потенціального бар'єра ($0 \leq x \leq a$) хвильова функція $\psi_2(x)$ є розв'язком рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} + U_2(x) = E \psi_2(x). \quad (4.60)$$

Тут вона є суперпозицією двох затухаючих хвиль, які поширюються від передньої стінки бар'єра до задньої $B_1 e^{-\kappa x}$ і в зворотному напрямку $B_2 e^{\kappa x}$:

$$\Psi_2(x) = B_1 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}, \quad (4.61)$$

швидкість затухання яких визначається різницею енергій частинки E , що падає, і висоти бар'єра U – величиною κ :

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}. \quad (4.62)$$

Праворуч від бар'єра ($x > a$) існують тільки частинки, які віддаляються від нього, тому в цій частині простору рівняння Шредінгера для частинки має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_3(x)}{dx^2} = E \Psi_3(x), \quad (4.63)$$

а її хвильова функція

$$\Psi_3(x) = C_1 e^{ik_0 x}. \quad (4.64)$$

Схематично наведені розв'язки і відповідна до них поведінка квантово-механічної частинки, що падає зліва на потенціальний бар'єр висоти U , для його нескінченно великої і скінченної ширини a показані на рис. 2.10. Поведінка хвильових функцій частинки на границях бар'єрів відповідає умові їхньої неперервності і неперервності їхніх перших похідних.

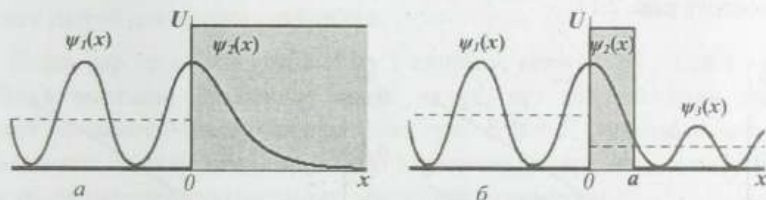


Рис. 2.10. Ілюстрація поведінки квантової частинки, що стикається з потенціальним бар'єром висоти U , але різної товщини: а – бар'єр нескінченно широкий; б – бар'єр скінченної товщини a

Відповідно до виразів (4.56), (4.59) і (4.64) густина потоку ймовірності частинок, що падають на потенціальний бар'єр і проходять крізь нього, становитиме:

$$j_1 = |A_1|^2 \frac{\hbar k_0}{m}, \quad (4.65)$$

$$j_3 = |C_1|^2 \frac{\hbar k_0}{m}, \quad (4.66)$$

а коефіцієнт прозорості:

$$D = |C_1/A_1|^2. \quad (4.67)$$

Використовуючи явний вигляд хвильових функцій (4.59), (4.61) і (4.64), а також умови неперервності цих функцій та їхніх перших похідних на межах потенціального бар'єра у точках $x = 0$ і $x = a$:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) \\ \psi_1'(0) &= \psi_2'(0) \\ \psi_2(a) &= \psi_3(a) \\ \psi_2'(a) &= \psi_3'(a) \end{aligned} \quad (4.68)$$

знаходимо вираз коефіцієнта прозорості прямокутного потенціального бар'єра (4.48):

$$D = \frac{1}{1 + \frac{\text{sh}^2 \kappa a}{4 \frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U}\right)}}. \quad (4.69)$$

Природно, що коефіцієнт прозорості потенціального бар'єра є тим меншим, чим більша його ширина, і залежить від співвідношення між енергією частинки E , що тунелює, і висотою бар'єра U , крізь який відбувається тунелювання. Вплив цих параметрів на ймовірність тунелювання частинки крізь бар'єр ілюструє рис. 2.11.

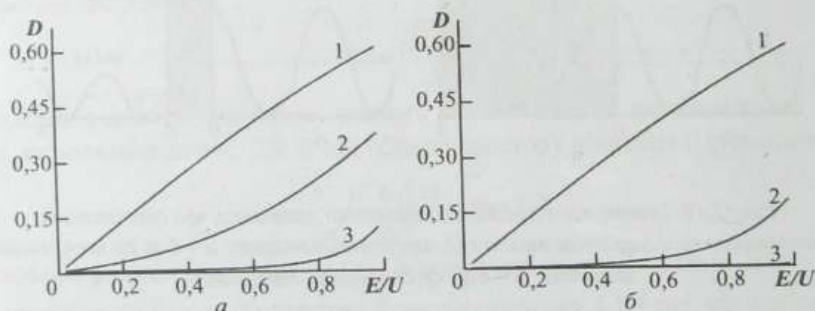


Рис. 2.11. Залежність коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра від відношення енергії частинки до висоти бар'єра E/U : а – за постійної ширини бар'єра $a = 10$ нм, але різної його висоти $U = 0,1$ (1), $0,25$ (2) і $1,0$ еВ (3); б – за постійної висоти бар'єра $U = 0,1$ еВ, але різної його ширини $a = 10$ (1), 25 (2) і 100 нм (3)

Як бачимо з рис. 2.11, за будь-яких ширини і висоти потенціального бар'єра його прозорість для частинки прямує до нуля, якщо її енергія прямує до

нуля. Аналітично коефіцієнт прозорості бар'єра для частинок з дуже малою енергією має вигляд

$$D = \frac{4E}{U(\operatorname{sh}\sqrt{2ma^2U/\hbar^2})^2}. \quad (4.70)$$

Якщо ж енергія частинки, що налітає на бар'єр, прямує до висоти цього бар'єра, то його коефіцієнт прозорості прямує до значення

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U}{4} \frac{\hbar^2}{2ma^2}}. \quad (4.71)$$

Як бачимо, за скінченної висоти і ширини бар'єра величина D завжди менша за одиницю і тим менша, чим більша висота бар'єра і більша його ширина, що також добре видно з рис. 2.11. Якщо така поведінка прозорості потенціального бар'єра для частинки за зміни його товщини видається цілком очікуваною, то її залежність від висоти бар'єра, коли частинка має таку саму енергію, як ця висота, може здатися на перший погляд доволі дивною. Адже справді, яке, здавалось би, має значення висота потенціального бар'єра для подолання його частинкою, що падає, якщо її енергія така сама, як ця висота. Пояснити це можна тим, що потенціальний бар'єр у загальному випадку з певною ймовірністю відбиває квантово-механічну частинку за будь-якої її енергії – меншої чи більшої за висоту бар'єра. Саме це і зумовлює залежність прозорості потенціального бар'єра від його висоти для квантово-механічної частинки, що падає, навіть коли вона вже не має дефіциту енергії для подолання бар'єра.

Якщо бар'єр має значні висоту і ширину, коли $\kappa a > 1$, $\operatorname{sh} \kappa a \approx e^{\kappa a} / 2$ і ϵ достатньо великим. Зважаючи також на те, що для частинок з енергією, меншою за висоту потенціального бар'єра, $E/U < 1$, у знаменнику формули (4.69) можна знехтувати одиницею порівняно з другим доданком. Тоді з точністю до передекспоненційного множника отримуємо

$$D \approx \exp\left(-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right). \quad (4.72)$$

Співвідношення (4.72) показує, що ймовірність тунелювання частинки крізь прямокутний потенціальний бар'єр низької прозорості зменшується експоненційно зі збільшенням товщини і висоти бар'єра. Звернемо увагу ще і на те, що ймовірність тунелювання частинки крізь бар'єр зменшується також зі збільшенням її маси.

Конкретна форма бар'єра, який реально ніколи не буває прямокутним, змінює кількісно значення коефіцієнтів його прозорості відносно одержаних, але не змінює принципів висновків щодо можливості для квантово-механічної частинки тунелювати крізь потенціальний бар'єр, висота якого більша за її енергію.

4.8. РЕЗОНАНСНО-ТУНЕЛЬНІ СТРУКТУРИ

Цікавий різновид бар'єрних структур виникає, якщо у потенціальному бар'єрі, який розділяє два провідники, створити квантово-розмірну потенціальну яму. Прикладом такого бар'єра може бути шар діелектрика, розділений прошарком напівпровідника. Бар'єрні структури означеного типу називають резонансно-тунельними. Порівняння просторових енергетичних діаграм звичайної тунельної і резонансно-тунельної структур схематично подано на рис. 2.12. Стрілками на діаграмах умовно показано електрони, що падають на бар'єр і тунелюють крізь нього. Довжини стрілок символізують амплітуди хвильових функцій електронів.

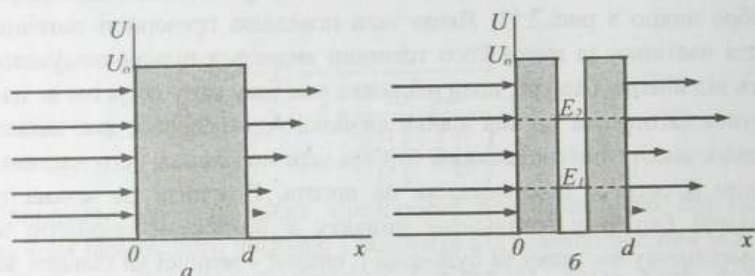


Рис. 2.12. Просторові енергетичні діаграми тунельної (а) і резонансно-тунельної (б) структур. Затумбовані області – потенціальні бар'єри. Стрілками показано електрони, що падають на бар'єр зліва і тунелюють крізь нього. Довжини стрілок умовно відображають амплітуди хвильових функцій електронів

Для “суцільного” потенціального бар'єра у просторовому проміжку $(0, d)$ між провідниками для електрона немає дозволених квантових станів (рис. 2.12, а). Для більшості енергій електрона таких станів немає і в структурі бар'єра з ямою (рис. 2.12, б). Відповідно за таких енергій умови тунелювання електрона крізь бар'єр практично не змінюються, незважаючи на появу в бар'єрі квантової ями. Схематично це відображають рівні довжини відповідних стрілок на рис. 2.12, а, б праворуч від бар'єрів.

Зовсім іншою є ситуація для електронів, які падають на бар'єр з квантовою ямою, маючи енергію, яка перебуває в резонансі з енергією дискретних енергетичних рівнів електрона в ямі (на рис. 2.12, б зображено два такі рівні E_1 і E_2). Наявність резонансних станів у ямі приводить до різкого зростання імовірності тунелювання електрона в ці стани, а потім далі, крізь другу частину бар'єра за його межі.

Специфіка тунелювання електронів крізь резонансно-тунельні структури веде до дуже цікавих і практично важливих наслідків у разі, якщо їх увімкнути

в електричне коло. Розглянемо резонансно-тунельну структуру, в якій два масивні провідники з виродженими носіями заряду розділені потенціальним бар'єром з квантовою ямою. Для простоти вважатимемо, що в ямі є один квантовий рівень з енергією E_I , а температура структури близька до абсолютного нуля. Зонна діаграма такої простої структури показана на рис. 2.13, а.

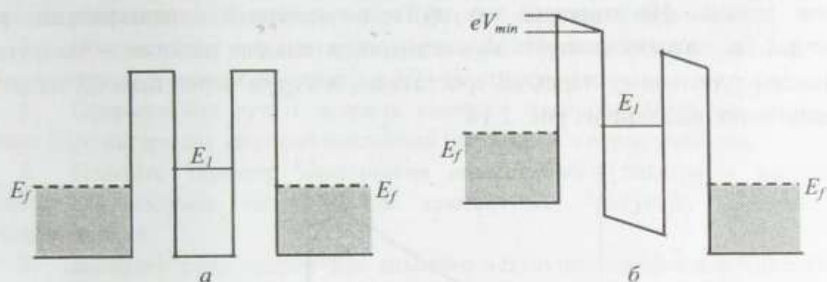


Рис. 2.13. Зонна діаграма резонансно-тунельної структури за нульового зміщення на бар'єрі (а) і зміщення V_{min} (б)

Якщо наведену резонансно-тунельну структуру увімкнути в електричне коло, створивши між масивними провідниками деяку різницю потенціалів, через структуру потече тунельний струм. Яким він буде, залежатиме як від властивостей самого бар'єра, так і від властивостей потенціальної ями в бар'єрі. Якби яму в бар'єрі формувалася масивний провідник, то вона володіла би неперервним енергетичним спектром і струм через загальний бар'єр монотонно зростав би за збільшення напруги на ньому. Дискретність енергетичного спектра в ямі кардинально змінює ситуацію. Тунелювання крізь лівий бар'єр можливе лише за умови, що енергетичний рівень у ямі E_I збігається за енергією з якимось із заповнених станів ліворуч від бар'єра. Таку резонансну ситуацію можна створити, подаючи на лівий контакт негативний потенціал. Мінімальне значення потенціалу V_{min} , за якого уможливиться тунелювання електронів крізь ліву частину потенціального бар'єра, відповідатиме умові підвищення їхньої енергії у зоні провідності лівого контакту на величину $eV_{min} = E_I - E_f$ (рис. 2.13, б). Тунелювання для електронів унеможливиться, якщо під впливом прикладеного потенціалу зона провідності контакту підніметься настільки, що рівень E_I виявиться нижчим від її дна. Тому для протікання тунельного струму крізь ліву частину бар'єра максимальне значення потенціалу V_{max} , що подається на лівий контакт, не повинно перевищувати $V_{max} = E_I / e$. У правому контакті резонансно-тунельної структури, що розглядається, за умови $V \geq (E_I - E_f) / e$ завжди є вільні квантові стани для тунелювання електронів з рівня E_I ями. Тому в інтервалі напруг від V_{min} до V_{max} тунельний струм протікатиме крізь таку резонансно-тунельну структуру загалом, а його величина буде пропорційною до різниці між прикладеною V і мінімальною V_{min} напругами:

$$I \sim (V - E_l + E_f)/e \quad (4.73)$$

$$(E_l - E_f)/e \leq V \leq E_l/e$$

Якщо $V > E_l/e$, тунелювання електронів крізь ліву частину бар'єра стає неможливим, а, отже, тунельний струм крізь резонансно-тунельну структуру загалом зникає. Це означає, що на вольт-амперній характеристиці такої структури за високих напруг з'являтиметься спадна ділянка – напруга на резонансно-тунельному переході зростатиме, а струм через перехід падатиме, як схематично показано на рис. 2.14.

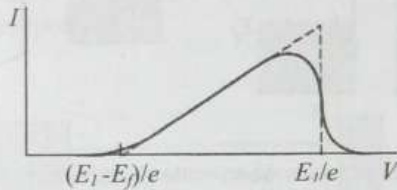


Рис. 2.14. Вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури у наближенні дискретного (штрихова лінія) і розширеного (суцільна лінія) квантового рівня E_l в ямі

Наявність спадних ділянок вольт-амперних характеристик з від'ємним диференційним опором $R_d = dV/dI$ викликає великий інтерес до резонансно-тунельних структур і ми переконуємося в їхній ефективності, коли розглядатимемо питання напівпровідникових надграток. Реальна вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури не матиме такої ідеалізованої трикутної форми, як показано штриховою лінією на рис. 2.14, а буде розмитою. Її розмиття спричиняється різними чинниками, наприклад, невизначеністю \hbar/τ енергії рівня E_l внаслідок скінченності часу життя τ електронів на ньому, яка викликана як їхнім розсіюванням, так і покиданням електронами ями. Крім того, реальні структури завжди працюють за скінченних температур, що веде до термічного розмиття функції розподілу Фермі-Дірака. Все це веде до того, що вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури розмивається і вона набуває плавного характеру, показаного на рис. 2.14 суцільною лінією. Однак якщо температура і розмиття квантових рівнів не надто великі, то вольт-амперна характеристика структури зберігає спадну ділянку з достатньо великою амплітудою. Оскільки реальні часи тунелювання електронів достатньо малі, ця ділянка зберігається і на змінному струмі аж до доволі високих їхніх частот. Як результат, резонансно-тунельні структури виявляються перспективними для підсилення і генерації НВЧ сигналів аж до субміліметрового діапазону.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення потенціальної ями, її глибини, вимірності і форми.
2. Поясніть фізичну природу і суть відмінностей поведінки в потенціальній ямі класичних і квантово-механічних частинок.
3. Охарактеризуйте можливості і напрямки модифікації енергетичного спектра електронів у потенціальній ямі впливом на її форму і структурні параметри.
4. Обґрунтуйте і проілюструйте поєднання елементів квантування і неперервності енергетичного спектра електронів в $2D$ і $1D$ структурах.
5. Сформулюйте суть і поясніть наслідки граничних умов для розв'язання Шредінгера для квантово-механічної частинки в потенціальній ямі.
6. Поясніть характер квантування енергетичного спектра у нескінченно глибоких одновимірних потенціальних прямокутній, трикутній, параболічній і гіперболічній ямах.
7. Визначте рівні енергії для квантово-механічної частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі скінченної глибини U_0 і ширини a .
8. Поясніть принципову відмінність хвильових функцій квантово-механічних частинок у потенціальних ямах скінченної і нескінченної глибини.
9. Поясніть, чому хвильова функція квантово-механічної частинки і її перша похідна на межі потенціальної ями чи потенціального бар'єра повинні бути неперервними.
10. Доведіть, що у будь-якій потенціальній ямі квантово-механічна частинка ніколи не падає на її дно.
11. Поясніть, чому і як вимірність потенціальної ями впливає на її здатність локалізувати у просторі квантово-механічну частинку.
12. Поясніть суть, умови і механізм виникнення магнітодомішкових станів у кристалах.
13. Запишіть повний енергетичний спектр квантово-механічної частинки в одновимірній, двовимірній і тривимірній потенціальних ямах і сформулюйте наслідки, які випливають з нього щодо можливої поведінки частинки в такій ямі.
14. Поясніть суть, причини і можливості тунелювання квантово-механічних частинок крізь потенціальний бар'єр.
15. Поясніть, що таке густина потоку ймовірності й як вона пов'язана із розрахунком коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра.
16. Охарактеризуйте і поясніть залежність коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра від його параметрів – ширини і висоти.
17. Охарактеризуйте і поясніть залежність коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра від енергії частинки, що падає на бар'єр.
18. Розрахуйте коефіцієнт відбивання квантово-механічної частинки від прямокутного потенціального бар'єра висотою U_0 і шириною a .
19. Поясніть, що таке резонансно-тунельні структури й охарактеризуйте особливості тунелювання електронів крізь них.
20. Поясніть, чому вольт-амперна характеристика резонансно-тунельної структури повинна мати спадні ділянки з від'ємним диференціальним опором.

ВИМІРНІСТЬ СИСТЕМИ І ГУСТИНА СТАНІВ ВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

Важливе значення у формуванні фізичних властивостей квантово-розмірних систем, як і будь-яких інших реальних об'єктів, має не тільки характер енергетичного спектра носіїв заряду, а також те, як дозволені квантові стани вільного електрона розподіляються на шкалі енергій. Якщо можливість зайняти за певних умов той чи інший квантовий стан на будь-якому енергетичному рівні для електрона, як для представника групи ферміонів, визначається принципом Паулі, то розподіл дозволених для нього квантових станів навколо деякого вибраного, що характеризується енергією E , визначається вимірністю системи та законом дисперсії носіїв заряду.

5.1. ВИМІРНІСТЬ СИСТЕМИ І "k-ОБ'ЄМ" ОДНОГО КВАНТОВОГО СТАНУ ВІЛЬНОГО ЕЛЕКТРОНА

Квантовий стан вільного електрона задається значенням його хвильового числа k або квазіімпульсу $P = \hbar k$. Скільки таких квантових станів припадатиме на вибраний скінченний інтервал енергії, залежатиме від вимірності системи, в якій перебуває електрон, її протяжності, а також від аналітичної залежності між енергією електрона і його хвильовим числом, тобто від закону дисперсії.

У системі необмежених розмірів хвильове число електрона змінюється неперервно. Це означає, що на будь-який скінченний інтервал енергії припадає нескінченно велика кількість дозволених значень хвильового числа електрона, а отже, нескінченно велика кількість його дозволених квантових станів.

Реальні фізичні системи завжди мають обмежені розміри. Внаслідок цього в реальних системах хвильове число k електрона змінюється дискретно. Дискретність зміни k означає, що у скінченному енергетичному інтервалі кількість дозволених квантових станів електрона у системі скінченних розмірів теж буде скінченною. Дозволені квантові стани електрона у певний спосіб розподіляються шкалою енергії. Для того, щоб описати цей розподіл, використовують поняття густини станів. Густина станів – це кількість дозволених квантових станів вільного електрона, що припадають на одиничний інтервал енергії в околі будь-якого її значення E у системі одиничних розмірів. Оскільки електрони підпорядковуються принципу Паулі – один квантовий стан – один електрон, – то густина станів визначає ту максимальну кількість електронів, яка

може розміститися в означеному одиничному інтервалі їхніх енергій в околі довільного енергетичного рівня E .

Як ми вже згадували, дискретність квазіімпульсу ΔP , спричинена обмеженістю розмірів L системи, становить $\Delta P = h/L$. Відповідно величина дискретності хвильового числа k , тобто інтервал його заборонених для електрона значень між двома сусідніми дозволеними, дорівнює $\Delta k = k_{n+1} - k_n = 2\pi/L$. Якщо зобразити схематично набір дозволених значень

$k_n = \frac{2\pi}{L}n, (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ хвильового числа вільного електрона на координатній

осі, то отримаємо картину, подібну до тієї, яка показана на рис. 2.15.

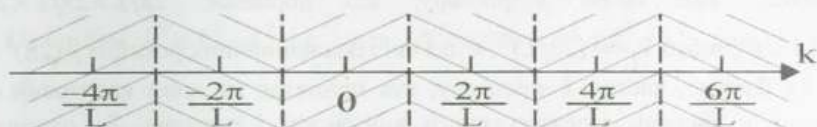


Рис. 2.15. Квантування хвильового числа k у напрямку обмеження розмірів системи величиною L . Заштриховані смужки – інтервали заборонених значень k , які умовно можна вважати такими, що відповідають одному його дозволеному значенню, тобто одному квантовому стану електрона

Є всі підстави вважати, що будь-якому квантовому стану вільного електрона, який характеризується тим чи іншим дозволеним значенням k , належить половина із забороненого інтервалу його значень, що лежить праворуч і ліворуч від дозволеної величини. Скінченний, ненульовий інтервал значень Δk , який припадає на один квантовий стан вільного електрона, приводить до того, що кількість таких станів, які припадають на одиничний інтервал енергій у системі обмежених розмірів, теж буде скінченною.

Зрозуміло, що частка k -простору, яка припадає на один квантовий стан вільного електрона, залежатиме від вимірності системи. Якщо система є одновимірною, то на один квантовий стан електрона в k -просторі такої системи протяжністю L припадає інтервал значень k , що дорівнює $(2\pi/L)^1$, а за одиничних розмірів системи $-(2\pi)^1$.

Якщо ми візьмемо двовимірну систему розмірів $L \times L$, коли k може незалежно змінюватися у двох взаємно перпендикулярних напрямках, то інтервал $\Delta k = 2\pi/L$ припадатиме на один квантовий стан у кожному з цих напрямків. У результаті на один квантовий стан такої двовірної системи припадає вже площа S_1 двовимірного k -простору розмірів $2\pi/L \times 2\pi/L$, тобто $S_1 = (2\pi/L)^2$ (рис. 2.16, а). Для системи одиничних розмірів ця площа становитиме $(2\pi)^2$.

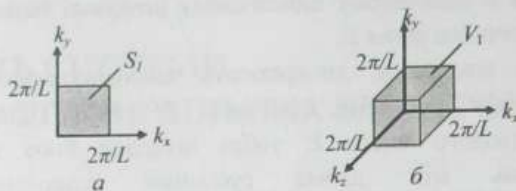


Рис. 2.16. Ілюстрація до розрахунку частки k простору, яка припадає на один квантовий стан електрона у двовимірній (а) і тривимірній (б) системах

Для тривимірної системи на один квантовий стан електрона припадає, відповідно, вже об'єм k -простору, що дорівнює $2\pi/L \times 2\pi/L \times 2\pi/L$ (рис. 2.16, б), тобто $V_1 = (2\pi/L)^3$, а для системи одиничних розмірів $-(2\pi)^3$.

Як бачимо, частка k -простору, яка припадає на один квантовий стан електрона в системі, залежить від її вимірності і розмірів. За одиничних розмірів системи вона становить 2π , піднесене до степеня, який збігається з порядком вимірності системи. Якщо узагальнити цей результат на випадок довільного n -вимірного простору, то одному квантовому стану вільного електрона у n -вимірній системі одиничних розмірів відповідатиме об'єм k -простору величиною $(2\pi)^n$.

5.2. АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ ГУСТИНИ СТАНІВ ВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

Знаючи об'єм k -простору, який припадає на один квантовий стан вільного електрона у системі довільної вимірності, неважко розрахувати як густину станів вільних електронів, так і її енергетичну залежність. Для того, щоб це зробити, тобто щоб знайти кількість станів, які припадають на одиничний інтервал енергій в околі енергії E , потрібно знайти "об'єм" k -простору, який лежить між "поверхнями" постійних енергій E і $E+dE$, поділити його на об'єм k -простору, що припадає на один квантовий стан, врахувати двократне виродження за спіном і звести одержаний результат до одиничного інтервалу енергії, тобто поділити його на величину приросту енергії dE . Зрозуміло, що зазначений "об'єм" буде власне об'ємом у традиційному розумінні цього слова тільки для 3D систем. Для 2D систем він насправді буде площею плоскої ділянки k_x, k_y , що лежить між лініями постійної енергії E і $E+dE$, а для 1D систем – протяжністю лінійної ділянки осі k_x , що лежить між значеннями k , які відповідають енергіям E і $E+dE$. Однак потрібно пам'ятати, що якщо об'єм k -простору, який припадає на один квантовий стан

електрона у будь-якій системі, визначається тільки і виключно її вимірністю і розмірами, то розподіл цих станів шкалою енергії, їхня густина принципово будуть визначатися ще і законом дисперсії носіїв заряду $E(k)$. Останнє є наслідком того, що густина станів нормується на одиничний інтервал енергії, а який інтервал значень хвильових чисел відповідатиме одиничному інтервалу енергії вільних електронів, якраз і визначається аналітичною залежністю $E(k)$.

Найпростішим законом дисперсії, який задовільно описує поведінку електронів і дірок у великій кількості різних кристалічних структур, є параболический ізотропний закон дисперсії:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.1)$$

Для 3D систем $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, для 2D системи $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, для 1D систем $k^2 = k_x^2$.

Важливим також є випадок безщілинних напівпровідників, або, що те саме, – напівметалів, до яких належать речовини, в яких заборонена зона виявляється такою, що дорівнює нулю. Це відбувається або внаслідок випадкового виродження зони провідності і валентної зони, або внаслідок особливостей симетрії кристалічної ґратки. Останнє, зокрема, стосується графіту, який є особливо цікавим для нас з огляду на те, що він є “базовим” матеріалом для створення такого важливого класу наноструктур, як фулерени і нанотрубки, про які детально йтиметься у четвертому розділі.

Для безщілинних напівпровідників в околі точки виродження валентної зони і зони провідності залежність енергії вільних електронів і дірок від хвильового числа k є лінійною і деякою мірою подібно до (5.1) може бути записана як

$$E(k) = \frac{\hbar k}{\alpha}. \quad (5.2)$$

Зважаючи на сказане, розглянемо окремо квадратичний і лінійний закони дисперсії, а в межах кожного з них – системи різної вимірності, від трьох до одного.

5.3. ГУСТИНА СТАНІВ І КВАДРАТИЧНИЙ ЗАКОН ДИСПЕРСІЇ

Розгляд питання щодо конкретних виразів для густини станів вільних електронів розпочнемо з найпоширеніших у природі 3D систем.

Якщо зв'язок між E і k задається дисперсійним співвідношенням (5.1), то фіксованому значенню енергії електрона E в k -просторі буде відповідати

поверхня з постійним за модулем радіус-вектором k . Такою поверхнею є сфера. Щоб визначити об'єм k -простору V_k , який лежить між двома ізоенергетичними поверхнями E і $E+dE$, найпростіше знайти площу сфери $S(k, E)$, що відповідає в k -просторі енергії E , і помножити її на приріст хвильового числа dk , який відповідає приросту енергії на величину dE . Зазначену процедуру наочно ілюструє рис. 2.17.

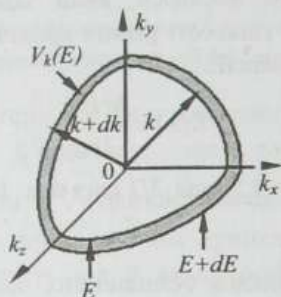


Рис. 2.17. Ілюстрація розрахунку кількості станів у смужці тривимірного k -простору, що лежить між поверхнями постійної енергії E і $E+dE$

Оскільки

$$S(k, E) = 4\pi k^2, \quad (5.3)$$

а

$$V_k = S(k, E)dk(E), \quad (5.4)$$

то згідно з законом дисперсії (5.1)

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}, \quad (5.5)$$

а

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k} dE, \quad (5.6)$$

і тоді

$$V_k = 4\pi k^2 \frac{m}{\hbar^2 k} dE = \frac{4\pi m}{\hbar^2} k dE. \quad (5.7)$$

Оскільки

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (5.8)$$

то

$$V_k = \frac{4\pi m}{\hbar^3} \sqrt{2mE} dE. \quad (5.9)$$

Кількість станів в енергетичному інтервалі dE на рівні E у системі розмірів L визначається як густина станів $\rho_L(E)$, помножена на величину енергетичного інтервалу dE . Отже,

$$\rho_L(E)dE = \frac{V_k}{V_1} \cdot 2 = L^3 \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE. \quad (5.10)$$

Двійка в останньому співвідношенні враховує двократне виродження квантових станів електрона за спіном. Скоротивши праву і ліву частини на dE , одержуємо

$$\rho_L(E) = L^3 \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (5.11)$$

Для системи одиничних розмірів ($L=1$)

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (5.12)$$

Густина станів в 3D системах визначає об'ємну концентрацію носіїв заряду, а її розмірність – $eB^1 \text{см}^{-3}$.

Зі співвідношення (5.12) випливає, що у тривимірних системах густина станів вільних електронів є степеневою функцією ефективної маси носіїв заряду та їхньої енергії і зростає зі збільшенням останніх за законом $\rho \sim m^{3/2} E^{1/2}$. Графічно енергетична залежність густини станів вільних тривимірних електронів має вигляд, показаний на рис. 2.18.

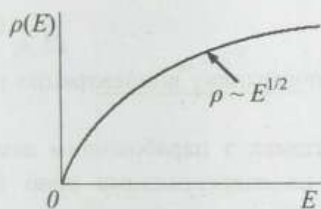


Рис. 2.18. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у тривимірних системах з параболічним законом дисперсії

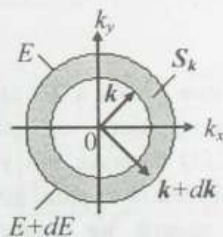


Рис. 2.19. Ілюстрація розрахунку кількості квантових станів двовимірних систем у смужці k -простору шириною dk

Те, що густина станів 3D електронів зростає з енергією, є наслідком тривимірності системи, а те, що вона зростає за законом $E^{1/2}$, є наслідком вибраного нами параболічного наближення для закону дисперсії. Для інших законів дисперсії закон зростання $\rho(E)$ буде іншим.

У співвідношенні (5.12) за початок відліку енергії вільного електрона прийнято її нульове значення. Загалом, якщо енергія відраховується від якогось

довільного рівня, наприклад, від дна зони провідності E_c , формула (5.12) набуває вигляду:

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c}. \quad (5.13)$$

Розглянемо тепер двовимірну систему. У $2D$ системі вільний рух електрона можливий тільки у площині. Для того, щоб розрахувати густину станів для двовимірного електрона, аналогічно до попереднього випадку потрібно знайти площу k -простору S_k між двома колами радіуса k і $k+dk$ (рис. 2.19) і поділити її на площу, що припадає на один квантовий стан S_1 .

Якщо довжину кола радіуса k позначити через l_k , то

$$S_k = l_k dk = 2\pi k dk = 2\pi k \frac{m}{\hbar^2 k} dE = \frac{2\pi m}{\hbar^2} dE. \quad (5.14)$$

Тоді для системи розмірів $L \times L$

$$\rho_L(E) dE = \frac{S_k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \cdot 2 = \frac{2\pi m}{\hbar^2 (2\pi)^2} 2L^2 dE = L^2 \frac{m dE}{\pi \hbar^2}. \quad (5.15)$$

і відповідно

$$\rho_L(E) = L^2 \frac{m}{\pi \hbar^2}. \quad (5.16)$$

Переходячи до системи одиничних розмірів, знаходимо густину станів

$$\rho(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}. \quad (5.17)$$

Густина станів в $2D$ системах визначає поверхневу концентрацію носіїв заряду. Її розмірність – $eB^{-1} \text{см}^{-2}$.

З (5.17) бачимо, що у двовимірних системах з параболічним законом дисперсії густина станів вільних електронів на енергетичному рівні E від величини енергії не залежить і визначається тільки ефективною масою електрона – $\rho(E) \sim m^1 E^0$.

Співвідношення (5.17) визначає, а рис. 2.20 ілюструє густину станів однієї окремо взятої параболічної енергетичної $2D$ зони. Для двовимірних систем це відповідає тій ситуації, коли енергія носіїв заряду змінюється в інтервалі від енергії основного до енергії першого збудженого рівнів, тобто від E_0 до E_1 (рис. 2.8).

Коли енергія носія перевищує рівень E_1 , сумарну густину станів вільних електронів починають формувати основна і перша збуджена $2D$ зони. Відповідно за енергії E_1 густина станів зростає стрибком на величину $m/\pi \hbar^2$. Так буде кожного разу, коли енергія носія перетинатиме дно наступної збудженої $2D$ зони. Зважаючи

на це, можемо узагальнити (5.17) на випадок будь-якої енергії E і відповідної їй кількості n задіяних у формуванні густини станів підзон:

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi \hbar^2} \sum_{i=0}^n m_i \Theta(E - E_i), \quad (5.18)$$

де

$$\Theta(E - E_i) = \begin{cases} 1, & E > E_i \\ 0, & E < E_i \end{cases} \quad (5.19)$$

єдинична функція Хевісайда, а m_i – ефективна маса $2D$ електронів в i -й енергетичній підзоні. У результаті енергетична залежність сумарної густини станів набуває східчастого вигляду (рис. 2.21). Тут необхідно зробити два важливі застереження щодо висоти сходинок та їхньої кількості. Відповідно до співвідношення (5.18) висота кожної наступної сходинки в енергетичній залежності густини станів $2D$ систем визначається ефективною масою вільних носіїв заряду в черговій енергетичній підзоні, а ефективні маси в різних підзонах загалом теж будуть різними. Відповідно до співвідношення (4.39) кількість таких сходинок у певному заданому інтервалі енергій E буде визначатися шириною потенціальної ями. Тому тільки для $2D$ системи скінченної товщини a енергетична залежність густини станів буде східчастою. У граничному випадку нескінченно вузької потенціальної ями $a \rightarrow 0$ густина квантових станів вільних $2D$ електронів є постійною величиною в усьому енергетичному інтервалі.

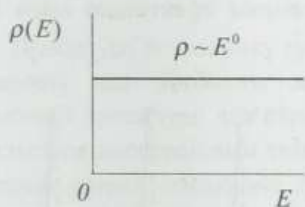


Рис. 2.20. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у двовимірних системах з параболічним законом дисперсії

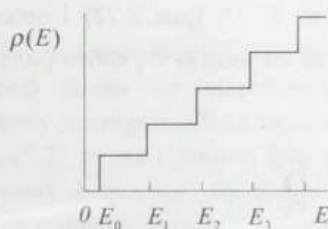


Рис. 2.21. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у двовимірних системах з урахуванням великої кількості енергетичних $2D$ зон

Розглянемо тепер одновимірний кристал, коли вільний рух електрона можливий тільки вздовж одного напрямку, наприклад OX . Тоді $k^2 = k_x^2$, а лінійний інтервал k -простору l_k , який відповідає інтервалу енергії від E до $E+dE$, становить

$$l_k = 2dk. \quad (5.20)$$

Тому

$$\rho_L(E)dE = \frac{l_k}{2\pi} \cdot 2 = L \frac{2m}{\hbar^2 k \pi} dE = L \frac{(2m)^{1/2}}{\pi \hbar} E^{-1/2} dE, \quad (5.21)$$

а отже

$$\rho_L(E) = L \frac{(2m)^{1/2}}{\pi \hbar} E^{-1/2}. \quad (5.22)$$

У результаті для одновимірної системи одиничних розмірів з параболічним законом дисперсії для вільних електронів отримуємо

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{1/2}}{\pi \hbar} E^{-1/2}. \quad (5.23)$$

Розмірність густини станів в 1D системах, де вона визначає лінійну концентрацію носіїв заряду, $eB^{-1}cm^{-1}$.

Загалом, коли відлік енергії ведеться не від нуля, а від деякого значення енергії E_n

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{1/2}}{\pi \hbar} (E - E_n)^{-1/2}. \quad (5.24)$$

Зі співвідношень (5.23) і (5.24) випливає, що в одновимірних системах чим вища енергія рівня, тим менша густина станів вільних електронів на цьому рівні. Якщо закон дисперсії носіїв заряду для напрямку вільного руху параболічний, то густина станів зменшується з енергією за законом кореневої параболи $E^{-1/2}$ (рис. 2.22) і зростає зі збільшенням ефективної маси носіїв заряду за законом $m^{1/2}$, тобто $\rho(E) \sim m^{1/2} E^{-1/2}$.

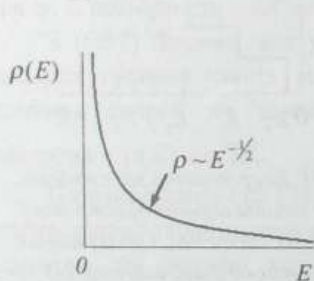


Рис. 2.22. Енергетична залежність густини станів вільних електронів в одновимірній підзоні з параболічним законом дисперсії

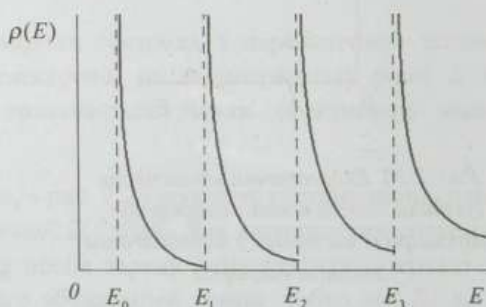


Рис. 2.23. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у одновимірних системах з урахуванням великої кількості енергетичних 1D зон

Співвідношення (5.24) справедливе для однієї окремо взятої енергетичної $1D$ зони. Коли енергія носіїв заряду буде зростати, то за її значень E_1, E_2, E_3 тощо, що відповідають дну кожної наступної одновимірної зони енергетичного спектра квантової нитки, останні почнуть давати свій внесок у сумарну густину станів вільних $1D$ електронів. Оскільки при $E - E_n \rightarrow 0$ $\rho(E) \rightarrow \infty$, це приводить до появи стрибків на залежності $\rho(E)$, в результаті чого вона матиме специфічний осцилювальний вигляд. Аналітично, з урахуванням внеску всіх зон, сумарна густина станів може бути записана як

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \sum_{i=0}^n (2m_i)^{1/2} \frac{\Theta(E - E_i)}{(E - E_i)^{1/2}}. \quad (5.25)$$

Графічно залежність (5.25) показана на рис. 2.23. Вона має особливості – перетворюється на нескінченність за енергій, що відповідають енергіям квантових рівнів у квантовій нитці.

Як і для $2D$ систем, справедливими залишаються зауваження щодо “кількості й якості” сумарної залежності $\rho(E)$ – у цьому випадку щодо кількості спадних ділянок енергетичної залежності густини станів (через товщину і ширину $2D$ потенціальних ям) і до їхньої крутизни (через ефективну масу $1D$ електронів у різних одновимірних енергетичних мінізонах).

5.4. ГУСТИНА СТАНІВ І ЛІНІЙНИЙ ЗАКОН ДИСПЕРСІЇ

Процедура розрахунку густини станів вільних електронів і її енергетичної залежності для лінійного закону дисперсії нічим не відрізняється від аналогічної процедури для параболічного закону дисперсії. Якщо зв'язок між E і k задається дисперсійним співвідношенням (5.2), то, як і раніше, фіксованому значенню енергії електрона E у тривимірному k -просторі буде відповідати сфера, у двовимірному просторі – коло, а в одновимірному – дві фіксовані точки на осі $0k_x$. Звичайно, для фіксованого значення E радіус сфери чи кола, а також відстань зазначених точок від початку відліку значень хвильових векторів будуть іншими, ніж за параболічного закону дисперсії, як й іншими будуть товщини прошарків k -простору, що лежать між довільними двома “поверхнями” постійної енергії.

Для закону дисперсії (5.2)

$$dk = \frac{\alpha}{\hbar} dE. \quad (5.26)$$

Відповідно для $3D$ електронів об'єм k -простору, що лежить між двома поверхнями постійної енергії E і $E + dE$, буде

$$V_k = \frac{4\pi\alpha^3}{h^3} E^2 dE, \quad (5.27)$$

а відтак густина станів

$$\rho(E) = \frac{\alpha^3 E^2}{\pi^2 h^3}. \quad (5.28)$$

Графічно залежність густини станів вільних 3D електронів з лінійним законом дисперсії показана на рис. 2.24.

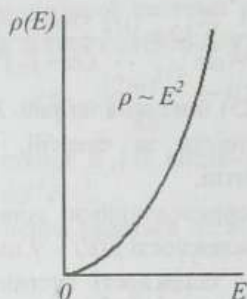


Рис. 2.24. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у тривимірних системах з лінійним законом дисперсії

Якщо порівняти співвідношення (5.28) і (5.12), то побачимо, що перехід від параболічного до лінійного закону дисперсії істотно посилив енергетичну залежність густини станів вільних електронів – від залежності $\rho \sim E^{1/2}$ до залежності $\rho \sim E^2$. Такому математичному результату можна дати цілком логічне фізичне пояснення.

Закон дисперсії (5.1) характеризується постійною, не залежною ні від енергії, ні від хвильового числа k вільних носіїв заряду ефективною масою m . Ефективну масу носіїв, що описуються законом дисперсії (5.2), можна встановити з урахуванням типового її визначення для непараболічних законів дисперсії через першу похідну від енергії вільних носіїв за хвильовим числом

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2 k} \frac{dE}{dk}. \quad (5.29)$$

Підставляючи (5.2) у (5.29), отримаємо

$$m = \hbar \alpha k. \quad (5.30)$$

Як бачимо, маємо типову для безщілинного напівпровідника нульову ефективну масу носіїв у точці екстремуму зони дозволених енергій $k = 0$, а також типову для матеріалів з непараболічним законом дисперсії ситуацію –

залежність ефективної маси носіїв заряду від їхнього хвильового вектора. Маса не є параметром закону дисперсії, а є змінною величиною, яка у цьому випадку лінійно збільшується зі зростанням хвильового числа вільного носія заряду. Якщо тепер врахувати, що за параболічного закону дисперсії густина станів тривимірних електронів зростає не тільки зі зростанням енергії за законом $\rho \sim E^{1/2}$, а й зі збільшенням їхньої ефективної маси за законом $\rho \sim m^{3/2}$, і підставити $m \sim E$, то й отримуємо залежність $\rho \sim E^2$, характерну для лінійного закону дисперсії.

Для 2D електронів, що описуються законом дисперсії (5.2), площа k -простору, що лежить між колами постійної енергії E і $E+dE$, становитиме

$$S_k = \frac{2\pi\alpha^2}{\hbar^2} E dE, \quad (5.31)$$

що дає такий вираз для густини станів:

$$\rho(E) = \frac{\alpha^2 E}{\pi \hbar^2}. \quad (5.32)$$

Отже, густина станів 2D електронів з лінійним законом дисперсії лінійно зростає у разі збільшення їхньої енергії E . Схематично ця залежність показана на рис. 2.25.

Лінійне наближення (5.2) для закону дисперсії справедливе тільки в околі точки виродження C і V зон. За значного зростання хвильового числа k лінійний закон дисперсії буде переходити в дисперсійну залежність, близьку до параболічної. Тому зі зростанням k залежність типу (5.32) перетворюватиметься на залежність типу (5.17). З іншого боку, виродженими в точці $k = 0$ можуть бути тільки найнижча двовимірна C -зона і найвища двовимірна V -зона. Збуджені двовимірні зони у першому наближенні будуть параболічними, тому для них густина станів буде задаватися отриманим раніше співвідношенням (5.17). Це означає, що внески у сумарну густина станів від збуджених зон будуть незалежними від енергії. У результаті сумарна залежність густини станів 2D електронів з урахуванням великої кількості двовимірних зон матиме вигляд, показаний на рис. 2.26.

У разі 1D електронів, що описуються законом дисперсії (5.2), величина

$$l_k = \frac{2\alpha}{\hbar} dE, \quad (5.33)$$

тому густина станів

$$\rho(E) = \frac{2\alpha}{\pi \hbar}. \quad (5.34)$$

Отже, густина станів вільних одновимірних електронів з лінійним законом дисперсії не залежить від енергії і графічно має вигляд, показаний на рис. 2.27.

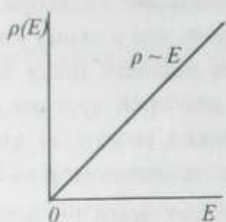


Рис. 2.25. Енергетична залежність густини станів вільних 2D електронів з лінійним законом дисперсії

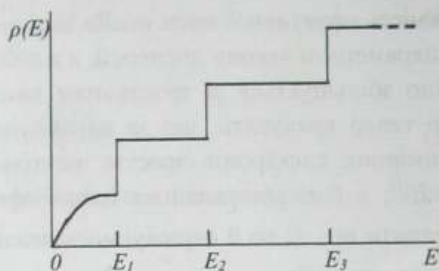


Рис. 2.26. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у двовимірних системах з урахуванням виродження C і V зони і великої кількості енергетичних 2D зон

З урахуванням вищесказаного щодо зміни характеру закону дисперсії вільних носіїв заряду у разі значного зміщення з точки виродження C і V зон та існування великої кількості збуджених 1D зон з квадратичним законом дисперсії енергетична залежність сумарної густини станів 1D системи матиме вигляд, схематично зображений на рис. 2.28.

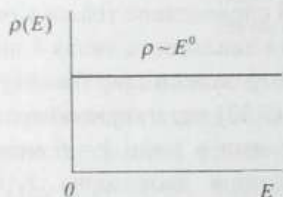


Рис. 2.27. Енергетична залежність густини станів вільних 1D електронів за лінійним законом дисперсії

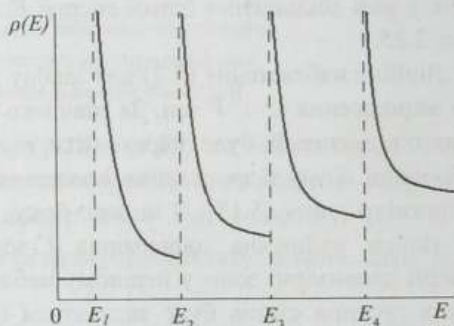


Рис. 2.28. Енергетична залежність густини станів вільних електронів у одновимірних системах з урахуванням виродження C і V зон та великої кількості енергетичних 1D зон і за припущення лінійності закону дисперсії в усьому інтервалі енергій від 0 до E_1

З наведених міркувань випливає, що, розраховуючи енергетичну залежність густини станів за лінійного закону дисперсії, необхідно брати до уваги, для яких низьковимірних підзон енергії він може реально реалізуватися. Насправді в реальних ситуаціях ми, вочевидь, маємо поєднання близьких до лінійного і параболічного законів дисперсії у різних енергетичних підзонах і різних енергетичних інтервалах і це необхідно мати на увазі, застосовуючи отримані результати для аналізу конкретних систем і структур.

5.5. ДЕЯКІ УЗАГАЛЬНЕННЯ І 0D СИСТЕМИ

Вище ми отримали вирази для густини станів вільних електронів для систем різної вимірності – 3D, 2D і 1D – за різних законів дисперсії: параболічного і лінійного. Як ми переконалися, і те, й інше істотно впливає на енергетичну залежність густини станів. Зважаючи на одержані співвідношення, неважко помітити таке. Якщо закон дисперсії вільних носіїв заряду має степеневий характер типу $E \sim k^n / \beta$, то енергетична залежність густини станів може бути узагальнена єдиною для усіх степеневою залежністю через характеристику вимірності системи ($D = 3, 2$ або 1), ступінь залежності енергії носія заряду E від його хвильового числа k ($n = 2$ або 1) і характеристичний параметр закону дисперсії β , який матиме смисл ефективної маси носіїв заряду m для параболічного закону дисперсії (5.1) і смисл параметра a для лінійного закону дисперсії (5.2):

$$\rho(E) \sim \beta^{\frac{D}{n}} E^{\frac{D}{n}-1} \quad (5.35)$$

Зі співвідношення (5.35) наочно бачимо, що збільшення вимірності системи D посилює енергетичну залежність густини станів вільних електронів, а посилення залежності енергії носіїв заряду від хвильового числа (збільшення показника степеня n) її послаблює.

Густина станів вільних носіїв заряду – електронів і дірок – визначає багато різних параметрів кристалічних структур і, насамперед, концентрацію носіїв N :

$$N = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \rho(E) f_0(E) dE, \quad (5.36)$$

де $f_0(E)$ – функція розподілу носіїв заряду за енергіями, а інтегрування ведеться у межах зони дозволених для вільного носія заряду енергій від E_{\min} до E_{\max} .

Тепер розглянемо питання про густина станів електронів у нульвимірних системах. Зрозуміло, що ті підходи, які ми використовували для розрахунку густини станів вільних носіїв заряду для 3D, 2D і 1D, для 0D систем є непридатними – про вільні електрони у таких системах не йдеться, оскільки вільний рух у 0D системах неможливий. Проте, продовжуючи логічний ряд зниження вимірності системи D , говорять про густина станів електронів й у 0D системах. Про що ж йдеться у такому разі?

Коли говорять про густина станів електронів у нульвимірних системах, йдеться про можливу кількість станів для електрона на тому чи іншому квантовому енергетичному рівні у системі квантової точки чи масиву квантових точок. Можлива кількість квантових станів електрона на будь-якому енергетичному рівні з урахуванням спіну електрона і згідно з принципом Паулі

дорівнює двом. Важливо тільки, доступний чи ні в конкретній структурі такий енергетичний рівень для електрона. Якщо такою конкретною структурою є квантова точка, енергетичний спектр якої повністю квантований, то густина станів $0D$ електронів $\rho(E)$ дорівнює нулю у проміжках енергій між дискретними рівнями енергетичного спектра квантової точки і стрибком зростає на два кожен раз, коли енергія зрівнюється з наступним квантовим рівнем. У симетричних квантових точках квантові рівні енергії електронів можуть бути виродженими, тобто одному й тому самому значенню енергії можуть відповідати декілька різних хвильових функцій електрона. Тоді величина стрибка $\rho(E)$ дорівнюватиме не двом, а подвоєній кратності виродження квантового рівня.

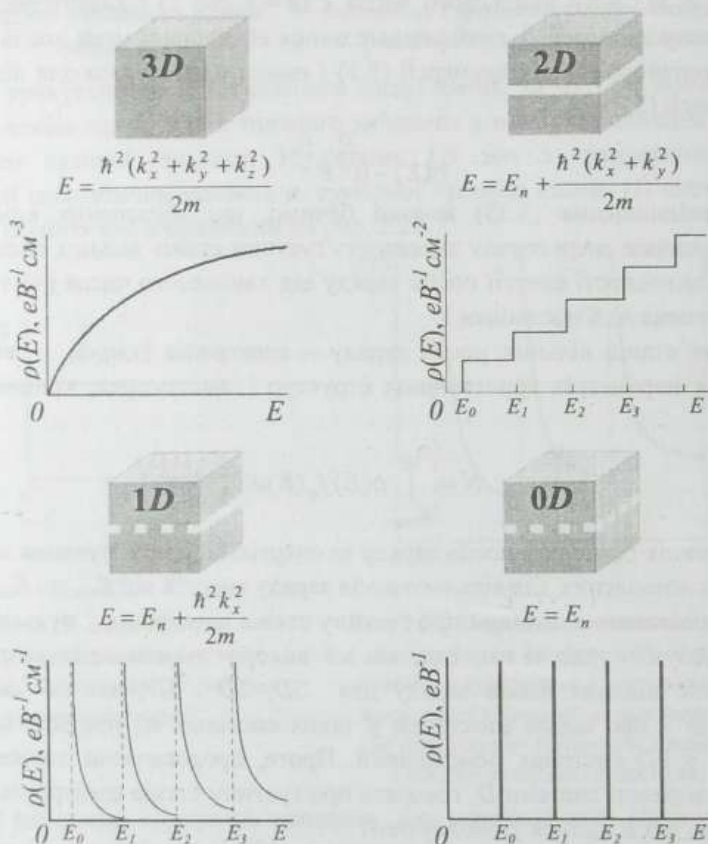


Рис. 2.29. Схематична ілюстрація змін енергетичної залежності густини станів електронів, викликаних зміною вимірності системи від об'ємної 3D через плоску 2D, лінійну 1D до точкової 0D. За наявності компонент вільного руху електронів закон дисперсії для цих компонент тут вважається параболічним

Для математичного запису густини станів $\rho(E)$ у разі $0D$ систем використовують дельта-функцію Дірака $\delta(x)$. За визначенням вона дорівнює нулю, коли $x \neq 0$, а при $x = 0$ перетворюється на безмежність так, що $\int \delta(x) dx = 1$ за будь-якого інтервалу інтегрування, який захоплює точку $x = 0$. Без урахування можливого виродження енергетичних рівнів, спричиненого симетрією квантової точки,

$$\rho(E) = 2 \sum_{i=0}^n \delta(E - E_i). \quad (5.37)$$

Залежність $\rho(E)$, що задається співвідношенням (5.37), є набором дискретних нескінченно вузьких і нескінченно високих піків за значень енергій $E = E_i$. Така картина є ідеалізованою. Насправді дискретні енергетичні рівні енергії електронів у реальних квантових точках розмиваються різними фізичними чинниками. Внаслідок цього піки густини станів (5.37) в $0D$ системах набувають скінченної ширини і висоти, але залишаються δ -подібними, такими, що площа під кривою піка дорівнює максимальній кількості електронів, які можуть розміститися на відповідному розширеному енергетичному рівні. Графічно залежність $\rho(E)$ для нульвимірних електронів показана на рис. 2.29.

Все сказане стосується окремо взятої квантової точки. Якщо ж ми маємо масив квантових точок, що не взаємодіють, то густина квантових станів електронів для них у перерахунку на одиничний інтервал простору (об'єму, площі чи довжини), в якому сформовано цей масив, підсумовуватиметься по всіх точках, які містяться у цьому одиничному просторовому інтервалі.

На закінчення для більшої наочності зведемо воедино основні отримані результати щодо густини квантових станів електронів у системах різної вимірності (рис. 2.29).

Контрольні запитання і завдання

1. Чим визначається квантовий стан вільного електрона?
2. Чим і як визначається об'єм k -простору, який припадає на один квантовий стан вільного електрона?
3. Дайте визначення густини станів вільного електрона.
4. Сформулюйте й обґрунтуйте алгоритм розрахунку енергетичної залежності густини станів вільних електронів.
5. Охарактеризуйте закономірності модифікації енергетичної залежності густини станів вільних носіїв заряду у разі зміни вимірності структури у системах з фіксованим законом дисперсії.

6. Охарактеризуйте закономірності модифікації енергетичної залежності густини станів вільних носіїв заряду у разі зміни дисперсійних співвідношень у системах фіксованої вимірності.

7. Запишіть і порівняйте вирази енергетичної залежності густини станів вільних $3D$, $2D$ і $1D$ електронів для систем з параболічним і лінійним законами дисперсії.

8. Поясніть специфіку формування повної густини станів систем з вільними $2D$ електронами з урахуванням великої кількості їхніх двовимірних енергетичних зон.

9. Поясніть специфіку формування повної густини станів систем з вільними $1D$ електронами з урахуванням великої кількості їхніх одновимірних енергетичних зон.

10. Поясніть, що таке густина станів для $0D$ електронів і запишіть її аналітичний вираз.

11. Знайдіть повну кількість квантових станів вільного тривимірного електрона у кристалі одиничного об'єму в енергетичній смузі шириною $0,1$ еВ над: (а) екстремумом зони провідності; (б) рівнем енергії $0,1$ еВ. Знайдіть відношення цих чисел. Ефективна маса електрона $m = 0,1 m_0$. Закон дисперсії – параболічний.

12. Знайдіть повну кількість квантових станів вільного двовимірного електрона в квантовому шарі одиничної площі в енергетичній смузі шириною $0,1$ еВ над: (а) екстремумом зони провідності; (б) рівнем енергії $0,1$ еВ. Знайдіть відношення цих чисел. Ефективна маса електрона $m = 0,1 m_0$. Закон дисперсії – параболічний.

13. Знайдіть повну кількість квантових станів вільного одновимірного електрона в квантовій нитці одиничної довжини в енергетичній смузі шириною $0,1$ еВ над: (а) екстремумом зони провідності; (б) рівнем енергії $0,1$ еВ. Знайдіть відношення цих чисел. Ефективна маса електрона $m = 0,1 m_0$. Закон дисперсії – параболічний.

14. Перші три піки на залежності густини станів вільних електронів одновимірної системи від енергії $\rho(E)$ спостерігаються за енергій $E_0 = 0,01$, $E_1 = 0,1$, $E_2 = 0,26$ еВ. Знайдіть відношення густини станів при наближенні зліва до енергії E_2 до густини станів при аналогічному наближенні до енергії E_1 .

15. Порівняйте концентрацію $2D$ електронів при $0 K$ у квантових шарах товщиною 4 , 10 і 20 нм, якщо енергія Фермі в усіх випадках дорівнює $0,1$ еВ. Ефективна маса електронів $0,5 m_0$. Результат поясніть.

16. Побудуйте і поясніть криву залежності концентрації $2D$ електронів у квантовому шарі товщиною 5 нм від енергії Фермі в інтервалі від 0 до $0,3$ еВ при $0 K$. Ефективна маса електронів $0,5 m_0$.

17. Виконайте завдання 15 і 16 для квантових ниток, вважаючи їхні товщину і ширину однаковою.

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ЕЛЕКТРОНІВ У СИЛЬНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ. РІВНІ ЛАНДАУ

Специфічне обмеження вільного руху заряджених частинок виникає, якщо на систему носіїв заряду накладають сильне магнітне поле. Такі обмеження спричиняють істотну трансформацію як енергетичного спектра носіїв, так і енергетичного розподілу їхньої густини станів. Розглянемо ці питання детальніше.

6.1. 3D СИСТЕМИ

На електрон, що переміщається зі швидкістю v у магнітному полі з індукцією B , діє сила Лоренца $F = e[v \times B]$, спрямована перпендикулярно як до напрямку вектора швидкості електрона, так і до напрямку вектора індукції магнітного поля. Внаслідок цього в магнітному полі електрон рухається по спіралі вздовж магнітних силових ліній. Рух електрона по спіралі можна розкласти на дві складові: поступальний рух з постійною (якщо електрон не прискорюється електричним полем) швидкістю v_z вздовж напрямку магнітного поля $B(0, 0, B_z)$ й обертальний рух у площині XOY з так званою циклотронною частотою

$$\omega_c = eB/m. \quad (6.1)$$

Сформується спіральна орбіта руху електрона в магнітному полі чи ні, залежить від співвідношення між його циклотронним періодом обертання $T_c = 1/\omega_c$ ($\omega_c = 2\pi/T_c$) і часом релаксації τ , що визначається процесами розсіювання носія заряду. Якщо $\tau \ll T_c$, то за один період обертання носій заряду встигне багато разів розсіятися, його циклотронна орбіта не сформується й обмеження вільного руху електрона в площині, перпендикулярній до напрямку магнітного поля, як і вздовж цього напрямку, формуватиметься процесами розсіювання. Це випадок так званих слабких магнітних полів, математичну умову яких можна записати як $v_c \tau \ll 1$.

Якщо ж, навпаки, $\tau \gg T_c$, то в часовому проміжку від зіткнення до зіткнення з центрами розсіювання вільний електрон встигне зробити декілька повних обертів по спіралі. Фізично це означає, що тепер природа обмеження вільного руху електрона у напрямках вздовж і поперек магнітного поля стає

різною. Вздовж магнітного поля вільний рух електрона, як і раніше, лімітується його розсіюванням, поперек – впливом магнітного поля. Це ситуація так званого класично сильного магнітного поля, умову якого можна записати як $v_c \tau \gg 1$.

Циклотронна частота, як видно з наведеного вище співвідношення, не залежить від швидкості руху електрона, тобто всі електрони у класично сильному магнітному полі обертаються з однаковою частотою. Швидкість руху електрона визначатиме радіус його циклотронної орбіти: електрони з великою швидкістю обертаються по орбіті великого радіуса, з малою швидкістю – по орбіті малого радіуса. Якщо ж фіксованою величиною є швидкість руху електрона, а не індукція магнітного поля, то радіус його циклотронної орбіти буде тим меншим, чим сильніше магнітне поле. Звідси випливає, що зі зростанням індукції магнітного поля рух електрона перетворюється з тривимірного на квазіодновимірний з усіма наслідками, які з цього випливають, насамперед – квантуванням енергетичного спектра у напрямку, перпендикулярному до вектора індукції магнітного поля.

Обертання з постійною частотою можна подати як суперпозицію двох гармонійних коливань у взаємно перпендикулярних напрямках, які лежать у площині обертання. Гармонійні коливання, як відомо, відповідають руху частинки в параболічній потенціальній ямі. Зважаючи на це, ми можемо записати енергетичний спектр електрона у класично сильному магнітному полі як спектр квантової частки у двовимірній параболічній потенціальній ямі, який, без урахування спінового виродження, набуває вигляду

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c. \quad (6.2)$$

Графічно трансформацію енергетичного спектра електрона в сильному магнітному полі можна подати так, як показано на рис. 2.30. Як бачимо, ізотропна тривимірна в k -просторі зона дозволених енергій вільного електрона з квазінеперервним розподілом енергетичних станів у класично сильному магнітному полі розпадається на дискретні енергетичні рівні для напрямку, перпендикулярного до магнітного поля, а кожному із цих рівнів, внаслідок наявності вільного руху вздовж магнітного поля, відповідає одновимірна енергетична підзона з квазінеперервним спектром. Квантові енергетичні рівні, на які розпадається енергетичний спектр вільних носіїв заряду у сильному магнітному полі, називають рівнями Ландау.

Квантування енергетичного спектра проявляє себе в реальних фізичних властивостях системи тільки тоді, коли енергетична відстань між сусідніми квантовими рівнями перевищує їхнє теплове розмиття, тобто коли виконується умова:

$$\hbar \omega_c \gg k_B T. \quad (6.3)$$

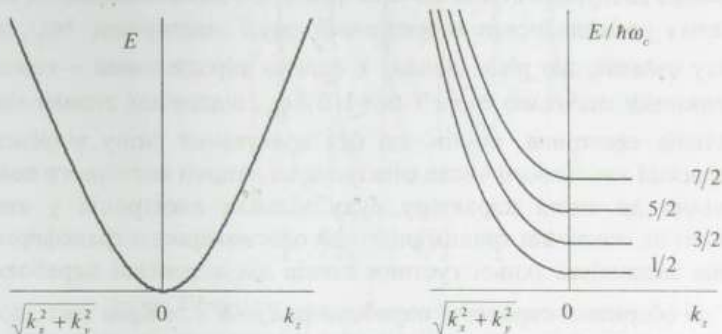


Рис. 2.30. Енергетичний спектр вільного електрона (а) та електрона у сильному магнітному полі (б)

Сильні магнітні поля, що додатково задовольняють умову (6.3), називаються квантово сильними магнітними полями. Саме в квантово сильних магнітних полях вільні електрони реально трансформуються з тривимірних в одновимірні.

Зрозуміло, що магнітне поле не знищує і не породжує дозволених квантових станів електрона, воно тільки трансформує їхній характер. За відсутності магнітного поля квантовий стан вільного електрона задається його хвильовим числом k : $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. У сильному магнітному полі, паралельному до осі OZ , він задається набором величин n (порядковий номер квантового енергетичного рівня), ω_c (циклотронна частота), s_z (проекція спіну на напрям магнітного поля OZ) і k_z (компонента хвильового числа у напрямку магнітного поля OZ). Співвідношення (6.2) фактично означає, що енергетичні рівні, які відповідають вільному руху електрона у напрямках k_x і k_y , стягуються в сильному магнітному полі в ряд дискретних рівнів. Схематично це можна подати так, як показано на рис. 2.31.

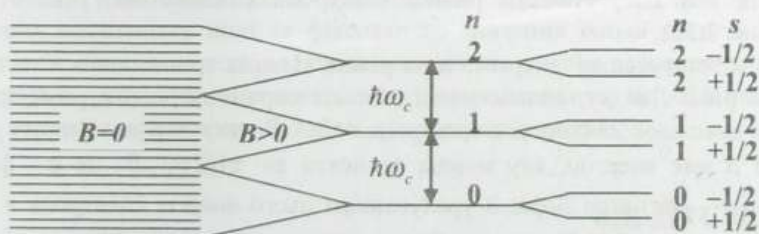


Рис. 2.31. Стягування енергетичних рівнів електрона тривимірного кристала в систему квантових рівнів Ландау і їхнє розщеплення через наявність спіну

Стягування квантових станів 3D електронів, які до накладання на систему магнітного поля розміщалися в енергетичній смузі завширшки $\hbar\omega_c$, в один рівень Ландау означає, що рівні Ландау є сильно виродженими – кожному із них, тобто кожному значенню енергії $(n+1/2)\hbar\omega_c$, відповідає велика кількість квантових станів електрона, станів, які без врахування спіну відрізняються значенням проекції хвильового числа електрона на напрям магнітного поля k_z .

Відповідно до зміни характеру руху вільних електронів у квантово сильних магнітних полях від тривимірного до одновимірного трансформується й енергетична залежність їхньої густини станів від кореневої параболи типу $\rho(E) \sim E^{+1/2}$ до оберненої кореневої параболи $\rho(E) \sim E^{-1/2}$. Крім того, потрібно не забувати, що трансформація відбувається від однієї тривимірної зони провідності до великої кількості одновимірних підзон, енергетична відстань між якими для заданого матеріалу (заданої ефективної маси носіїв) і їхня загальна кількість визначаються індукцією магнітного поля.

Щоб отримати вираз для залежності густини станів від енергії, необхідне підсумовування за всіма рівнями Ландау. Точний і доволі громіздкий розрахунок показує, що сумарна густина квантових станів електрона в сильному магнітному полі без урахування виродження за спіном набуває вигляду

$$\rho(E) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \frac{\hbar\omega_c}{2} \sum_{n=0}^{n_{\max}} [E - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c]^{1/2}. \quad (6.4)$$

Згідно з останнім співвідношенням в енергетичному інтервалі від 0 до $\hbar\omega_c/2$ густина станів дорівнює нулю, оскільки у цьому проміжку дозволених станів немає (квантова частка ніколи не падає на дно потенціальної ями). В енергетичному інтервалі від $\hbar\omega_c/2$ до $3\hbar\omega_c/2$ густина станів визначається внеском тільки найнижчого, основного рівня Ландау $n=0$. У проміжку від $3\hbar\omega_c/2$ до $5\hbar\omega_c/2$ густину станів формують основний і перший збуджений рівні Ландау і т. д. У результаті монотонна густина станів типу $\rho(E) \sim E^{+1/2}$ трансформується в осцилювальну густину станів з різкими стрибками її значень у разі перетину енергетичним рівнем електрона кожного наступного рівня Ландау (рис. 2.32).

Окрім “стягування” енергетичних рівнів вільних тривимірних електронів у квантові рівні Ландау, сильне магнітне поле спричиняє також розщеплення цих рівнів внаслідок наявності в електрона спіну. Електрон в магнітному полі з індукцією B має енергію, яку можна записати як $\pm 1/2 g \mu_B B$, де g – фактор Ланде, а μ_B – магнетон Бора. З урахуванням цього енергія електрона в сильному магнітному полі (6.2) повинна бути записана так:

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \pm 1/2 g \mu_B B. \quad (6.5)$$

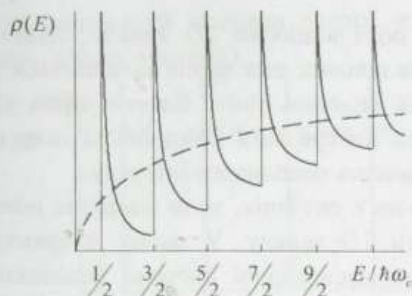


Рис. 2.32. Густина станів вільних електронів у квантово сильному магнітному полі. Штрихова лінія – густина станів за відсутності магнітного поля

Відповідно до (6.5) кількість квантових рівнів Ландау, які прийнято називати підрівнями Ландау, подвоюється. Подвоюється і кількість доданків у співвідношенні для густини станів (6.4), вираз якої змінюється:

$$\rho(E) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \frac{\hbar\omega_c}{2} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \left\{ \left[E - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c - \frac{1}{2}g\mu_B B \right]^{1/2} + \left[E - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{1}{2}g\mu_B B \right]^{1/2} \right\}. \quad (6.6)$$

Звернемо увагу ще на дві важливі обставини. Перша із них полягає в тому, що хоча рух тривимірних електронів у квантово сильному магнітному полі набуває яскраво вираженого одновимірного характеру, розмірність густини станів, що описує особливості цього одновимірного руху і задається співвідношенням (6.4), відповідає розмірності густини станів тривимірних електронів – $eB^l \text{см}^{-3}$ (для одновимірних систем ця розмірність, нагадаємо, є $eB^l \text{см}^{-l}$). У граничному випадку нехтовно малих магнітних полів $B \rightarrow 0$ співвідношення (6.4) з точністю до множника 2, який враховує виродження за спіном, переходить у співвідношення (5.13). Іншою важливою обставиною є те, що густина квантових станів тривимірних вільних електронів у квантово сильному магнітному полі за фіксованого значення їхньої енергії й індукції магнітного поля є різною в різних матеріалах – крім зазначених величин і набору універсальних фізичних сталих, вона залежить від ефективної маси носіїв заряду, яка є характеристикою конкретного матеріалу.

6.2. 2D СИСТЕМИ

Характер трансформації енергетичного спектра і густини станів вільних 2D електронів у сильному магнітному полі істотно залежить від того, як

орієнтоване магнітне поле відносно $2D$ каналу. Якщо поле паралельне до площини каналу, то для вільних електронів залишається $1D$ канал для вільного руху вздовж магнітних силових ліній. Власне через зберігання компоненти вільного руху, а відтак неперервної компоненти енергетичного спектра цей випадок не становить якогось особливого інтересу.

Принципово іншою є ситуація, коли магнітне поле спрямоване перпендикулярно до площини $2D$ каналу. У цьому напрямку рух $2D$ електронів обмежується границями двовимірної системи незалежно від наявності магнітного поля. Накладання сильного магнітного поля B обмежує рух $2D$ електрона й у площині двовимірного шару і, отже, $2D$ електрон втрачає можливість для вільного руху. Внаслідок цього енергетичний спектр двовимірної системи набуває суто квантового вигляду. Без урахування спінового і долинного виродження його можна записати як

$$E_n = E_c + (n+1/2)\hbar\omega_c, \quad (6.7)$$

де E_c – енергія дна зони провідності вихідного напівпровідника; $\hbar\omega_c = \hbar eB_z / m$ – відстань між рівнями Ландау з квантовими числами n і $n+1$.

Дискретні енергетичні рівні електронів, як зазначалося вище, описуються δ -подібним розподілом густини станів. Для $2D$ електронів у сильному магнітному полі їхня густина станів також матиме вигляд розширених δ -функцій з максимумами за енергій, які збігаються з рівнями Ландау. Квантово сильне магнітне поле робить перекриття цих функцій нехтовно малим. Більше того, і що особливо важливо, у квантово сильних магнітних полях, як показує розрахунок, результуюча кількість квантових станів на кожному рівні Ландау системи $2D$ електронів залежить тільки від індукції магнітного поля та універсальних фізичних сталих – заряду електрона і сталої Планка. Ні характеристики конкретної системи, в якій реалізовано двовимірні носії заряду, ні енергія останніх, на відміну від тривимірних систем, не впливають на кількість квантових станів електронів на рівнях Ландау $2D$ систем. Аналітично остання задається співвідношенням

$$\rho(E) \equiv N_L = \frac{e}{h} B. \quad (6.8)$$

Схематично енергетичну залежність густини станів двовимірних електронів для квантово сильного магнітного поля, перпендикулярного до площини $2D$ системи, показано на рис. 2.33. Там само схематично для порівняння штриховою лінією показано енергетичний розподіл густини станів вихідних $2D$ електронів за відсутності магнітного поля. Щоправда, треба пам'ятати, що таке порівняння на одному графіку доволі умовне, оскільки величини N_L для електронів на рівнях Ландау і $\rho(E)$ для $2D$ електронів мають різну розмірність – см^{-2} і $eB^1 \text{см}^{-2}$ відповідно (ступінь виродження дискретного енергетичного

рівня не нормується на одиничний інтервал енергії, а тільки на одиничний розмір, у цьому випадку – площу системи).

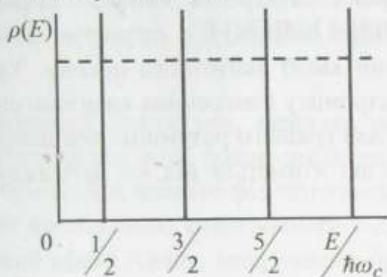


Рис. 2.33. Густина станів вільних 2D електронів у квантово сильному магнітному полі. Штрихова лінія – густина станів за відсутності магнітного поля

Якщо врахувати спінове і долинне виродження, то кожен рівень Ландау розщеплюється на підрівні. Енергетичний спектр електрона трансформується до вигляду

$$E_{n,s,v} = E_c + (n+1/2)\hbar\omega_c + sg\mu_B B + vE_v, \quad (6.9)$$

де $s = \pm 1/2$ (спінове квантове число); $v = \pm 1/2$ (долинне квантове число); E_v – долинне розщеплення. Відповідно густина “піків” на рис. 2.33 зростає, відстань між ними зменшиться, але висота кожного піка (густина станів на підрівні) залишиться незмінною і дорівнюватиме все тому самому значенню eB/h .

Звернемо увагу на те, що енергетична щільність між рівнями Ландау $\hbar\omega_c$ залежить від нормальної до поверхні компоненти магнітного поля B_z , тоді як спінове розщеплення залежить від повного магнітного поля B . Це дає змогу незалежно змінювати ці енергії, змінюючи орієнтацію магнітного поля щодо нормалі до поверхні 2D системи.

Корисно поглянути на вираз для густини станів двовимірних електронів у сильному магнітному полі під іншим кутом зору. Перепишемо співвідношення (6.8) у вигляді

$$\rho(E) = B/(h/e). \quad (6.10)$$

Величина h/e має розмірність $B \cdot c$, тобто вебер – розмірність потоку магнітного поля. Її можна розглядати як квант магнітного потоку. Звичайно, саме по собі магнітне поле не квантується, але його потік іноді зручно розглядати саме в одиницях такого “кванта”. Для одиничної площі, для якої розраховується густина квантових електронних станів, індукція магнітного поля B визначає величину магнітного потоку $\Phi = BS$, який пронизує цю одиничну площу. Тому відношення B до (h/e) можна розглядати як кількість квантів потоку магнітного поля, яке пронизує двовимірну систему одиничної площі

перпендикулярно до її поверхні. Отже, у квантово сильному магнітному полі на рівні Ландау двовимірних електронів виникає стільки дозволених станів, скільки квантів магнітного потоку h/e пронизує двовимірний шар – один дозволений стан на один квант магнітного потоку. Такий підхід до густини станів двовимірних електронів у поперечних квантово сильних магнітних полях буде корисним для нас для кращого розуміння концепції композитних часток з дробовим зарядом, про які йтиметься під час розгляду дробового квантового ефекту Холла.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення слабких, класично сильних і квантово сильних магнітних полів.
2. Поясніть причини і сформулюйте наслідки впливу квантово сильних магнітних полів на енергетичний спектр вільних електронів.
3. Дайте визначення рівнів Ландау, поясніть, як вони розташовуються на шкалі енергій і якими чинниками визначається енергетична відстань між ними.
4. Поясніть, як і чому врахування спіну електрона змінює енергетичний спектр електронів у сильних магнітних полях.
5. Поясніть причини і сформулюйте наслідки впливу квантово сильних магнітних полів на густину станів вільних електронів.
6. Проаналізуйте з погляду спільних і відмінних рис вплив квантово сильних магнітних полів на густину станів вільних електронів у $3D$ і $2D$ системах.
7. Знайдіть для тривимірного кристала відношення між максимальними кількостями електронів, які без урахування виродження за спіном можуть розміститися на першому і другому рівнях Ландау, якщо третій рівень Ландау залишається вільним. Те саме для першого і третього, та другого і третього рівнів Ландау, якщо четвертий рівень Ландау залишається вільним. Магнітне поле 15 Тл, ефективна маса електрона $m = 0,3 m_0$. Отримані результати порівняйте і поясніть.
8. Розв'яжіть завдання 7 з урахуванням виродження квантових станів електрона за спіном.

ДВОВИМІРНІ СТРУКТУРИ

Говорячи про двовимірні структури, зазвичай мають на увазі квантові шари, за якими закріпилася також інша поширена назва – квантові ями. Саме у таких структурах спостерігаються основні фізичні явища, спричинені двовимірністю системи: розмірне квантування електронного спектра у напрямку обмеження розмірів, квантовий ефект Холла, квантування провідності балістичного контакту на $2D$ системах, висока рухливість електронів. Та попри те, важливими є й інші питання, які стосуються двовимірних систем, зокрема їхня можлива кристалічна структура, умови і можливості її існування, проблеми тонких плівок, які нерідко можна розглядати як квазидвовимірні структури, тощо. Тому, власне, з цих питань ми і розпочнемо розгляд двовимірних структур. “Класичні” ж двовимірні системами – різні варіанти одновимірних квантових ям – будуть розглянуті наприкінці цієї глави.

7.1. ДВОВИМІРНІ КРИСТАЛИ

Проблема двовимірних кристалів охоплює два взаємозв’язані принципові питання:

- які двовимірні структури з дальнім порядком можуть існувати з погляду симетрії?
- чи можливе існування двовимірних структур з дальнім порядком з погляду термодинаміки?

Розглянемо спочатку питання про можливу просторову структуру двовимірних кристалів.

Як відомо, основною просторовою ознакою кристалічного стану речовини є існування дальнього порядку. Це означає, що під час зміщення системи, яка має дальній порядок, на деякий вектор, який називається вектором трансляції, система суміщається сама з собою.

Основним поняттям, яке дає змогу описати кристалічну структуру тіла, є так звана ґратка Браве.

Ґратка Браве – це нескінченна періодична структура, яка утворена дискретними точками і має абсолютно однаковий просторовий порядок та орієнтацію, незалежно від того, яку точку цієї структури ми вибираємо за початкову.

Приклад двовимірної періодичної структури, яка є ґраткою Браве, показано на рис. 2.34, а. Вона може бути забудована за допомогою абсолютно однотипних операцій, починаючи забудову з будь-якої вихідної точки ґратки.

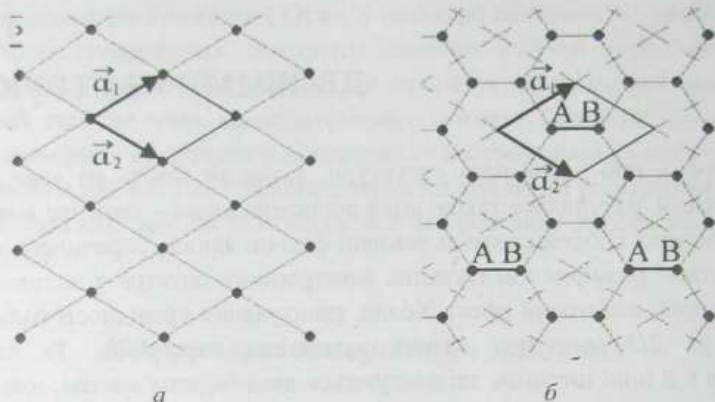


Рис. 2.34. а – двовимірна ґратка Браве; б – двовимірна структура типу бджолиних стільників і її подання за допомогою ґратки Браве

Звісно, не всі кристалічні структури є ґратками Браве. Але будь-яку із них можна подати як ґратку Браве, з вузлами якої зв'язані певні структурні елементи реальної ґратки, що називаються базисом. Тому структури типу ґратки Браве мають простий базис (один структурний елемент ґратки), а всі інші можуть бути описані ґраткою Браве зі складним базисом, коли з вузлом ґратки зв'язується більше ніж один структурний елемент.

Сказане ілюструє показана на рис. 2.34, б двовимірна структура типу бджолиних стільників, яка, хоча і є ідеально правильною періодичною структурою, проте не є ґраткою Браве. Це впливає з того факту, що забудова такої структури здійснюється по-різному, якщо її розпочинати з точок типу А чи з точок типу В. Водночас її можна подати у вигляді косокутної ґратки Браве з базисом у вигляді виділеної фігури, яка міститься у межах паралелограма, побудованого на векторах \vec{a}_1 і \vec{a}_2 , як показано на рис. 2.34, б.

Математично структуру ґратки Браве, тобто координати будь-якої її точки, можна задати таким співвідношенням:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad (7.1)$$

де \vec{a}_1 і \vec{a}_2 – довільні вектори, які не лежать на одній прямій; n_1 і n_2 – довільні цілі числа, а побудова вектора \vec{R} ведеться від деякої точки, яку умовно вибрано за вихідну.

Приклад двовимірної структури, яка задається співвідношенням (7.1), показано на рис. 2.35. Як можна бачити з рис. 2.35, та сама структура може бути забудована і на основі інших векторів елементарних трансляцій, наприклад, \vec{b}_1 і \vec{b}_2 чи \vec{c}_1 і \vec{c}_2 , які так само не лежать на одній прямій:

$$\vec{R} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 = k_1 \vec{c}_1 + k_2 \vec{c}_2, \quad (7.2)$$

де m_1, m_2, k_1, k_2 – цілі числа.

Оскільки на довжини векторів елементарних трансляцій \vec{a}_1 і \vec{a}_2 та кут ϕ між ними не накладається ніяких обмежень, можна побудувати нескінченну множину двовимірних ґраток Браве.

Будь-яка періодична структура, що є ґраткою Браве і математично описується рівнянням (7.1), може бути забудована за допомогою паралелограмів, побудованих на векторах елементарних трансляцій \vec{a}_1, \vec{a}_2 . Паралелограм, побудований на векторах елементарних трансляцій, називається елементарною коміркою ґратки Браве.

Як ми щойно бачили, для однієї і тієї самої періодичної структури вектори елементарних трансляцій можуть бути вибрані у довільний спосіб. Як результат, під час побудови елементарної комірки на ній може припадати одна (комірки 1, 2, рис. 2.35) або більше (комірки 3, 4, рис. 2.35) точок ґратки Браве. Якщо на елементарну комірку припадає одна точка ґратки Браве, то така комірка називається примітивною. Усі інші елементарні комірки – непримітивні.

Оскільки вибір елементарної комірки нескінченної періодичної структури неоднозначний, то, поділяючи останню на комірки, враховують такі міркування. Елементарна комірка за змогою повинна зберігати усі елементи точкової симетрії кристалічної ґратки загалом, але мати мінімальну площу (двовимірні структури) чи об'єм (тривимірні структури) і якнайменше структурних елементів (ідеально – один, тобто бути примітивною). Бажано також, щоб кількість прямих кутів у такій комірці була максимально можливою.

Загалом двовимірна ґратка Браве є косокутною, а її елементарною коміркою є паралелограм. Двовимірна кристалічна структура з косокутною ґраткою може бути суміщена сама з собою поворотом навколо осі, перпендикулярної до її площини, на кут 360° чи 180° . Це означає, що косокутна ґратка володіє такими елементами симетрії, як осі повороту 1-го і 2-го порядків, тобто є незмінною (інваріантна) щодо поворотів на кут $2\pi/1$ (поворотна вісь 1-го порядку) і $2\pi/2$ (поворотна вісь 2-го порядку).

За повороту на кут 360° і 180° може бути суміщений сам з собою і будь-який паралелограм, якщо вісь повороту проходить перпендикулярно до площини паралелограма через точку перетину його діагоналей. Тому для косокутної ґратки усі примітивні комірки (паралелограми) з погляду симетрії еквівалентні. Вони містять по одному структурному елементу ґратки, мають одні і ті самі елементи точкової симетрії і до того ж усі мають однакову площу.

Реальні періодичні структури можуть мати і поворотні осі вищих порядків – 3-го, 4-го і 6-го, оскільки площина може бути забудована без

проміжків не тільки за допомогою півплощин, але й за допомогою рівносторонніх трикутників, чотирикутників і шестикутників. Для того, щоб двовимірна ґратка була інваріантною щодо поворотів на 120° ($2\pi/3$ – поворотна вісь третього порядку), 90° ($2\pi/4$ – поворотна вісь четвертого порядку) і на 60° ($2\pi/6$ – поворотна вісь шостого порядку), а також могла бути суміщена сама з собою дзеркальним відбиттям в певних площинах, на вектори \vec{a}_1 і \vec{a}_2 та кути між ними вже потрібно накладати деякі обмеження. Внаслідок цих обмежень виникають загалом п'ять типів двовимірних ґраток Браве: косокутна (рис. 2.36), про яку ми вже згадували, і чотири типи спеціальних ґраток.

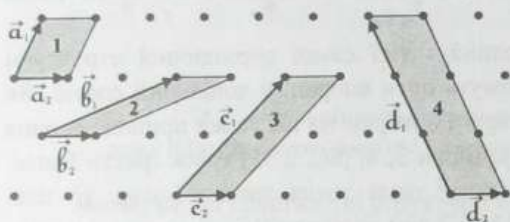


Рис. 2.35. Двовимірна періодична структура і її подання за допомогою векторів елементарних трансляцій

Рис. 2.36. Косокутна ґратка

Браве: $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi \neq 90^\circ$.

Елементарна комірка – паралелограм

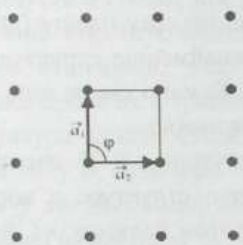


Рис. 2.37. Квадратна ґратка

Браве: $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$.

Елементарна комірка – квадрат.

Виникає внаслідок вимоги існування поворотної осі 4-го порядку

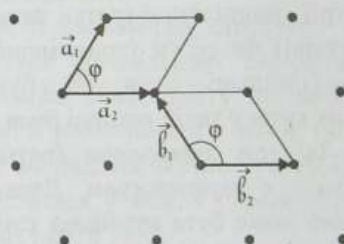


Рис. 2.38. Гексагональна ґратка

Браве: $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\varphi = 60^\circ$ або 120° .

Елементарна комірка – 60° або 120°

ромб. Виникає внаслідок вимоги існування поворотних осей 3-го і 6-го порядків

Дві зі спеціальних ґраток – квадратна і гексагональна показані на рис. 2.37 і 2.38. Гексагональна ґратка Браве потребує детальнішого пояснення. Як бачимо, вона може бути забудована за допомогою або 60° -градусних ромбів, побудованих, наприклад, на векторах елементарних трансляцій \vec{a}_1, \vec{a}_2 , або 120° -градусних, побудованих, наприклад, на векторах \vec{b}_1, \vec{b}_2 . Як і будь-який

паралелограм, кожен з таких ромбів має поворотні осі тільки 1-го та 2-го порядків. Створена ж їхньою трансляцією періодична структура має поворотні осі вищого порядку – 3-го і 6-го, оскільки може бути суміщена сама з собою за повороту на кут 120° і 60° навколо осі, що проходить через будь-який вузол ґратки перпендикулярно до її площини. У цьому разі кристалічна структура загалом має вищу симетрію, ніж будь-яка можлива її елементарна комірка.

Унаслідок наявності площин дзеркального відбиття виникають ще дві двовимірні ґратки Браве. Одна з них, прямокутна, показана на рис. 2.39.

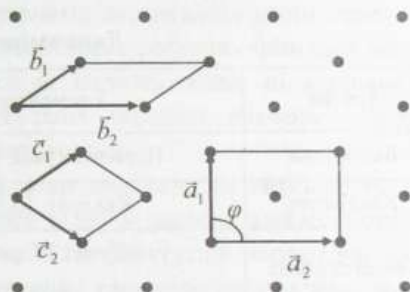
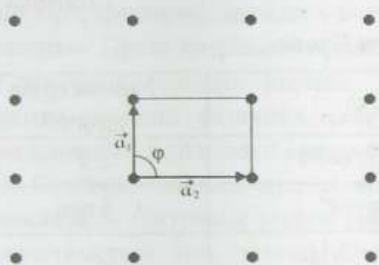


Рис. 2.39. Прямокутна ґратка Браве:

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|, \varphi = 90^\circ.$$

Елементарна комірка – прямокутник

Рис. 2.40. Прямокутна центрована ґратка

Браве: $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|, \varphi = 90^\circ$. Елементарна комірка – центрований прямокутник

Принципової симетрійної відмінності стосовно поворотних осей між прямокутником і паралелограмом немає – обидва мають поворотні осі тільки 1-го і 2-го порядків. Але прямокутник має дзеркальні площини відбиття, що проходять через середини його протилежних сторін, чого немає в паралелограма. Тому загалом симетрія прямокутної ґратки вища за симетрію косокутної.

Може існувати ще одна ґратка Браве, яка матиме всі елементи точкової симетрії прямокутника, але не може бути побудована на елементарних прямокутниках. Це так звана прямокутна центрована ґратка, показана на рис. 2.40. Її примітивна комірка – паралелограм. Він може бути побудований, наприклад, на векторах елементарних трансляцій \vec{b}_1, \vec{b}_2 . Але ця комірка не володіє всіма елементами симетрії ґратки загалом – вона не має дзеркальних площин відбиття. Може бути побудовано й інший паралелограм, який володіє такими елементами симетрії – ромб на векторах трансляцій, наприклад, \vec{c}_1, \vec{c}_2 . Незручність такої комірки – невизначеність заздалегідь кута між векторами елементарних трансляцій, який може змінюватися від структури до структури за зміни відстані між атомами у ланцюжках та між ланцюжками. Водночас існує комірка, яка має усі елементи точкової симетрії просторової ґратки

загалом і визначений кут між векторами елементарних трансляцій – прямий. Ця комірка – центрований прямокутник, побудований, зокрема, на векторах елементарних трансляцій \vec{a}_1, \vec{a}_2 . Базис такої комірки містить два структурні елементи ґратки – точки у вершині прямокутника і його центрі, тобто елементарна комірка у вигляді прямокутника, яка зберігає симетрію просторової ґратки, є непримітивною. Та попри те вона задовольняє іншу зазначену вище вимогу до елементарних комірок – наявності у її структурі прямого кута.

Таблиця 2.1

Двовимірні ґратки Браве

ґратка	Елементарна комірка	Точкова група симетрії
Косокутна	Паралелограм, $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $, $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратна	Квадрат, $ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 $, $\varphi = 90^\circ$	4 mm
Гексагональна	60° чи 120° ромб, $ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 $, $\varphi = 60^\circ$ чи 120°	6 mm
Прямокутна	Прямокутник, $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $, $\varphi = 90^\circ$	2 mm
Прямокутна центрована	Прямокутник, $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $, $\varphi = 90^\circ$	2 mm

Примітка. Цифра в останній колонці таблиці показує найвищий порядок поворотної осі симетрії, буква *m* означає наявність дзеркальної площини відбивання.

Усі можливі варіанти двовимірних ґраток Браве, які описують сім'ю двовимірних просторових структур з дальнім порядком, і відповідні їм групи точкової симетрії, підсумовані в табл. 2.1.

7.2. ДВОВИМІРНІ СИСТЕМИ:

ДАЛЬНІЙ ПОРЯДОК І ТЕПЛОВІ ФЛУКТУАЦІЇ

З погляду симетрії, як ми встановили, можуть існувати двовимірні періодичні структури з дальнім порядком п'яти різних типів. Але, крім обмежень, які накладаються на можливість існування будь-якої структури симетрією, існують обмеження, які накладаються на можливість існування реальної фізичної структури термодинамікою, зокрема обмеження, пов'язані з тепловими флуктуаціями. Інакше кажучи, необхідно чітко розрізняти можливість існування нескінченної впорядкованої структури як математичної абстракції і нескінченної впорядкованої структури як фізичної реальності. Принципова від-

мінність між ними полягає в тому, що реальні структури підпорядковуються впливу фізичних чинників, які зумовлюють їхнє існування. Основними з них, які як першопричина існують завжди, є взаємодія, яка намагається в усьому встановити певні кореляції, зумовити порядок і тепловий рух, який завжди намагається такий порядок зруйнувати. У зв'язку з цим і виникає проблема існування великих за розмірами упорядкованих реальних структур, пов'язана з тепловими флуктуаціями.

Як відомо, фізичні величини, які характеризують рівноважне макроскопічне тіло, фактично завжди з великою точністю дорівнюють своїм середнім значенням. Проте наскільки малими не є відхилення реальних фізичних величин від їхніх середніх значень, вони все ж існують. Саме ці відхилення реальних значень фізичних величин від їхніх середніх значень у стані термодинамічної рівноваги і називають флуктуаціями.

Оскільки йдеться про рівноважний стан системи, то можливість чи неможливість існування такого рівноважного стану в системі певних розмірів визначатиметься тим, залежать чи не залежать флуктуації параметрів елементарних ділянок системи, зокрема структурних елементів (розташування точок, їхньої густини тощо) від загальних розмірів цієї системи. Зрозуміло, що будуть існувати лише такі структури, для яких середнє зміщення, зумовлене флуктуаціями, залишається скінченим за як завгодно великих розмірів системи. Якщо ж такі зміщення будуть необмежено зростати зі збільшенням розмірів системи, то це тим самим призводитиме до розмивання будь-якого порядку, тобто до неможливості існування великих за розмірами періодичних структур.

Розрахунки показують, що результат залежить від вимірності системи. Для структур з тривимірною періодичністю середнє значення квадрата флуктуаційного зміщення є скінченною величиною, яка не залежить від об'єму тіла. Тому фактично нескінченно великі тривимірні структури з дальнім порядком є термодинамічно рівноважними, отже, можуть існувати.

У разі двовимірних структур ситуація буде зовсім іншою.

У курсі статистичної фізики доводять, що середнє значення добутку компонент флуктуаційного зміщення U у площині $(X\theta Y)$ визначається співвідношенням

$$\langle U_x, U_y \rangle = T \int \frac{A_{xy}(\vec{n}) dk_x dk_y}{k^2 (2\pi)^2}, \quad (7.3)$$

де T – абсолютна температура; A – деяка величина, яка не залежить від значення хвильового вектора k , а тільки від його напрямку.

Як зрозуміло з (7.3), величина зміщення $\langle U_x, U_y \rangle$ визначається можливими значеннями хвильового числа k для двовимірної системи. Якщо розмір системи

d , то найдовша хвиля, яка може існувати в такій системі, матиме довжину $\lambda = d$. Оскільки $k = 2\pi/\lambda$, то хвильове число k і лінійні розміри системи d , що зазнає флуктуаційних зміщень, обернено пропорційні – $k \sim 1/d$. Мінімальне значення k_{min} дорівнює $1/d$. За нескінченного зростання розмірів (площі) системи $d \rightarrow \infty$. А це означає, що $k_{min} \rightarrow 0$. Тому за будь-якої скінченної температури T за необмеженого зростання розмірів двовимірної системи інтеграл (7.3) розходиться. Це означає, що середнє значення теплових флуктуацій у двовимірній системі безмежно зростає за зростання її розмірів, тому безмежно велика двовимірна періодична структура існувати не може. Теплові флуктуації за довільних скінченних температур завжди розвиватимуть її.

Внаслідок повільного (логарифмічного) характеру розбіжності інтеграла (7.3) розміри двовимірної системи, за яких флуктуації залишаються ще малими, можуть виявитися доволі великими. У таких випадках двовимірна структура скінченних розмірів може практично проявляти кристалічні властивості і для неї можна наближено говорити про двовимірну ґратку. Ці властивості двовимірних систем ще посилюються за зниження температури. За $T = 0$ К двовимірна ґратка цілком могла б існувати за будь-яких розмірів: розбіжність інтеграла (7.3) пов'язана саме з тепловими ($T \neq 0$ К) флуктуаціями.

7.3. ТОНКІ КРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ ЯК КВАЗІДВОВИМІРНІ СТРУКТУРИ

Найпростішими структурами, наближеними до двовимірних, є тонкі плівки. Власне вони були тими об'єктами, на яких експериментально розпочалися дослідження змін фізичних властивостей твердих тіл, що виникають внаслідок обмеження їхніх геометричних розмірів. У цьому параграфі ми дуже коротко розглянемо найцікавіші з нашого погляду властивості тонких плівок, зумовлені їхньою квазідвовимірністю.

Для того, щоб адекватно описати властивості тонких плівок, необхідно насамперед вибрати придатну фізичну модель плівки. З одного боку, ця модель повинна бути достатньо простою, щоб математичні труднощі роботи з моделлю не заважали ясності сприйняття фізичних висновків. З іншого, – вона повинна правильно відображати головні особливості тонких плівок як фізичних об'єктів.

Найпростіша модель, яка часто використовується для описання властивостей тонких плівок, полягає в їхній апроксимації одновимірною прямокутною потенціальною ямою з безмежно високими стінками. Така модель не може кількісно узгодитись з експериментом, оскільки потенціальні бар'єри для електрона плівки як з боку підкладки, так і з боку її вільної поверхні не є нескінченно високими. Крім того, потенціальна яма, яку створює для електрона

плівка, не є в строгому розумінні поняття прямокутною, оскільки характер потенціального поля, в якому перебуває електрон в об'ємі плівки і поблизу її поверхні, є різним. Однак вона враховує найхарактернішу особливість електронних станів у плівці – обмеженість поперечного руху електронів.

Вище ми з'ясували, що одним із наслідків обмеження вільного руху носіїв заряду є зміни густини їхніх квантових станів у системі. Зміни густини станів, а також виду електронних хвильових функцій під час переходу від об'ємного зразка до тонкої плівки повинні проявлятися на різних властивостях останньої. Простежимо, як це відбувається, на прикладі кінетичних властивостей, де особливості поведінки густини станів вільних електронів у тонкій плівці як квазідвовимірній системі проявляють себе чи не найрельєфніше.

Дослідження кінетичних властивостей двовимірних систем взагалі і тонких плівок зокрема, як і будь-яких інших фізичних об'єктів, ґрунтується на теоретичному розрахунку енергетичного спектра системи і хвильових функцій електронів. Загалом для тонких плівок це дуже складне завдання. Основні труднощі пов'язані зі складністю граничних умов та невизначеністю самоузгодженого потенціалу плівки, який має нижчу симетрію, ніж в об'ємному зразку.

Крім того, у плівці з'являються специфічні механізми розсіювання, пов'язані з поверхневими дефектами, особливостями характеру коливань кристалічної ґратки тощо. Тому у плівках змінюється характер розсіювання, що приводить до переходів між стаціонарними станами плівки як у межах двовимірних енергетичних підзон, так і між підзонами. В сукупності це веде до низки особливостей фізичних властивостей тонких плівок, однією з найхарактерніших із яких є осцилювальний характер залежності кінетичних параметрів плівок від їхньої товщини. На прикладі експериментальних результатів, одержаних на тонких плівках вісмуту, ця особливість показана на рис. 2.41.

Проаналізуємо для прикладу поведінку рухливості носіїв заряду за зміни товщини плівки. Найхарактерніші особливості цієї поведінки, які необхідно пояснити, – це помітне зменшення рухливості носіїв заряду за зменшення товщини плівки в області малих її товщин та осцилювальний характер зміни рухливості за збільшення товщини плівки вище від деякого критичного значення. Для пояснення врахуємо, що загалом рухливість визначається розсіюванням носіїв заряду (часом їхньої релаксації) та енергетичною залежністю густини станів.

Розрахунок показує, що перша із зазначених особливостей – зменшення рухливості вільних електронів з товщиною плівки d за малих її товщин, – пов'язана передусім із впливом двох визначальних чинників:

- появою додаткового розсіювання носіїв на поверхневих дефектах плівки, які відіграють тим більшу відносну роль у сумарному розсіюванні, чим меншою є товщина плівки;

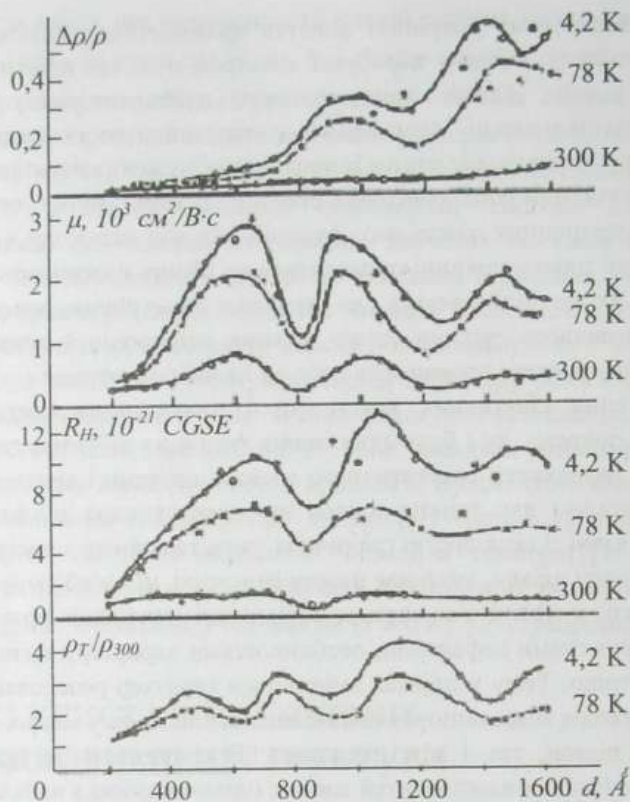


Рис. 2.41. Залежність магнітоопору $\Delta\rho/\rho$, рухливості μ , коефіцієнта Холла R_H і температурної зміни опору ρ_T/ρ_{300} тонких плівок Ві від їхньої товщини.

(За даними роботи Б.А. Тавгер, В.Я. Деміховський, Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках, УФН, 96 (1968) 61)

• залежністю часу релаксації носіїв заряду для будь-якого з механізмів їхнього розсіювання від товщини плівки.

За малих товщин плівки носії заряду заповнюють тільки найнижчу енергетичну підзону, оскільки чим менша товщина плівки, тим більша енергетична відстань між сусідніми підзонами (див. (4.39)). А коли носії заряду заповнюють тільки одну двовимірну енергетичну підзону, то для будь-якого механізму їхнього розсіювання час релаксації τ виявляється прямо пропорційним до товщини плівки d . Наприклад, під час розсіювання на акустичних фонах за умови, що товщина плівки d набагато більша за період ґратки a :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3 m E_{dp}^2 k_o T}{d h^3 \rho C_l^2}, \quad (7.4)$$

де C_l – комбінація пружних сталей; m – ефективна маса носіїв заряду; ρ – густина плівки; E_{dp} – константа деформаційного потенціалу.

Оскільки у разі розсіювання на акустичних фонах τ у плівці не залежить від квазіімпульсу, тобто для усіх електронів є одним і тим самим, то їхня рухливість пропорційна до τ , а отже, $\mu \sim d$. Це і пояснює зменшення рухливості носіїв заряду у разі зменшення товщини плівки за малих товщин. Важливо звернути увагу, що навіть в “ідеальній плівці”, тобто без урахування додаткового розсіювання на поверхневих дефектах, рухливість носіїв зменшується у разі зменшення товщини плівки внаслідок залежності часу релаксації за будь-якого механізму розсіювання від товщини плівки.

Друга із зазначених особливостей – осциляції рухливості як функції товщини плівки – пов’язана з густиною станів вільних електронів. У виродженому випадку, який реалізується у кристалах вісмуту, в перенесенні електричного заряду головну участь беруть носії, що перебувають на рівні Фермі. Внаслідок цього рухливість вироджених носіїв заряду визначається густиною станів на рівні Фермі. Густина ж станів тонкої плівки, приведена до одиниці її об’єму, є осцилювальною функцією товщини плівки. Переконаємося в цьому.

Вище, розраховуючи кількість дозволених квантових станів електронів у двовимірній системі площею $S=L^2$, які припадають на одиничний інтервал енергії в околі довільного її значення E , ми одержали вираз

$$\rho_L(E) = S \frac{m}{\pi \hbar^2}. \quad (7.5)$$

Далі, нормуючи його на одиницю площі, тобто розділяючи на S , ми знаходили густину станів для суто двовимірної системи, що у такому разі відповідає плівці, товщина якої дорівнює нулю. Якщо ж нас цікавлять характеристики плівки як функції її товщини d , то ми повинні врахувати скінченне значення d . Для цього вираз (7.5) повинен бути перенормований не на одиницю площі плівки S , а на одиницю її об’єму $V=Scd$. У такий спосіб ми врахуємо квазидвовимірність реальних тонких плівок. У результаті для нормованої на одиницю об’єму плівки густини станів в одній енергетичній підзоні одержимо

$$\rho_V(E) = \frac{\rho_S(E)}{V} = \frac{1}{d} \frac{m}{\pi \hbar^2}. \quad (7.6)$$

З (7.6) зрозуміло, що об’ємна густина станів тонкої плівки у межах двовимірної енергетичної зони є функцією товщини плівки і зменшується за законом $\rho_V \sim 1/d$, коли товщина плівки зростає.

Повна об'ємна густина станів у плівці $G_v(E)$ для довільного значення енергії E дорівнює сумі $\rho_v(E)$ по всіх двовимірних енергетичних підзонах плівки n , для яких енергія $E_n \leq E$. Якщо ρ_v вважати однаковим для всіх підзон (це еквівалентно незалежності ефективної маси вільних носіїв заряду m від номера підзони), то

$$G_v(E) = N(E, d) \rho_v(E), \quad (7.7)$$

де $N(E, d)$ – максимальне для енергії E значення n за товщини плівки d .

Формула (7.7) визначає повну густина станів кристалічної плівки як функцію її товщини й енергії носіїв. В окремо взятій двовимірній підзоні густина станів $\rho_v(E)$ зі збільшенням товщини плівки зменшується. Та оскільки енергетичне положення двовимірних підзон залежить від товщини плівки:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} (n+1)^2, \quad (7.8)$$

то збільшення цієї товщини приводить до таких наслідків, як опускання енергетичних підзон на шкалі енергій і зменшення енергетичної відстані між ними. Це означає, що неминуче наступить така товщина плівки d , за якої дно першої збудженої енергетичної підзони опуститься до рівня вибраної енергії E . Починаючи з цієї товщини, носії заряду почнуть перерозподілятися вже між двома підзонами – основною і першою збудженою, – тобто кількість заповнюваних підзон стрибкоподібно збільшиться. За подальшого збільшення товщини плівки кількість підзон, що заселяються за заданого значення енергії E , збільшуватиметься стрибкоподібно щоразу, коли таке збільшення d приводить до встановлення рівності $E = E_n$ для наступного значення n . Аналогічною є ситуація зміни кількості заселюваних носіями енергетичних підзон у плівках фіксованої товщини у разі зростання енергії носіїв E , що еквівалентно збільшенню їхньої концентрації у плівці.

А як змінюватиметься тоді повна густина станів $G_v(E)$, яка у підсумку відповідає за поведінку кінетичних коефіцієнтів тонких плівок у разі зміни їхньої товщини? За збільшення товщини плівки густина станів $G_v(E)$ на рівні Фермі зменшується як $1/d$ доти, доки не зміниться кількість заповнених мінізон. Однак, як тільки товщина плівки зменшується настільки, що чергова мінізона E_n опускається до рівня енергії E , остання починає заповнюватися, а густина станів $G_v(E)$ стрибкоподібно збільшується на величину ρ_v цієї підзони. Отже, об'ємна густина станів плівки (і, як наслідок, рухливість носіїв заряду) стає осцилювальною функцією її товщини, як це показано на рис. 2.42.

Необхідно зазначити, що зменшення густини станів за законом $1/d$ не пов'язане з вибраною моделлю потенціалу плівки у вигляді нескінченно глибокої потенціальної ями прямокутної форми. Конкретний вид цього потенціалу впливає не на закон зміни густини станів $\rho_v(E)$ на рівні Фермі з товщиною плівки, а лише на положення стрибків $G_v(E)$ на шкалі товщин.

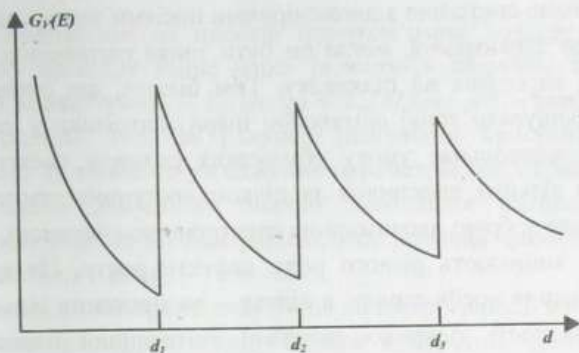


Рис. 2.42. Осциляції повної густини станів $G_v(E)$ тонкої плівки залежно від її товщини

Якщо зіставити характер розрахункових осциляцій $G_v(E)$ та експериментальних осциляцій $\mu(d)$, то побачимо, що $G_v(E)$ зростає стрибкоподібно за товщин, що відповідають початку заповнення нової підзони, а $\mu(d)$ – плавно, тобто на експериментальних кривих різких стрибків рухливості носіїв заряду не спостерігається. Плавний вигляд максимумів і мінімумів експериментальної залежності $\mu(d)$ зумовлений розмиттям квантових рівнів електронів у плівках, породженим їхнім розсіюванням зі скінченним часом релаксації τ . Величина такого розмиття, як відомо, дорівнює енергії невизначеності \hbar/τ . Крім того, квантові рівні електронів розмиваються також за рахунок неоднорідностей товщини плівок, існування яких не можна виключити.

7.4. ДВОВИМІРНІ ЕЛЕКТРОНИ. СИСТЕМИ З ДВОВИМІРНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Світ, в якому ми живемо, тривимірний. Для того, щоб створити в ньому реальну двовимірну систему, необхідно забезпечити два чинники. Перший чинник – це поверхня межі розділу між двома різними матеріалами. Другий чинник – це сила, яка б утримувала певні частинки на цій поверхні. Наочним, добре відомим усім прикладом двовимірної системи може бути більярд, де означеною поверхнею слугує стіл, частинками, які утримуються на поверхні – більярдні кулі, а силою, яка притискає їх до столу, – гравітація. Коли частинками, які треба утримувати на поверхні межі розділу, є електрони, то поверхнею, до якої вони притискаються, може слугувати будь-який плоский потенціальний бар'єр, через який електрони погано проникають, а силою, яка утримує їх на цій поверхні, – електричне поле.

Найпростішою системою з двовимірними носіями заряду, наближеною за властивостями до двовимірної, могла би бути тонка епітаксійна плівка відповідної товщини, нарощена на підкладку. Тим більше, що сучасні технології дають змогу нарощувати тонкі епітаксійні шари завтовшки у десятки і сотні нанометрів, що задовольняє умову обмеження розмірів системи довжиною хвилі де Бройля вільних електронів за цілком доступних температур. Однак така плівка не буде доброю двовимірною електронною системою. По-перше, на поверхні плівки виникають різного роду дефекти росту. Це призводить до істотного розсіювання носіїв заряду, а відтак – до зниження їхньої рухливості. По-друге, за наявності відкритої поверхні епітаксійної плівки виникають нерівності її товщини. Це призводить до розмивання квантово-розмірних дискретних енергетичних рівнів, тобто до руйнування найхарактернішої риси структур, розмірність яких є нижчою за три.

Вихід із описаної ситуації може бути двояким. На тонку епітаксійну плівку в неперервному технологічному режимі можна наростити додатковий шар матеріалу, еквівалентний за хімічним складом матеріалу підкладки, на якій ця плівка сформована. Так створюють 2D структуру у вигляді одновимірної потенціальної ями типу тонкого квантово-розмірного шару вузькощілинного напівпровідника між шарами широкощілинного напівпровідника. В інший спосіб двовимірний провідний канал можна реалізовувати не по всьому перерізу тонкого шару, а на плоскій межі переходу між двома різнотипними шарами, що забезпечується у системах напівпровідникових гетеропереходів і польових транзисторів.

7.4.1. Двовимірний електронний газ на гетеропереході

З розвитком техніки молекулярно-променевої епітаксії і винаходом селективного легування у 1979 р. вперше була створена структура, яка реалізувала 2D електронний газ. Це була структура на основі гетеропереходу між власним арсенідом галію $i\text{-GaAs}$ і легованим донорами (кремнієм) твердим розчином $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Як матрицю для формування гетероструктури використовували підкладку GaAs завтовшки 0,5 мм, яка, крім того, забезпечувала механічну підтримку для кінцевої структури. Спочатку на таку підкладку нарощували шар $i\text{-GaAs}$ завтовшки у декілька мікрометрів, на який надалі наносили шар $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ завтовшки приблизно 0,5 мкм. Під час цього процесу, починаючи з віддалі в 0,1 мкм від поверхні розділу $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, шар твердого розчину легували домішкою кремнію. Атом кремнію порівняно з атомами галію чи алюмінію, які він заміщає, має на зовнішній оболонці на один електрон більше. Отже, кремній ставав джерелом вільних електронів у системі.

Завдяки цим електронам на плоскій поверхні межі розділу двох напівпровідників з боку арсеніду галію через різницю в ширинах заборонених зон матеріалів, що контактують, $-E_g(\text{GaAs}) < E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})$ – утворювався двовимірний електронний газ. За рахунок ідентичної кристалічної структури $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ і GaAs та високого узгодження параметрів їхніх кристалічних ґраток на межі переходу досягалося значне зменшення концентрації дефектів порівняно з тією їхньою концентрацією, яка зазвичай формується на вільній поверхні епітаксійного шару.

Виникнення двовимірних електронів на гетерограниці широкощільного і вузькощільного напівпровідників можна зрозуміти, розглянувши зонну енергетичну діаграму такого гетеропереходу. Щоб зобразити цю діаграму, потрібно вибрати єдину для усіх напівпровідників точку відліку енергії. За таку точку прийнято вибрати енергетичний рівень електрона у вакуумі. За енергетичну характеристику напівпровідника щодо цього рівня, яка показує взаємне розташування енергетичних зон різних напівпровідників до приведення останніх у безпосередній контакт, використовують так звану спорідненість до електрона χ . Спорідненістю до електрона називають енергію, яку необхідно надати електрону, щоб перевести його з дна зони провідності на енергетичний рівень електрона у вакуумі.

Спорідненість до електрона у різних напівпровідниках різна. Відповідно до цього на єдиній енергетичній діаграмі різних напівпровідників нижче на шкалі енергій лежить дно зони провідності того напівпровідника, спорідненість до електрона у якого більша (рис. 2.43).

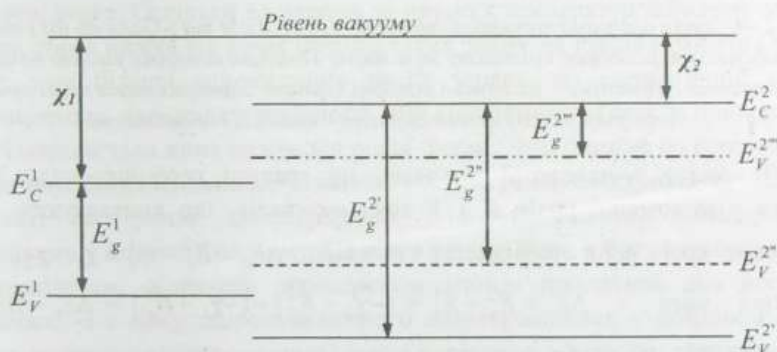


Рис. 2.43. Схема можливого взаємного розташування енергетичних зон різних напівпровідників

Розташування вершини валентної зони напівпровідників на єдиній шкалі енергій визначається вже двома параметрами – їхньою спорідненістю до елект-

рона і шириною забороненої зони. Можливі три різні ситуації взаємного розташування екстремумів валентних зон різних напівпровідників, які показані на рис. 2.43 праворуч різними лініями – суцільною, штриховою і пунктирною: $E_V^{2'}$ розташовується нижче за E_V^1 ; $E_V^{2''}$ розташовується вище за E_V^1 , але нижче за E_C^1 ; $E_V^{2''}$ розташовується вище за E_C^1 і, зрозуміло, за E_V^1 . Внаслідок цього на шкалі енергій заборонені зони різних напівпровідників, які формують гетероперехід, можуть або розташовуватись одна на фоні іншої, або частково перекриватися, утворюючи східчасту структуру, або не перекриватися зовсім. Гетероперехід $GaAs / Al_xGa_{1-x}As$ належить до першого випадку.

У парі $GaAs$ й $Al_xGa_{1-x}As$ спорідненість до електрона в арсеніду галію більша за таку для його твердих розчинів з арсенідом алюмінію. Ця обставина в сукупності зі співвідношенням ширин їхніх заборонених зон дає енергетичну структуру гетеропереходу до встановлення контакту між шарами цих напівпровідників у вигляді, показаному на рис. 2.44, а.

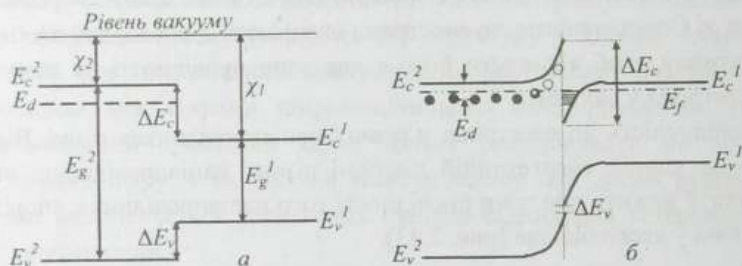


Рис. 2.44. Зонна діаграма напівпровідників $p-Al_xGa_{1-x}As:Si$ та $i-GaAs$ до (а) і після (б) встановлення фізичного контакту між ними. Темними кільцями умовно показано неіонізовані, світлими – іонізовані донорні центри. Заштрихована праворуч від гетеропереходу вузька смужка – канал 2D провідності

Як видно з наведеної діаграми, на границі гетеропереходу існують розриви у положенні країв C і V зон матеріалів, що контактують. Розрив положення країв зони провідності становить $\Delta E_c = E_c^2 - E_c^1 = \chi_1 - \chi_2$, а край валентної зони – $\Delta E_v = E_v^2 - E_v^1 = (-\chi_2 - E_g^2) - (-\chi_1 - E_g^1) = \Delta E_c - \Delta E_g$, де $\Delta E_g = E_g^2 - E_g^1$. Для пари напівпровідників, що розглядаються, співвідношення між величинами ΔE_g і ΔE_c таке, що розрив у положенні країв валентної зони має протилежний знак до розриву в положенні країв їхньої зони провідності.

Відповідно до зонної енергетичної діаграми і дно зони провідності $Al_xGa_{1-x}As$, і донорний рівень кремнію в ньому розташовуються вище на шкалі

енергій за дно зони провідності $GaAs$. Тому якщо ці напівпровідники привести у фізичний контакт, то електрони як з C зони $Al_xGa_{1-x}As$, так і з донорного рівня почнуть перетікати у зону провідності арсеніду галію. В результаті на гетеропереході з боку широкощільного $Al_xGa_{1-x}As$ виникне шар, збіднений на електрони, а з боку вузькощільного $GaAs$ – шар, збагачений на них.

Збільшення ймовірності заповнення якогось енергетичного рівня електроном у певній області простору щодо такої в іншій області означає, що такий рівень в області збагачення носіями заряду опускається вниз на шкалі енергій щодо рівня Фермі і навпаки. Саме відносно останнього зручно будувати енергетичну діаграму гетеропереходу двох напівпровідників після встановлення фізичного контакту між ними, оскільки умовою термодинамічної рівноваги таких напівпровідників є рівність хімічного потенціалу по обидва боки гетеропереходу. Енергетична діаграма приведених в контакт напівпровідників $i-GaAs$ і $n-Al_xGa_{1-x}As$ показана на рис. 2.44, б.

У разі встановлення безпосереднього контакту між $i-GaAs$ й $n-Al_xGa_{1-x}As$ електрони, які до того локалізувалися на донорних домішках кремнію у широкощільному $Al_xGa_{1-x}As:Si$ (для простоти ми розглядаємо низькі температури, щоб не брати до уваги процеси термічної іонізації домішок), дифундують у вузькощільний $GaAs$. У процесі такого перетікання носіїв заряду між позитивно зарядженими іонами кремнію, які залишаються в $Al_xGa_{1-x}As:Si$, й електронами, які, потрапляючи в зону провідності $GaAs$, стають вільними, виникають сили електростатичного притягання. Ці сили притискають вільні електрони до потенціального бар'єра. В результаті максимальна концентрація останніх встановиться на гетерограниці з боку вузькощільного напівпровідника. Оскільки електрони за низьких температур займають зазвичай квантові стани нижче від рівня Фермі і таких зайнятих станів повинно бути тим більше, чим більша концентрація носіїв заряду, на енергетичній діаграмі гетеропереходу дно зони провідності вузькощільного $GaAs$ у приконтактній області опускається вниз нижче від рівня Фермі. Чим ближче до гетерограниці, тим це опускання сильніше, оскільки концентрація електронів тут вища. В результаті електрони, які перейшли у вузькощільний напівпровідник, потрапляють у потенціальну яму. Ця яма з одного боку, з боку вузькощільного напівпровідника, обмежена просторовим згином положення dna його зони провідності, а з боку широкощільного напівпровідника – розривом енергетичного положення dna зони провідності напівпровідників, що контактують, на гетеропереході. За відповідного рівня легування і досконалості гетерограниці характерний розмір потенціальної ями в $GaAs$ у напрямку, перпендикулярному до гетеропереходу, може виявитися приблизно таким самим або меншим від довжини хвилі де Бройля вільного електрона, особливо за низьких температур. Тому за низьких температур енергетичний спектр електронів у напрямку,

перпендикулярному до площини гетеропереходу, зазнає квантування. Паралельно до площини гетеропереходу рух електрона залишається вільним. Це означає, що на гетеропереході виникає канал зі збагаченою щодо об'єму *GaAs* провідністю, яким електрони можуть рухатися як газ двовимірних носіїв заряду.

Порівняно зі звичайною тонкою плівкою ця система з двовимірними електронами володіє двома основними принциповими перевагами:

- відсутністю поверхневих станів (поверхневих дефектів) завдяки доброму узгодженню параметрів ґраток шарів, що контактують, і, як наслідок, незначним розсіюванням на границі гетеропереходу;
- послабленим домішковим розсіюванням.

Послаблення домішкового розсіювання зумовлено тим, що двовимірні носії заряду містяться в каналі у вузькощілинному напівпровіднику, а домішкові центри, які їх породили, розташовані з іншого боку гетерограниці у широкощілинному напівпровіднику. За такого розділення домішкових розсіювальних центрів і носіїв домішкове розсіювання послаблюється. З одного боку, це відбувається за рахунок швидкого спадання з відстанню кулонівських полів, з іншого – за рахунок ослаблення у разі віддалення від ансамблю домішок спричинених ними короткохвильових флуктуацій потенціалу. Обидва ці чинники є основними джерелами домішкового розсіювання. В структурах з доволі різкою і досконалою межею розділу слабке розсіювання в поєднанні з малою ефективною масою носіїв заряду приводить до дуже високих значень електронної рухливості в каналі вздовж гетеропереходу, особливо за низьких температур.

Для рухливості вироджених двовимірних носіїв заряду з поверхневою концентрацією n (см^{-2}), що віддалені на ефективну відстань d_{eff} від двовимірного шару іонів домішок з концентрацією n_I (см^{-2}) за розсіювання на цих домішках розрахунок дає такий простий вираз:

$$\mu = \frac{16\sqrt{2}\pi e d_{\text{eff}}^3 n^{3/2}}{\hbar n_I} \quad (7.9)$$

Як бачимо, для модульовано-легованих гетероструктур, тобто гетероструктур, в яких залеговано тільки одну компоненту гетеропари, теорія передбачає зростання рухливості $2D$ електронів пропорційно до куба відстані між шарами $2D$ носіїв й іонізованих домішок, що їх породили. Віддаль між рухливими $2D$ носіями у провідних каналах й іонізованими домішками у бар'єрах структур з модульованим легуванням можна змінювати, вводячи в бар'єри на гетеромежі нелеговані прошарки, так звані спейсери, що розділяють носії та іонізовані домішки. На прикладі гетероструктури *GaAs/AlGaAs* залежність експериментально визначених значень рухливості $2D$ електронів від товщини спейсера, тобто відстані між шарами $2D$ носіїв й іонізованих домішок, показана на рис. 2.45.

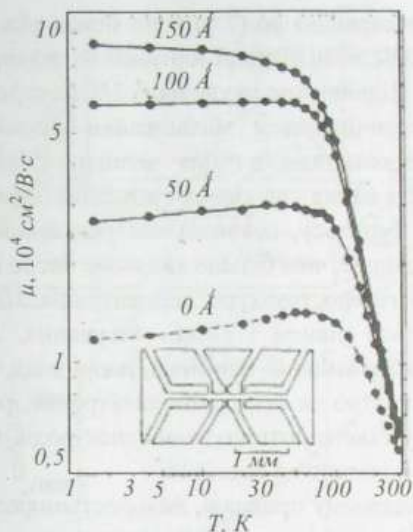


Рис. 2.45. Температурна залежність рухливості електронів

для низки багатошарових структур з модульованим легуванням, що мали різну товщину d нелегованого прошарку AlGaAs між каналом GaAs і легованою областю AlGaAs. Показана також форма холлівського містка. (Згідно з Störmer H.L., Pinczuk A., Gossard A.C., Wiegmann W. *Appl. Phys. Lett.* 38 (1981) 691)

Як впливає з наведених на рис. 2.45 даних, зі збільшенням товщини нелегованого прошарку від 0 до 150 Å рухливість 2D електронів монотонно збільшується, тобто експериментальні результати повністю узгоджуються з теоретичними очікуваннями послаблення домішкового розсіювання у разі збільшення відстані між 2D електронами і домішковими центрами, що їх породили. Сама залежність $\mu(d)$ слабша за кубічну типу d^3 , що природно, оскільки товщина спейсера d й ефективна віддаль між 2D електронами та іонами домішок d_{eff} – це не одне і те саме. Крім того, в досліджених зразках при $d > 150 \text{ Å}$ подальшого зростання рухливості 2D електронів не спостерігалось. Причиною цього, очевидно, є наявність інших неконтрольованих механізмів розсіювання. Додаткове розсіювання може спричинятися як наявністю неконтрольованих домішок, так і залишковим розсіюванням на гетерограниці і може домінувати над розсіюванням легувальними іонізованими домішками за великих d . Іншою причиною може бути зменшення концентрації носіїв у двовимірному каналі на гетерограниці у разі збільшення товщини нелегованого прошарку широкощільного компонента гетеропари.

Крім залежності рухливості 2D носіїв заряду від відстані між двовимірним каналом та іонізованими домішками, важливо звернути увагу на збільшення рухливості у модульовано-легованій структурі зі зростанням концент-

рації носіїв, оскільки відповідно до (7.9) воно більш ніж перебиває звичайне падіння μ із підвищенням концентрації іонізованих домішок n_i за однорідного легування, коли $n = n_i$. Підвищення рухливості $2D$ електронів у разі збільшення їхньої концентрації спричиняється збільшенням фермієвського хвильового числа електронів зі зростанням n . Для великих фермієвських хвильових векторів пружне розсіювання на іонах домішок стає менш ефективним механізмом релаксації імпульсу, оскільки час релаксації $\tau \sim k^3$ і релаксаційні процеси тривають тим довше, чим більше хвильове число носія заряду.

Для сформованої гетероструктури концентрація $2D$ носіїв за фіксованої температури визначається рівнем і типом легування. Але її також можна змінювати за допомогою зовнішніх чинників, наприклад, за допомогою ефекту поля, індукованого напругою на затворних електродах, розташованих поблизу каналу. Можливу схему такого розташування електродів та отримані за їхньою допомогою результати показано на рис. 2.46.

Як бачимо на наведеному прикладі, використання електричного зміщення дало змогу досягти змін концентрації $2D$ електронів у каналі на гетеромежі $GaAs / AlGaAs$ приблизно у 5 разів, їхньої рухливості – в 50 разів, а провідності структури – у 250 разів. Зі зростанням позитивної напруги на затворі рухливість $2D$ електронів у структурі зростала приблизно за законом $\mu \sim n^{5/2}$, тобто навіть сильніше, ніж зростання $\mu \sim n^{3/2}$, що передбачає співвідношення (7.9). Посилення концентраційної залежності рухливості електронів відносно передбачуваної теорією може бути пояснено впливом двох чинників. Перший полягає в тому, що підвищення концентрації електронів посилює екранування полів іонізованих домішок, а відтак послаблює їхню здатність розсіювати носії заряду. Другий зводиться до того, що позитивне зміщення, прикладене до тильного боку підкладки, відтягує електрони двовимірного каналу від межі розділу $GaAs / AlGaAs$, додатково збільшуючи відстань між електронами у каналі в $GaAs$ і домішками в бар'єрі $AlGaAs$. Відтак обидва зазначені механізми збільшують рухливість $2D$ електронів за позитивних зміщень на підкладці і зменшують її за негативних.

Зростання рухливості двовимірних носіїв заряду з підвищенням їхньої концентрації продовжується доти, доки не уможливиться заповнення другої енергетичної зони $2D$ електронів. Ця концентрація відповідає енергії Фермі електронів, яка дорівнює різниці енергій основного і першого збудженого квантових рівнів у потенціальній ямі. Залучення другої двовимірної зони в процес провідності зменшує сумарну рухливість $2D$ носіїв заряду (рис. 2.47). Таке зменшення відбувається з двох причин. По-перше, створюється новий канал, новий механізм розсіювання електронів, внаслідок чого їхня рухливість в основній $2D$ зоні зменшується. По-друге, рухливість носіїв, які починають заповнювати першу збуджену $2D$ зону, є нижчою, ніж їхня рухливість в основній зоні, оскільки значення їхнього фермієвського хвильового числа є меншим.

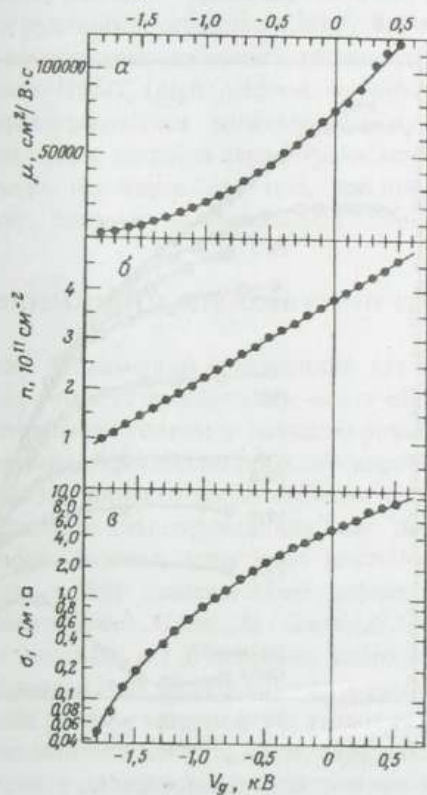
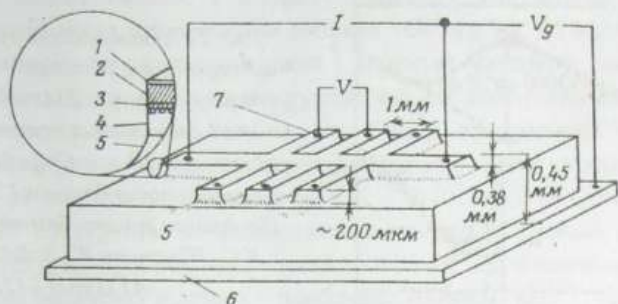


Рис. 2.46. Зверху – геометрія зразка, яку можна використовувати для керування параметрами 2D каналу в модульовано-легованій гетероструктурі GaAs / AlGaAs за допомогою наружу зміщення V_g . 1 – шар GaAs завтовшки 20 нм; 2 – легований Si шар AlGaAs завтовшки 600 нм; 3 – шар нелегованого AlGaAs завтовшки 10 нм; 4 – шар GaAs завтовшки 1 мкм; 5 – підкладка GaAs, легованого Cr; 6 – мідна пластинка; 7 – індієві контакти. Внизу – залежність рухливості (а), поверхневої концентрації носіїв (б) і провідності (в) від зміщення на підкладці в гетероструктурі GaAs / AlGaAs з модульованим легуванням. Температура 4,2 К. (За даними роботи Stormer H.L., Gossard A.C., Wiegmann W., Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 493)

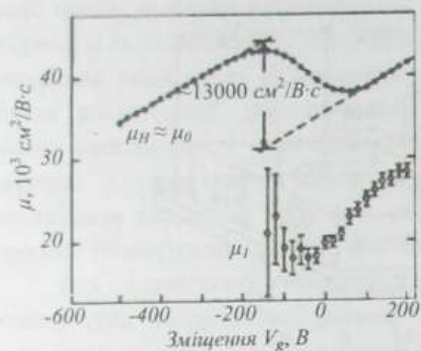


Рис. 2.47. Залежність рухливості 2D електронів від зміщення V_g на підкладці гетероструктури GaAs / AlGaAs. Індеси 0 і 1 стосуються основної і першої збудженої 2D зон. Стрибок рухливості $\Delta\mu_n$ становить близько $1,3 \cdot 10^4$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$. (За даними роботи Stormer H.L., Gossard A.C., Wiegmann W., *Solid State Comm.*, 41 (1982) L122)

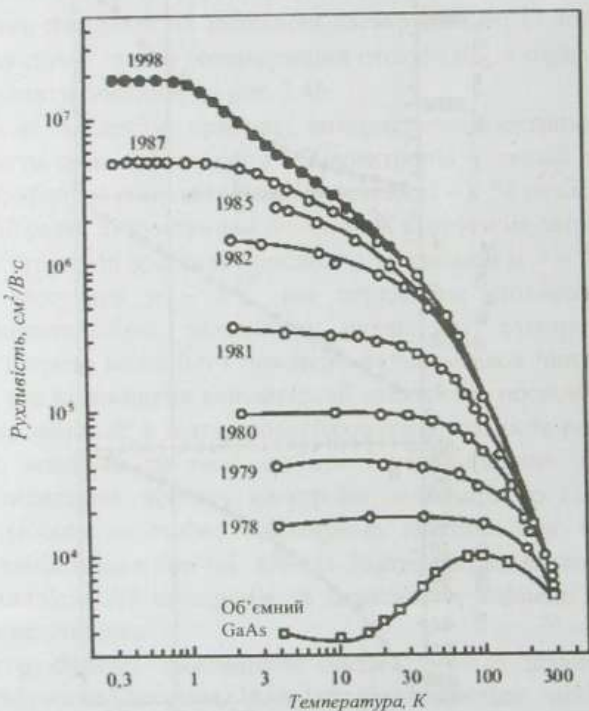


Рис. 2.48. Прогрес, досягнутий з часу створення технології вирощування модульовано-легованих гетероструктур $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ у підвищенні рухливості 2D електронів. (Згідно з X. Штермер, *УФН*, 170 (2000) 304)

Удосконалення технології вирощування модульовано легованих гетероструктур і створення спейсерів дало змогу досягти надзвичайно високих значень рухливості 2D електронів. Для підтвердження цієї тези на рис. 2.48 наведено результати, яких вдалося досягти у підвищенні рухливості 2D електронів у модульовано-легованих гетероструктурах $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, і хронологія цього

прогресу. Як можна бачити, з моменту винаходу модульованого легування рухливість двовимірних електронів за низьких температур, де вона обмежується розсіюванням носіїв заряду на домішках і дефектах матеріалу, виросла більше ніж у 1000 разів. Що ж до переваги рухливості $2D$ електронів над рухливістю тривимірних електронів, то вона є ще більш вражаючою. Максимально досягнутий нині результат за температури рідкого гелію становить близько $10^7 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а за температур, менших за $1 \text{ К} - 2 \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Останнє значення рухливості $2D$ електронів за наднизьких температур означає, що за таких температур електрон пробігає через напівпровідник від зіткнення до зіткнення без розсіювання величезну відстань – приблизно 200 мкм.

Високі значення рухливості особливо привабливі в прикладному аспекті. Сьогодні на основі модульовано-легованих гетероструктур $\text{GaAs} / \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ уже створені так звані *HEMT* (*high electron mobility transistors*) – польові транзистори, що характеризуються мінімальним шумом і максимальною швидкодією, та логічні схеми, здатні за параметрами конкурувати зі схемами на основі джезэфсонівських переходів, але такі, що працюють за економічно прийнятних температур, близьких до температури кипіння рідкого азоту 77 К .

7.4.2. Двовимірний електронний газ у квантовій ямі

У цьому випадку двовимірний електронний газ створюють за схемою, подібною до схеми окремого гетеропереходу, але в ній шар вузькощільного напівпровідника виготовляють тонким у квантово-розмірному сенсі і з обох боків обмежують шарами широкощільного напівпровідника. Перевага такої структури порівняно зі звичайною тонкою плівкою полягає в тому, що з обох боків шар вузькощільного напівпровідника має досконалу, різку, малодефектну гетерограницю, а отже, практично постійну товщину і незначне розсіювання $2D$ носіїв заряду поверхневими дефектами. На рис. 2.49 схематично показана квантова яма $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} / \text{GaAs} / \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. У такій одновимірній квантовій ямі залежно від її ширини, тобто товщини шару вузькощільного напівпровідника GaAs , будуть виникати один або декілька квантово-розмірних енергетичних рівнів у напрямку від стінки до стінки ями і відповідні двовимірні енергетичні мінізони для напрямків, паралельних до стінок ями.

Щоб така система з двовимірними електронами могла бути практично використана, необхідно забезпечити достатньо велику кількість $2D$ електронів у ямі за низьких температур. Такий стан досягається, як для будь-якого напівпровідника, за рахунок легування. Проте наявність квантової ями значно розширяє можливі варіанти впливу, оскільки у такій структурі можна використати не тільки традиційне однорідне легування, як зазвичай у масивних кристалах, тобто легувати як вузькощільний, так і широкощільний напівпровідники, а і модульоване легування, як для гетеропереходу, що розглядався вище, коли легують тільки широкощільний напівпровідник, у цьому разі – $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.



Рис. 2.49. Схема утворення квантової ями з двох гетеропереходів $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$

Однорідне легування застосовувалося на початкових етапах створення і дослідження фізичних властивостей квантових ям. Проте неважко бачити, що воно не є оптимальним вирішенням проблеми забезпечення достатньої концентрації вільних носіїв заряду в квантовій ямі за низьких температур, та ще й таких, які володіли би високою рухливістю. На те є, щонайменше, дві причини принципового характеру.

Перш за все, за низьких температур теплове збудження електронів з донорних рівнів, що розташовуються у забороненій зоні, в зону провідності є нехтовно малим навіть у випадку звичайних $3D$ кристалів. У квантовій ямі воно стає ще слабшим, оскільки енергетичний спектр електронів у потенціальній ямі квантується. Найнижчий рівень розмірного квантування завжди розташовується вище від дна зони провідності вихідного напівпровідника, внаслідок чого результатом квантування є збільшення енергетичного зазору між донорним і цим найнижчим із дозволених для електрона в зоні провідності рівнями. А це означає, що зростає висота енергетичного бар'єра, який електрону потрібно подолати для того, щоб відірватися від свого донорного центра і стати вільним.

Другий чинник стосується процесів розсіювання і пов'язаної з ними рухливості вільних носіїв заряду. Будь-які домішки збуджують кристалічну структуру матриці, в яку вони впроваджені. Як результат, вони розсіюють вільні носії заряду. Розсіювання відбувається незалежно від того, в якому стані перебувають домішки – іонізованому чи електрично нейтральному. Від цього залежить тільки інтенсивність розсіювання. Наслідком розсіювання є зменшення рухливості $2D$ електронів, особливо за низьких температур, коли розсіювання на домішках і дефектах є домінуючим.

Для того, щоб іонізовані домішки якнайслабше впливали на рухливість двовимірних електронів у потенціальній ямі, доцільним є просторове розділення одних і других. Структура потенціальної ями дає змогу реалізувати це без особливих технологічних проблем, використовуючи модульоване легування, коли легують тільки ширококоштинні потенціальні бар'єри. Прямуючи до стану з мінімальною енергією, електрони з донорних рівнів у ширококоштинному напівпровіднику перетікають у дозволених двовимірних енергетичних

зони вузькощільного напівпровідника, що формує потенціальну яму, які на шкалі енергій знаходяться нижче. В такий спосіб іонізовані домішки й породжені ними вільні електрони розділяються в просторі, як і за модульованого легування одинарної гетероструктури.

Як й у випадку одинарної гетероструктури з легуванням донорами енергетичним бар'єром, у результаті іонізації домішок і перерозподілу вільних носіїв заряду між шарами, що перебувають у фізичному контакті, дещо видозмінюється енергетична діаграма квантової ями відносно тієї, що показана на рис. 2.49. Вона набуває вигляду, наведеного на рис. 2.50 – вигляду енергетичної діаграми двох гетеропереходів (рис. 2.44, б), сформованих назустріч один одному.

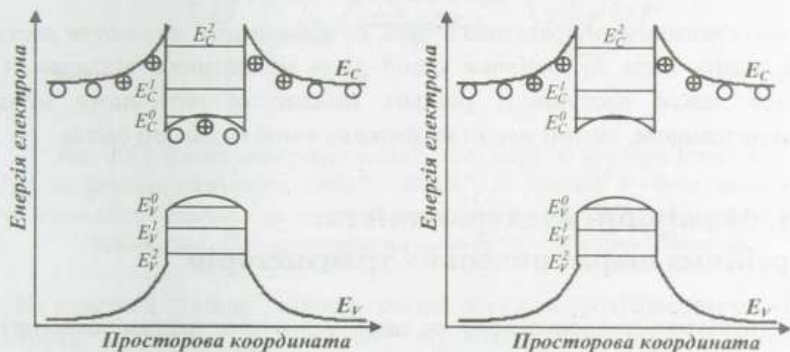


Рис. 2.50. Енергетична схема однорідно(ліворуч) і модульовано легуваних квантових ям.

$E_{C,Y}^0, E_{C,Y}^1, E_{C,Y}^2$ – рівні розмірного квантування в C і V зонах відповідно.

⊕ – іонізовані донори, ○ – неіонізовані донори

Підсумовуючи, можемо сказати, що якщо енергетична діаграма нелегованої потенціальної ями при $T \rightarrow 0$ К в ідеалі має прямокутну форму, то форма енергетичних діаграм легуваних потенціальних ям не є прямокутною. За рухливістю характеристики двовимірного електронного газу у модульовано легуваних потенціальних ямах наближаються до таких для двовимірних електронів на гетеропереході.

Застосовують також граничний випадок модульованого легування – так зване дельта-легування. Дельта-легування – це гранично неоднорідне легування, за якого легувальна домішка сконцентрована у дуже вузькому проміжку, в ідеалі – у моношарі. Назва “дельта-шар” пов’язана з тим, що профіль розподілу легувальної домішки у такій структурі нагадує δ -функцію Дірака. Це дає змогу максимально розділити в просторі іонізовані домішки і породжені ними 2D електрони, а, отже, збільшити рухливість останніх.

Важливою характеристикою потенціальної ями є її ширина. Зручним інструментом контролю цього параметра є спектри оптичного поглинання і випромінювання, в яких безпосередньо проявляються рівні розмірного кван-

тування енергії. Справді, енергетичний спектр електрона у прямокутній потенціальній ямі задається співвідношенням (4.16). Нехай в одній структурі ширина квантової ями дорівнює a , а в іншій – $a + \delta a$. Тоді зсув основного квантового енергетичного рівня у цих структурах становитиме:

$$\delta E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(a + \delta a)^2} \right) \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{2\delta a}{a^3}. \quad (7.10)$$

Співвідношення (7.10) є справедливим за умови, що $\delta a \ll a$. Відносна ж зміна характерної енергії розмірного квантування становитиме:

$$\frac{\delta E_0}{E_0} \approx \frac{2\delta a}{a}. \quad (7.11)$$

Якщо квантові ями достатньо вузькі, це відношення може бути достатньо великим, навіть коли δa дорівнює одній–двом міжатомним віддалям. Отже, з'являється доволі доступна і реальна можливість оптичними методами вимірювати товщини, істотні менші за довжину хвилі видимого світла.

7.4.3. Двовимірний електронний газ в інверсійних шарах польових транзисторів

У структурах гетеропереходу чи квантової ями основним технологічним чинником створення каналів двовимірних електронів є композиційні зміни у шарах напівпровідників, що контактують, – зміни складу шарів, типу, способу і ступеня їхнього легування. У системі польового транзистора основним чинником формування двовимірного каналу електронного газу є дія достатньо сильного електричного поля.

Нагадаємо, що польовим називають транзистор, струм в якому змінюється під впливом електричного поля, прикладеного перпендикулярно до напрямку струму, створеного вхідним сигналом.

Протікання робочого струму в польовому транзисторі зумовлено носіями заряду тільки одного знака (електронами або дірками), тому польові транзистори – це транзистори уніполярні. Рухом носіїв заряду каналом польового транзистора, який називають областю керованої провідності, від виток (області, що є джерелом носіїв заряду) до стоку (області, де збираються ці носії заряду з каналу) керує затвор. Витік, стік і затвор за функціональним призначенням еквівалентні емітеру, колектору і базі у біполярному транзисторі.

Схематично на рис. 2.51 показано польовий транзистор, сформований на основі кремнію діркової провідності. Електричне коло транзистора містить два p - n -переходи, увімкнені один назустріч іншому. Для формування струму транзистора напруга подається на електроди “витік” – “стік”. У результаті один із p - n -переходів зміщується в прямому, інший – у зворотному напрямі.

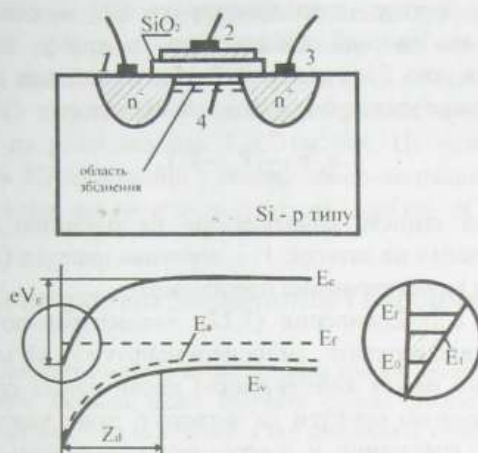


Рис. 2.51. Схема утворення інверсійного шару на поверхні кремнію:

а – 1,3 – низькоомні електроди “стік” і “витік”; 2 – затвор; 4 – інверсійний n-канал;
 б – схема енергетичних зон поблизу границі розділу Si / SiO₂ (напівпровідник – діелектрик); V_g – потенціал на затворі; z_d – область збіднення

На електрод “затвор”, відокремлений від напівпровідникового p-Si шаром діелектрика – оксиду SiO₂ (кварцу), подається позитивний потенціал. Цей потенціал, відштовхуючи дірки, наводить на межі між ізолятором і напівпровідником від’ємний електричний заряд. Внаслідок цього напівпровідник, легований акцепторами, на межі розділу з шаром оксиду набуває електронної провідності. Отже, під впливом електричного поля затвора між витоком і стоком утворюється дуже вузький канал, провідність якого забезпечується електронами. Сформованим каналом тече сильний електричний струм, яким керує потенціал затвора.

Для того, щоб у підзатворній області міг виникнути інверсійний канал з двовимірними носіями заряду, потенціал затвора польового транзистора підбирають таким, за якого згини енергетичних зон у цій області стають доволі істотними – настільки істотними, що дно зони провідності напівпровідника опускається нижче від рівня Фермі. Енергетичні стани нижче від рівня Фермі займаються електронами. А це означає, що в потенціальній ямі, яка виникла й обмежена з боку напівпровідника вигином зони провідності, а з боку діелектрика – розривом у розташуванні дна С зон напівпровідника і діелектрика, з’являються неосновні носії заряду. Коли поверхнева густина електронів починає перевищувати концентрацію дірок, відбувається інверсія типу провідності поверхні з діркового на електронний. Шар електронної провідності, що утворюється внаслідок цього, називають інверсійним.

Розглянутий приклад – це випадок так званого польового транзистора з ізольованим затвором (IGFET – *isolated gate field-effect transistor*). У доброму

наближенні систему “затвор – шар діелектрика SiO_2 – канал $2D$ електронів” можна розглядати як плоский конденсатор, в якому затвор і канал $2D$ електронів відіграють роль його пластин. Тоді концентрація двовимірних електронів n_s може бути визначена за формулою конденсатора

$$n_s = \frac{C}{|e|} (V_g - V_t), \quad (7.12)$$

де C – геометрична ємність конденсатора на одиницю площі; e – заряд електрона; V_g – потенціал на затворі; V_t – порогова напруга (напруга на затворі, за якої відкривається канал керованої провідності).

Як бачимо зі співвідношення (7.12), концентрацією $2D$ електронів у каналі можна ефективно керувати, змінюючи напругу V_g на затворі. Можливість змінювати у широких межах концентрацію двовимірних електронів на одній структурі простою зміною напруги на затворі є дуже важливою властивістю систем двовимірних електронів у інверсному каналі польового транзистора. Напруженість електричного поля пробою кварцу становить приблизно 10^7 В/см. Це означає, що за тих мікронних товщин шару діелектрика SiO_2 на кремнії, які реалізуються на практиці, напругу на затворі можна піднімати до близько 1000 В, тобто змінювати її в межах трьох порядків. Це доволі широкий діапазон значень напруги електричного поля. Завдяки цьому можна досягати зміни концентрації $2D$ електронів у провідному каналі транзистора у широких межах, які на практиці сягають двох порядків величини – від 10^{11} до 10^{13} см⁻². Верхня межа концентрації визначається напругою пробою діелектрика, нижня – недосконалістю границі розділу діелектрик-напівпровідник. Ці недосконалості призводять до того, що за концентрацій $2D$ електронів, менших за 10^{11} см⁻², носії заряду локалізуються в окремих локальних мінімумах рельєфу потенціального поля і під затвором не виникає суцільного електронного каналу.

Товщина приповерхневого інверсного каналу керованої провідності є, зазвичай, приблизно 3–5 нм. Це менше від довжини хвилі де Бройля вільного електрона за низьких температур. Тому в напрямку, перпендикулярному до поверхні затвора, енергетичний спектр електронів квантується. У площині, паралельній до поверхні затвора, енергетичний спектр електронів залишається неперервним. Це означає, що електрони у підзатворному каналі є двовимірними носіями заряду.

У польовому транзисторі $2D$ канал вільних електронів є відділеним від об'єму напівпровідника областю зі зниженою концентрацією носіїв заряду, як показано на рис. 2.51. Цю область прийнято називати збідненим шаром. Типово за реалізації режиму двовимірної провідності в каналі товщина збідненого шару z_d сягає 1 мкм або менше.

У польових кремнієвих транзисторах на кремнії на межі “напівпровідник Si – діелектрик SiO_2 ” не вдається досягти такої досконалості структури, як у випадку гетерограниці $GaAs/AlGaAs$. Причиною тому є відмінності кристалічної структури кремнію і його діоксиду, а також особливості технології формування

окисних шарів. Внаслідок цього випадковий потенціал, викликаний наявністю заряджених домішок та структурних недосконалостей межі розділу, обмежує рухливість носіїв заряду в інверсійних шарах. Максимальні величини рухливостей для $2D$ електронів у польових транзисторах на кремнії, яких вдалося досягти, – на рівні значень $5 \cdot 10^4$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Це приблизно у 400 разів менше за рухливість $2D$ електронів у модульовано-легованих гетероструктурах на основі арсеніду галію, які досягнуто сьогодні і про які ми згадували вище.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення і математичне подання ґратки Браве.
2. Обґрунтуйте, скільки може існувати різних двовимірних ґраток Браве, поясніть, чим вони відрізняються між собою і яку становлять цінність, якщо не будь-яка двовимірна періодична структура є ґраткою Браве.
3. Виконайте порівняльний аналіз впливу симетрії і термодинаміки на існування двовимірних систем з дальнім порядком.
4. Опишіть найпростішу модель, яка використовується для аналізу властивостей тонких плівок та охарактеризуйте її переваги і недоліки.
5. Охарактеризуйте специфіку змін рухливості електронів у тонких плівках залежно від їхньої товщини і поясніть її.
6. Опишіть специфіку зміни нормованої на одиницю об'єму повної густини станів вільних електронів у тонких плівках залежно від їхньої енергії та товщини плівки і поясніть її причини.
7. Охарактеризуйте енергетичну діаграму одиничних гетероструктур на прикладі конкретних напівпровідникових гетеропар.
8. Охарактеризуйте процес формування двовимірного електронного газу на гетеропереході та проаналізуйте можливості підвищення рухливості $2D$ електронів у таких структурах.
9. Охарактеризуйте енергетичну діаграму подвійної гетероструктури типу одновимірної потенціальної ями, поясніть причини і наслідки її трансформування під впливом однорідного і модульованого легування гетерошарів.
10. Охарактеризуйте процес формування двовимірного електронного газу в квантовій ямі та проаналізуйте можливості зміни концентрації і рухливості $2D$ електронів у них.
11. Дайте визначення польового транзистора, охарактеризуйте його енергетичну діаграму та її трансформації під впливом потенціалу затвора.
12. Охарактеризуйте процес формування двовимірного електронного газу в інверсійному каналі польового транзистора та проаналізуйте можливості впливу на концентрацію $2D$ електронів у ньому.
13. Зробіть порівняльний аналіз процесів формування двовимірного електронного газу на гетеропереході, в одновимірній потенціальній ямі та в інверсійному каналі польового транзистора.

Глава 8

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ З ДВОВИМІРНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Із усіх фізичних ефектів, які спостерігаються у двовимірних системах, ми розглянемо лише два, найцікавіші і найзнаковіші для таких систем. Перший із них – це квантовий ефект Холла (КЕХ), за умов реалізації якого квантується холлівська провідність двовимірної структури, поміщеної за низьких температур у квантово сильне магнітне поле. Головна увага саме до цього ефекту зумовлена тим, що КЕХ є унікальним фізичним явищем, притаманним винятково $2D$ системам, явищем, яке не спостерігається більше ні в яких системах іншої вимірності. Другий ефект – це квантування провідності двовимірного електронного газу в нульовому магнітному полі за умов зміни поперечних розмірів двовимірного провідного каналу, який $2D$ електрони пролітають балістично, ефект, який також рельєфно ілюструє відмінності у поведінці електронів, що виникають у разі зниження вимірності провідних систем відносно звичайних тривимірних структур.

8.1. КВАНТОВИЙ ЕФЕКТ ХОЛЛА

Для того, щоб повніше і глибше зрозуміти надзвичайно цікаве й унікальне фізичне явище квантового ефекту Холла, пригадаємо спочатку суть, причини і важливі в контексті проблеми, що розглядаються, прояви звичайного ефекту Холла у тривимірних системах.

Ефект Холла належить до групи гальваномагнітних явищ і виникає тоді, коли на провідне середовище одночасно діють електричне і магнітне поля. Якщо зразок, в якому протікає електричний струм з густиною j , помістити в магнітне поле з індукцією B , спрямоване перпендикулярно до напрямку струму, то у ньому в результаті дії сили Лоренца виникає поперечне щодо напрямків струму і магнітного поля електричне поле напруженості E_H , яке називається холлівським полем.

Напруженість холлівського поля, природно, є тим більшою, чим більша густина електричного струму в зразку та індукція магнітного поля, і зв'язана з ними співвідношенням

$$E_H = R_H j B. \quad (8.1)$$

Коефіцієнт пропорційності R_H у співвідношенні (8.1) між електричним полем E_H , що виникає, і густиною струму j та магнітною індукцією B , що задаються, називається коефіцієнтом Холла.

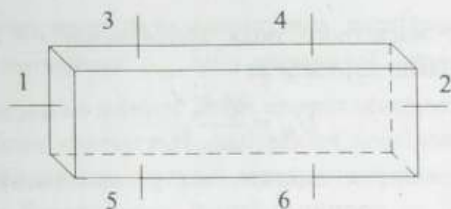


Рис. 2.52. Схема зразка у формі прямокутного паралелепіпеда для холлівських досліджень: 1, 2 – струмові контакти; 3, 5 і 4, 6 – пари контактів для вимірювання холлівської різниці потенціалів; 3, 4 і 5, 6 – пари потенціальних зондів для вимірювання спаду напруги вздовж зразка U_0

Під час експерименту, проте, визначають не напруженість холлівського поля. Зазвичай експериментально вимірюваними величинами є холлівська різниця потенціалів U_H , що виникає між протилежними гранями зразка у напрямку, перпендикулярному до напрямків прикладених зовнішніх електричного і магнітного полів, або холлівська провідність $\sigma_H \equiv \sigma_{xy} = I/U_H$ чи холлівський опір $\rho_H \equiv \rho_{xy} = U_H/I$, де I – сила струму в зразку. Експерименти, як правило, виконують на зразках правильної геометричної форми, здебільшого – прямокутного паралелепіпеда, як це показано на рис. 2.52. У цьому разі холлівська різниця потенціалів U_H зв'язана з напруженістю холлівського поля E_H співвідношенням $U_H = E_H d$, де d – розмір зразка в напрямку E_H .

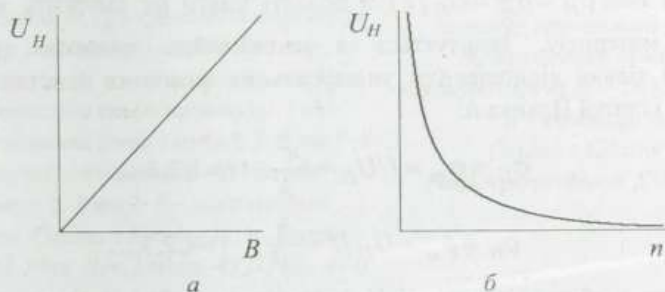


Рис. 2.53. Магнітопольова (а) і концентраційна (б) залежності холлівської напруги для 3D носіїв заряду

Якщо в зразку існує тільки один тип вільних носіїв заряду, наприклад, електрони, то значення коефіцієнта Холла визначається співвідношенням $R_H = r/en$, де e – заряд; n – концентрація електронів; r – холл-фактор. Величина холл-фактора залежить від механізму розсіювання та ступеня виродження вільних носіїв заряду, а також сили магнітного поля. За сильного виродження

носіїв i або сильного магнітного поля холл-фактор $r = 1$. Тоді холлівську різницю потенціалів можна записати як

$$U_H = \frac{dj}{e} \frac{B}{n} \quad (8.2)$$

Останнє співвідношення показує, що у звичайному випадку $3D$ газу вільних носіїв заряду за постійної їхньої концентрації холлівська напруга зростає прямо пропорційно до індукції магнітного поля B (рис. 2.53, *a*), а в постійному магнітному полі – зменшується обернено пропорційно до концентрації носіїв заряду n (рис. 2.53, *б*).

У разі $2D$ носіїв заряду в діапазоні квантово сильних магнітних полів ситуація принципово змінюється. Експериментально вперше це вдалося показати у 1980 р. Клаусу фон Клітцінгу (К. v. Klitzing) у співавторстві з Г. Дордою і М. Пеппером під час досліджень опору структур з двовимірними електронами на кремнієвих польових транзисторах. Досліджуючи поведінку сильно виродженого двовимірного електронного газу в каналі польових транзисторів на кремнії, фон Клітцінг виявив, що залежність холлівської напруги від концентрації вільних $2D$ електронів, яку змінювали, задаючи різні значення потенціалу затвора польового транзистора, за низьких температур у квантово сильних магнітних полях перестає бути монотонною, як для газу вільних $3D$ електронів. На залежності $U_H(n)$ з'являється серія горизонтальних плато, на яких холлівська напруга U_H не залежить від значення аргументу – концентрації $2D$ електронів, а холлівська провідність $\sigma_H \equiv \sigma_{xy} = I/U_H$ (холлівський опір $\rho_H \equiv \rho_{xy} = U_H/I$) в області плато не залежить від жодних параметрів матеріалу, квантується з надзвичайно високою точністю і визначається тільки відношенням універсальних фізичних констант – заряду електрона e і сталої Планка h :

$$\sigma_H \equiv \sigma_{xy} = I/U_H = i \frac{e^2}{h}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (8.3)$$

$$\rho_H \equiv \rho_{xy} = U_H/I = \frac{h}{ie^2}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (8.4)$$

Оскільки в області плато у співвідношеннях (8.3) і (8.4) для холлівської провідності й холлівського опору коефіцієнт i є цілочисловим і набуває низки послідовних значень 1, 2, 3, 4, 5 тощо, цей ефект отримав назву цілочислового квантового ефекту Холла. За відкриття цілочислового КЕХ Клаус фон Клітцінг у 1985 р. був удостоєний Нобелівської премії з фізики.

Піонерські дослідження К. фон Клітцінга і співавторів залежності холлівської напруги U_H і напруги між потенціальними зондами U_o від потенціалу на затворі польового транзистора у постійному магнітному полі $B = 18$ Тл за температури 1,5 К і постійного струму каналу $I = 1$ мкА показані на рис. 2.54.

На рис. 2.55 наведено результати аналогічних досліджень у перерахунку на холлівський ρ_{xy} і звичайний ρ_{xx} опір кремнієвої структури типу польового транзистора від напруги на затворі. Вони наочно показують, що в області плато холлівський опір чітко квантується, набуваючи послідовних значень, кратних відношенню сталої Планка до квадрата заряду електрона.

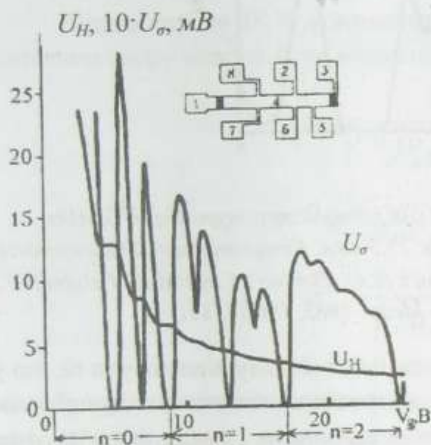


Рис. 2.54. Залежність холлівської напруги U_H і напруги між потенціальними зондами U_σ від напруги на затворі V_B у кремнієвій структурі за $T=1,5$ К у магнітному полі 18 Тл і струму стік-витік 1 мкА; n – квантове число. На вставці показано саму структуру: 1–3 – струмові контакти (стік і витік); 2–6 та 7–8 – холлівські контакти; 4 – 2D канал; 5 – затвор; 6, 7 та 2, 8 – потенціальні контакти. (Згідно з Klitzing K., v., Dorda G., Pepper M. Phys. Rev. Letters, 45 (1980), 494)

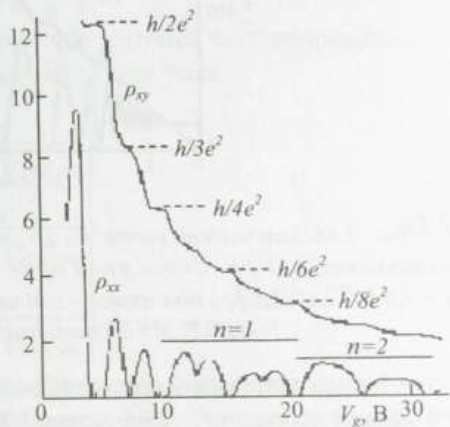


Рис. 2.55. Залежність холлівського опору ρ_{xy} і опору ρ_{xx} від напруги на затворі кремнієвого польового транзистора. Вимірювання виконувались за $B = 18,9$ Тл і $T = 1,5$ К; n – квантове число. (Згідно з Klitzing K., v., Festkörperprobleme XXI, 1981, p. 1)

Аналогічна серія плато виникає і на залежності холлівської напруги U_H (чи холлівської провідності $\sigma_H \equiv \sigma_{xy}$, чи холлівського опору $\rho_H \equiv \rho_{xy}$) двовимірного електронного газу від індукції магнітного поля B , коли останнє накладають перпендикулярно до площини, в якій 2D носії заряду можуть вільно рухатися. На прикладі гетероструктури $GaAs/GaAlAs$ з фіксованою концентрацією 2D електронів, охолодженої до 1,2 К, залежність $U_H(B)$ показана на рис. 2.56.

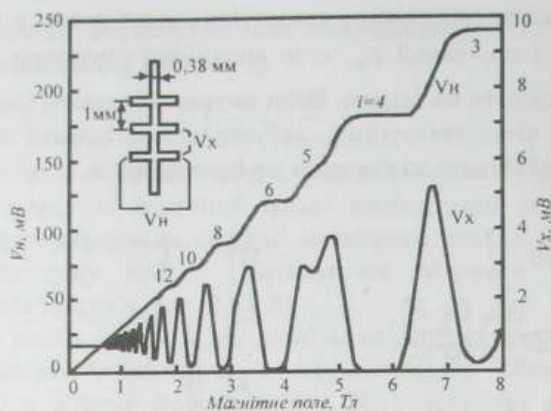


Рис. 2.56. Залежності напруг V_H і V_x від B для гетероструктури GaAs-GaAlAs, охолодженої до 1,2 К. Струм у колі витік–стік 25,5 мкА. Концентрація 2D електронів $n = 5,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Цифри біля плато – їхні номери з (8.4). (Згідно з Cage M.E., Dziuba R.F., Field B.F. IEEE Trans. Instrum. Meas., 1985, IM-34, 301)

Іншою невід’ємною рисою прояву квантового ефекту Холла було те, що у тій області аргументу – концентрації 2D електронів чи магнітної індукції, – де холлівська різниця потенціалів виходить на плато, спад напруги між потенціальними зондами, розташованими вздовж зразка у напрямку прикладання зовнішнього електричного поля, ставав нехтовно малим і прямував до нуля за $T \rightarrow 0 \text{ К}$. Звідси випливає, що, оскільки зразок під’єднаний до джерела струму, струм через нього протікає, а спад напруги між потенціальними зондами при цьому відсутній, то в режимі цілочислового КЕХ зникає опір зразка, тобто система стає недисипативною і переходить у надпровідний або надплинний стан. Математично цей результат означає, що в області плато холлівської напруги діагональні компоненти тензора питомого опору ρ_{xx} і ρ_{yy} перетворюються на нуль, а сам тензор питомого опору ρ набуває вигляду

$$\rho = \begin{bmatrix} 0 & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & 0 \end{bmatrix}. \quad (8.5)$$

Відповідно до вимог симетрії недиагональні компоненти тензора питомого опору повинні бути рівні за значенням і протилежні за знаком, тобто $\rho_{xy} = -\rho_{yx}$.

Запишемо тепер тензор питомої електропровідності (σ_{ik}) . Для цього скористаємося тим, що він є оберненим до тензора питомого опору (ρ_{ik}) , тобто добуток $(\sigma_{ik})(\rho_{ik})$ є одиничним тензором:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (8.6)$$

За правилами множення тензорів зі співвідношення (8.6) маємо:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx}\rho_{xx} + \sigma_{xy}\rho_{yx} &= 1 \\ \sigma_{xx}\rho_{xy} + \sigma_{xy}\rho_{yy} &= 0 \\ \sigma_{yx}\rho_{xx} + \sigma_{yy}\rho_{yx} &= 0 \\ \sigma_{yx}\rho_{xy} + \sigma_{yy}\rho_{yy} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8.7)$$

Відповідно до (8.7) компоненти тензорів питомої електропровідності і питомого опору можуть бути виражені одні через інші так:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}\rho_{yy} - \rho_{xy}\rho_{yx}} \\ \sigma_{yy} &= \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}\rho_{yy} - \rho_{xy}\rho_{yx}} \\ \sigma_{xy} &= \frac{-\rho_{xy}}{\rho_{xx}\rho_{yy} - \rho_{xy}\rho_{yx}} \end{aligned} \right\} \quad (8.8)$$

Зі співвідношень (8.5) і (8.8) випливає “парадоксальний” висновок – якщо діагональні компоненти тензора питомого опору $2D$ системи перетворюються на нуль $\rho_{xx} = \rho_{yy} = 0$, то одночасно перетворюються на нуль також і діагональні компоненти її тензора питомої електропровідності: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$. Цей результат є наслідком двовимірності системи. Кожен може самостійно перекоонатися, що ні для тривимірних, ні для одновимірних систем це не так – для них нульове значення опору означає “нормальну” нескінченно велику провідність.

Водночас необхідно мати на увазі, що перетворення на нуль діагональних компонент тензора провідності σ_{xx} і σ_{yy} не означає перетворення $2D$ провідника у режимі КЕХ на ідеальний діелектрик, оскільки недиагональні компоненти σ_{xy} і σ_{yx} є відмінними від нуля, власне як і те, що перетворення на нуль діагональних компонент тензора питомого опору ρ_{xx} і ρ_{yy} не означає перетворення того самого $2D$ провідника в режимі КЕХ на ідеальний провідник, оскільки відмінними від нуля є і недиагональні компоненти питомого опору ρ_{xy} і ρ_{yx} .

У режимі цілочислового КЕХ з урахуванням співвідношень (8.8) і значень холлівського опору на плато тензор провідності системи $2D$ електронів у поперечному магнітному полі набуває вигляду

$$\sigma = \begin{bmatrix} 0 & -ie^2/h \\ ie^2/h & 0 \end{bmatrix} \quad (8.9)$$

Щоб рухатися далі, постараємося спочатку зрозуміти смисл “парадоксу” $2D$ систем, коли за нульового їхнього опору, тобто нездатності чинити опір

протіканню електричного струму, електропровідність також перетворюється на нуль, а отже, за фізичним її смислом система стає нездатною проводити електричний струм. Для початку запишемо тензор густини електричного струму, скориставшись законом Ома у диференційній формі (для $2D$ системи k і l пробігають значення x і y):

$$j_k = \sum_l \sigma_{kl} E_l. \quad (8.10)$$

Якщо вважати, що діагональні компоненти тензора електропровідності системи, як у випадку (8.9), дорівнюють нулю, то при накладанні на неї зовнішнього електричного поля вздовж осі Ox , коли $E = E(E_x, 0)$, маємо:

$$\left. \begin{aligned} j_x &= 0 \\ j_y &= \sigma_{yx} E_x \end{aligned} \right\}. \quad (8.11)$$

Співвідношення (8.11) математично відображають той очевидний фізичний результат, що за відсутності електропровідності в якомусь напрямку електричний струм у цьому напрямку протікати не може. Але якщо система не є абсолютним діелектриком, то електричне поле спричиняє рух вільних носіїв заряду в ній у напрямку, перпендикулярному до напрямку прикладеного поля, створюючи деяку густину струму відповідно до провідності системи у цьому напрямку σ_{yx} .

Водночас у режимі експериментального спостереження КЕХ в $2D$ зразках струм в електричному колі протікає саме вздовж зразка – від витоку до стоку $2D$ каналу польового транзистора чи $2D$ каналу на гетеропереході (нагадаємо ще раз, що холлівська провідність якраз і визначається як відношення цього струму до холлівської напруги), а не поперек. Ця відмінність поведінки електронів у реальному $2D$ зразку в квантово сильному магнітному полі від ідеальної $2D$ системи з нульовою поздовжньою провідністю є наслідком того, що реальні $2D$ зразки, на яких спостерігається КЕХ, мають обмежені геометричні розміри, а ідеальні $2D$ системи за означенням необмежені у двох напрямках.

Обмеженість розмірів $2D$ зразка спричиняє те, що $2D$ електрони, які існують у ньому, розділяються ніби на дві нееквівалентні групи з різними умовами для руху – електрони в глибині зразка й електрони на його краях. Для того, щоб зрозуміти, до чого це приводить і як співвідноситься зі щойно викладеним, розглянемо траєкторії руху таких $2D$ електронів у квантово сильному поперечному магнітному полі (рис. 2.57).

У глибині зразка електрони рухаються коловими орбітами. Внаслідок цього їхнє середнє зміщення вздовж вектора напруженості прикладеного електричного поля дорівнює нулю і вони не створюють поздовжнього струму, як й у випадку $2D$ систем нескінченних розмірів, поздовжня провідність яких дорівнює нулю.

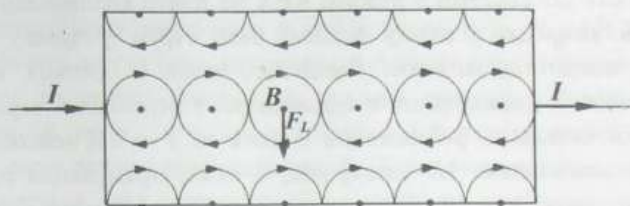


Рис. 2.57. Траєкторії 2D електронів у перпендикулярному магнітному полі в глибині 2D зразка і на його бокових межах

Зовсім іншою є ситуація для електронів, які перебувають поблизу бокових меж зразка. Ці межі перешкоджають формуванню колових орбіт електронів, відбиваючи останні, коли вони по орбіті підходять до межі. В результаті “недобудованості” колових орбіт на краях зразка і багаторазових відбивань від його межі електрони, як видно з рис. 2.57, отримують можливість поступального руху боками зразка у взаємно протилежних напрямках. Як наслідок, вздовж бокових країв зразка виникають провідні канали, що забезпечують протікання струму від стоку до витоку. На відміну від каналу в глибині зразка, який є двовимірним, ці бокові канали є одновимірними, шириною, близькою до діаметра циклотронної орбіти електрона.

Сумарний струм 2D зразка у режимі KEX формується як рівнодія струмів 1D електронів, що течуть одновимірними провідними каналами у взаємно протилежних напрямках. Відмінність від нуля рівнодіяної поздовжнього струму означає, що струми вздовж протилежних бокових меж зразка є різними. Це є другим наслідком скінченності поперечних розмірів зразка. Через цю скінченність на етапі увімкнення сильного магнітного поля і встановлення стаціонарного стану в зразку виникає поперечний струм, який зумовлюється дрейфом центрів циклотронних орбіт носіїв заряду, що виникає у взаємно перпендикулярних електричному і магнітному полях. Цей струм зумовлює накопичення заряду на одній боковій межі зразка і його нестачу на протилежній – власне виникнення ефекту Холла. Стаціонарний стан, зрозуміло, настає тоді, коли вплив холлівського поля точно компенсує вплив сили Лоренца. Як наслідок, у стаціонарному стані на тій боковій межі 2D зразка, куди спрямована сила Лоренца, носіїв заряду більше ніж на протилежній, і, відповідно, спричинюваний ними боковий струм теж більший. Саме вздовж цієї межі, як видно з рис. 2.57, струм тече в тому самому напрямку, що і в колі загалом.

Опір сформованих вздовж боків 2D зразка одновимірних каналів при $T \rightarrow 0$ К прямує до нуля (про причини цього дивись нижче, наприкінці п.8.2), що й пояснює відсутність різниці потенціалів між боковими зондами на зразку в режимі, коли каналами тече струм 1D електронів. Звідси випливає, що

недисипативність $2D$ системи в режимі КЕХ на плато холлівської провідності спричиняється тим, що в цьому режимі весь струм у зразку формується електронами, котрі під впливом магнітного поля і бокових країв зразка трансформувалися з двовимірних в одновимірні і переносять заряд боковими одновимірними каналами, розсіювання в яких за $T \rightarrow 0$ К неможливе. Умова неможливості розсіювання $1D$ електронів, а отже, прямування ρ_{xx} до нуля і відсутності дисипації енергії, буде виконуватися тим краще, чим вузьчими будуть бокові канали, а отже, чим сильнішим буде магнітне поле, прикладене до зразка, і, відповідно, меншим радіус циклотронної орбіти електрона.

У глибині зразка поздовжній струм не протікає внаслідок нульової поздовжньої провідності $2D$ системи у режимі КЕХ в області плато. Поперечний струм також відсутній внаслідок компенсації дії сили Лоренца холлівським полем. Як результат, серцевина зразка також не спричиняє дисипації енергії в зразку в режимі КЕХ в області плато внаслідок відсутності в ній електричного струму.

Необхідно підкреслити, що суть відкриття, яке зробили Клаус фон Клітцинг і його співавтори, полягала зовсім не в тому, що було встановлено, що у $2D$ системі в сильних магнітних полях можуть існувати стани, в яких холлівська провідність не залежить від параметрів матеріалу, а визначається тільки світовими константами e і h . Теоретично така можливість була відомою ще до їхніх експериментів. Справді, добре відомий класичний вираз для холлівської провідності $2D$ електронної системи в магнітному полі має вигляд:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 n_s \omega_c \tau^2}{m(1 + \omega_c^2 \tau^2)} \quad (8.12)$$

Очевидно, що у сильних магнітних полях, коли $\omega_c \tau \gg 1$, холлівська провідність перестає залежати від розсіювання носіїв заряду і набуває значення:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 n_s}{m \omega_c} \quad (8.13)$$

Якщо концентрація двовимірних електронів n_s стає кратною до їхньої густини станів на рівні Ландау $n_L - n_s = i n_L$, тобто $2D$ електрони точно заповнюють цілу кількість i рівнів, то

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} i, \quad (8.14)$$

що і спостерігали у своїх експериментах фон Клітцинг і співавтори. Але насправді вони першими встановили дещо незрівнянно більше. Вони встановили, що значення поперечної холлівської провідності, яке задається співвідношенням (8.14), спостерігається не тільки за деяких фіксованих дискретних значень аргументу (концентрації $2D$ електронів n_s за фіксованого магнітного

поля B чи індукції магнітного поля B за фіксованої концентрації $2D$ електронів n_s), як передбачала теорія (або, якщо врахувати квантове і термічне розширення рівнів Ландау, то замість дискретних значень аргументу будуть деякі вузькі смуги значень B чи n_s), а в дуже широких інтервалах їхньої зміни. Тепер встановлено, що в режимі цілочислового КЕХ за достатньо низьких температур плато залежності σ_{xy} від концентрації двовимірних носіїв заряду чи індукції магнітного поля займають до 97 % всього інтервалу зміни аргументу, залишаючи на частку перехідних областей між плато лише близько 3 % його значень. Цю особливість наочно ілюструють експериментальні дані, одержані для двовимірному електронного газу в гетеропереході на основі сполук $A^{III}B^V$, які показані на рис. 2.58.

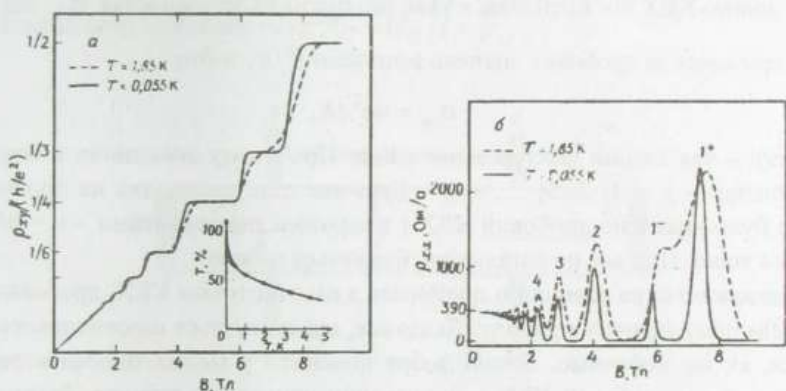


Рис. 2.58. а – залежність холлівського опору ρ_{xy} від магнітного поля B за різних температур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{InP}$. На вставці показано температурну залежність відношення ширини плато $\rho_{xy} = h/4e^2$ до максимально можливої його ширини (відстані по магнітному полю між центрами сусідніх сходинок); б – залежність опору ρ_{xx} від B за різних температур. Через 1^* , 1 , 2 , ... позначено відповідні рівні Ландау. (Згідно з A. Briggs et al. Phys. Rev. B, 27 (1983) 6549)

Наступний факт стосувався точності, з якою виконуються умови квантування холлівської провідності (чи холлівського опору) $2D$ структури. Прецизійні вимірювання показали, що ця точність, тобто збіг експериментальних значень σ_{xy} (ρ_{xy}) з відповідними значеннями ie^2/h (h/ie^2), щонайменше не гірша, ніж 10^{-7} . І це незважаючи на наявність у зразках домішок і дефектів, неідеальності геометрії зразка, його неоднорідностей та неоднорідності магнітного поля тощо. Зазначимо, що згідно з теоретичними співвідношеннями (8.12) – (8.14) така рівність передбачалася як наближена, з точністю до $(1 + \omega_c^{-2}\tau^{-2})^{-1}$.

Потрібно особливо підкреслити, що відкрите квантування холлівської провідності чи опору двовимірних систем в описаних умовах експерименту – це квантування не в мікроскопічному, а у макроскопічному масштабі. З такою високою точністю квантуються саме макроскопічні характеристики, які визначаються як відношення між макроскопічним струмом, що тече через двовимірний канал, і макроскопічною напругою, яка виникає на його бокових сторонах у квантово сильному магнітному полі.

Через два роки після відкриття цілочислового квантового ефекту Холла, у 1982 році Д.Ч. Цуї (D.C. Tsui), Г.Л. Штермер (H.L. Störmer) і А.С. Госсард (A.C. Gossard), досліджуючи високоякісні гетероструктури $GaAs / Al_xGa_{1-x}As$, відкрили так званий дробовий (або аномальний) квантовий ефект Холла. Від цілочислового КЕХ він відрізнявся тим, що плато на залежностях σ_{xy} від n чи

B спостерігалися за дробових значень величини e^2/h , тобто

$$\sigma_{xy} = \nu e^2 / h, \quad (8.15)$$

де $\nu = m/p$ – так званий фактор заповнення. При цьому знаменник є непарним цілим числом – $p = 1, 3, 5, \dots$, а m – будь-яке ціле число, яке не дорівнює p . Пізніше було виявлено дробовий КЕХ і з парними знаменниками – $\nu = 5/2, 5/4, 11/4, 15/4$ тощо. Про все це детальніше йтиметься нижче.

Незважаючи на зовнішню подібність з цілочисловим КЕХ, дробовий КЕХ має зовсім іншу фізичну природу. Якщо все, що стосується цілочислового КЕХ, вдається, як ми побачимо, доволі добре пояснити у межах одноелектронного наближення, то дробовий КЕХ – явище принципово колективне, багатоелектронне. Воно зумовлено тим, що кулонівські сили у двовимірному електронному газі, поміщеному в сильне магнітне поле, перетворюють таку систему на своєрідну квантову рідину, енергія якої має особливості за дробових значень фактора заповнення ν квантових рівнів Ландау.

Цілочисловий і дробовий КЕХ не тільки мають різну фізичну природу. В певному сенсі вони є конкуруючими ефектами, для їхнього спостереження потрібні різні умови. Зокрема, було встановлено, що підвищення рухливості двовимірних носіїв заряду може спричиняти придушення цілочислового і підсилення дробового КЕХ.

8.2. ЦІЛОЧИСЛОВИЙ КВАНТОВИЙ ЕФЕКТ ХОЛЛА

Ознайомившись з відкриттям цілочислового КЕХ, розглянемо детальніше експериментальні умови його спостереження і фізичну природу.

Типово ефект Холла досліджують на зразках у вигляді холлівського містка, схематично показаного на рис. 2.59. У 2D зразку електрони проходять

від витоку S до стоку D через зразок прямокутної форми, створюючи у колі повний струм I . Вимірні контакти, яких може бути різна кількість, розташовують на бокових краях зразка. Величинами, що вимірюються, є струм I , поздовжня різниця потенціалів U_L між контактами A і B чи C і F та поперечна, або холлівська, різниця потенціалів U_H між контактами A і C чи B і F . Можна також виміряти довжину L (відстань між зондами A і B) і ширину W (відстань між зондами A і C), але точність визначення цих величин не може бути достатньо високою. За такої геометрії досліду поздовжній опір визначається як $R_L = U_L/I = \rho_{xx} = \rho(L/W)$. Звернемо увагу, що для двовимірних систем розмірності їхнього опору R і питомого опору ρ , який для таких систем називають опором на квадрат, збігаються. Аналогічно до звичайного опору холлівський опір визначають як $R_H = U_H/I = \rho_{xy}$.

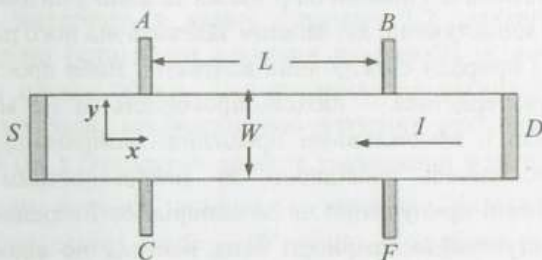


Рис. 2.59. Схема зразка для досліджень холлівського опору системи 2D електронів

На рис. 2.60 подана залежність виміряного оберненого холлівського опору, нормованого на квант опору h/e^2 , від концентрації 2D носіїв заряду, нормованої на кількість квантових станів 2D електронів на рівні Ландау eB/h , у режимі цілочислового КЕХ. У довільних одиницях показано також і поздовжній опір зразка. Як бачимо, на концентраційній залежності $1/R_H$ проявляється низка сходинок, тоді як за звичайних умов мала би спостерігатися лінійна залежність $1/R_H = \sigma_H = en\mu$, показана на рис. 2.60 штриховою лінією. Поблизу центра кожна сходинок майже строго горизонтальна, а розміщення центрів з великою точністю визначаються послідовністю цілих чисел i . Там, де залежність холлівського опору зображається горизонтальною прямою, має вигляд плато, поздовжній опір прямує до нуля. Строго нулю реально в експериментах у режимі КЕХ він не дорівнює ніколи, але стає невимірно малим у сильних магнітних полях і за дуже низьких температур. В області між плато поздовжній опір має скінченне значення.

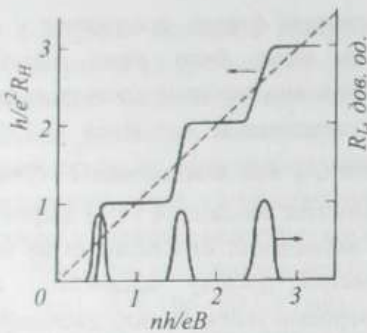


Рис. 2.60. Залежність нормованого оберненого холлівського опору $h/e^2 R_H$ і поздовжнього опору R_L від нормованої концентрації носіїв заряду nh/eV для цілочислового КЕХ

Висока точність експериментальних даних показує, що холлівський опір чи холлівська провідність не мають геометричних поправок. Незвичайність ситуації якраз і полягає у тому, що саме повні провідність чи опір квантуються в режимі КЕХ. Кондактанс і повний опір зразка зв'язані з питомою провідністю і питомим опором множниками, які загалом залежать від його розмірів і форми, а також геометрії і природи електричних контактів. Якби просто квантувалася мікроскопічна характеристика – питома провідність, а не макроскопічна – кондактанс, то були б неможливими прецизійні вимірювання, оскільки для визначення мікроскопічної провідності за макроскопічним кондактансом необхідні були б певні припущення щодо однорідності середовища і точності геометрії зразка, ступінь достовірності яких наперед не відомий і в різних випадках, очевидно, є різним. Водночас квантування зазначених величин пояснюється перетворенням на нуль діагональних елементів тензорів (8.5) і (8.9), звідки випливає, що розміри електродів і відстань між ними не мають значення.

Ширина сходинок холлівського кондактансу у режимі цілочислового КЕХ, природно, залежить від точності вимірювань. Її визначають як відстань між точками на відповідних залежностях, у яких відхилення від постійної величини вперше досягає заданого значення, наприклад, $\delta\rho_{xy}/\rho_{xy} \leq 0,1\%$.

Експериментальні дослідження виявили низку чинників, які сприяють появі плато на залежності холлівської провідності від концентрації вільних двовимірних носіїв заряду й індукції магнітного поля та збільшенню ширини самих плато. Такими чинниками є температура, індукція магнітного поля, сила струму в двовимірному каналі зразка і рухливість $2D$ електронів.

Для спостереження цілочислового КЕХ потрібні дуже низькі температури. Навіть температура кипіння рідкого гелію $4,2\text{ K}$ є часто надто високою для його прояву – він спостерігається за температур близько 2 K і нижче. Експерименти, виконані як на кремнієвих МОН-транзисторах, так і на гетероструктурах $A^{III}B^V$, показали, що ширина холлівських плато з підвищенням температури зменшується,

хоча у законах зміни, одержаних різними дослідниками, є певні розходження – від лінійного до логарифмічного типу $\ln(I/T)$.

Щодо магнітного поля, то ширина плато на залежності холлівської провідності чи опору від його індукції тим більша, чим більша сама індукція. На графіку залежності $\sigma_H = f(B)$ ($\rho_H = f(B)$) це відповідає сходинкам з малими значеннями чисел заповнення підрівнів Ландау i . Сходинки зникають за деяких значень B , нижчих за певну критичну його величину.

Було помічено, що КЕХ можна зруйнувати підвищенням сили струму вище від деякого критичного значення. Зазвичай типовими значеннями струму через двовимірний канал, за якого експериментально спостерігають КЕХ, є струми близько одиниць – десятків мікроампер. Зі зростанням струму ширина плато зменшується і коли струм перевищує деяке критичне, різне для різних зразків значення, ефект зникає.

Незважаючи на те, що в режимі КЕХ холлівська провідність не залежить від параметрів матеріалу, в якому створено $2D$ електрони, для кожного матеріалу виявлено оптимальні значення рухливості останніх, що сприяють найяскравішому прояву ефекту. Для кремнієвих польових МОН транзисторів експерименти показали, що оптимальні значення рухливості, за яких плато цілочислового КЕХ з близькими до нуля значеннями поздовжнього опору ρ_{xx} мають найбільшу ширину, становлять величину близько 10^4 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, для гетероструктур на основі GaAs – 10^5 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Сходинки цілочислового КЕХ стають зовсім вузькими, якщо $\mu > 10^6$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, – такі значення рухливості виявляються потрібними для спостереження дробового КЕХ. Якщо ж рухливість $2D$ носіїв надто мала, плато цілочислового КЕХ знову звужуються.

На факті існування оптимальних значень рухливості для прояву КЕХ варто особливо акцентувати увагу.

Залежність ймовірності прояву цілочислового КЕХ від рухливості двовимірних електронів свідчить про те, що це явище певним чином пов'язане з недосконаlostями $2D$ системи. Справді, рухливість вільних носіїв заряду за інших однакових умов формується процесами їхнього розсіювання, а причиною розсіювання якраз і є існування недосконалостей матриці, в якій носії рухаються. Оскільки КЕХ спостерігається за дуже низьких температур, то очевидно, що основним джерелом цих недосконалостей можуть бути тільки домішки і дефекти кристалічної структури, оскільки інтенсивність теплових коливань атомів, які теж порушують трансляційну симетрію кристалічної ґратки, за таких температур нехтовно мала.

Розсіюючи вільні носії заряду, домішки й інші дефекти спричиняють скінченний час релаксації двовимірних електронів τ . Скінченність часу

релаксації зумовлює розширення дискретних рівнів Ландау $2D$ електронів у смуги, ширина яких приблизно дорівнює енергії невизначеності \hbar/τ , центровані в положенні рівнів Ландау в ідеальній структурі. Отже, під впливом порушень трансляційної симетрії матриці $2D$ каналу домішками і дефектами у квантованій сильним магнітним полем двовимірній системі виникають делокалізовані у деякому вузькому інтервалі енергій $\Delta E = \pm\hbar/\tau$ квантові стани $2D$ електронів. Наявність таких делокалізованих станів принципово необхідна для протікання струму в $2D$ системі, повністю квантованій сильним магнітним полем. Схематично перехід від різких до розширених на величину $\pm\hbar/\tau$ рівнів Ландау внаслідок невизначеності енергії, спричиненої розсіюванням $2D$ електронів, показано на рис. 2.61 (а і б відповідно).

Проте якби домішки і дефекти у $2D$ структурі зумовлювали тільки делокалізацію квантових станів електронів на рівнях Ландау, це не могло б забезпечити появи КЕХ. Виникли б тільки підстави для просторового перенесення електричного заряду делокалізованими станами. Водночас не було би підстав для збереження незмінною кількості тих носіїв, які беруть участь у формуванні електричного струму в $2D$ структурі у разі зміни загальної кількості $2D$ електронів у ній, а відтак і підстав для незмінності холлівського опору і холлівської провідності.

Справді, у разі накладання на $2D$ систему квантово сильного магнітного поля енергетичний спектр $2D$ електронів квантується. Виникають рівні Ландау, на кожному з яких може розміститися строго визначена кількість електронів eB/h . У міру того, як з'являються такі $2D$ електрони й їхня концентрація починає зростати (наприклад, за рахунок збільшення потенціалу на затворі польового транзистора), вони поступово заповнюють стани найнижчого, основного рівня Ландау. Відповідно до цього рівень Фермі, який при 0 K відділяє зайняті квантові електронні стани від незайнятих, поступово переміщується у напрямку до верхнього краю делокалізованого процесами розсіювання основного рівня Ландау.

Після того, як делокалізовані стани основного рівня Ландау повністю заповняться, збільшення сумарної кількості $2D$ електронів хоча би на одиницю повинно було б викликати перехід стрибком рівня Фермі в енергетичні межі наступного делокалізованого рівня Ландау, де є дозволені для електронів стани. Як наслідок, кількість $2D$ електронів, які могли би просторово переносити заряд, неперервно зростала б зі збільшенням їхньої загальної кількості. Відповідно неперервно зростала б і холлівська провідність, пропорційна до цієї кількості електронів, і жодних плато на її залежності від концентрації $2D$ електронів (чи індукції магнітного поля за постійної концентрації $2D$ електронів) не спостерігалось б.

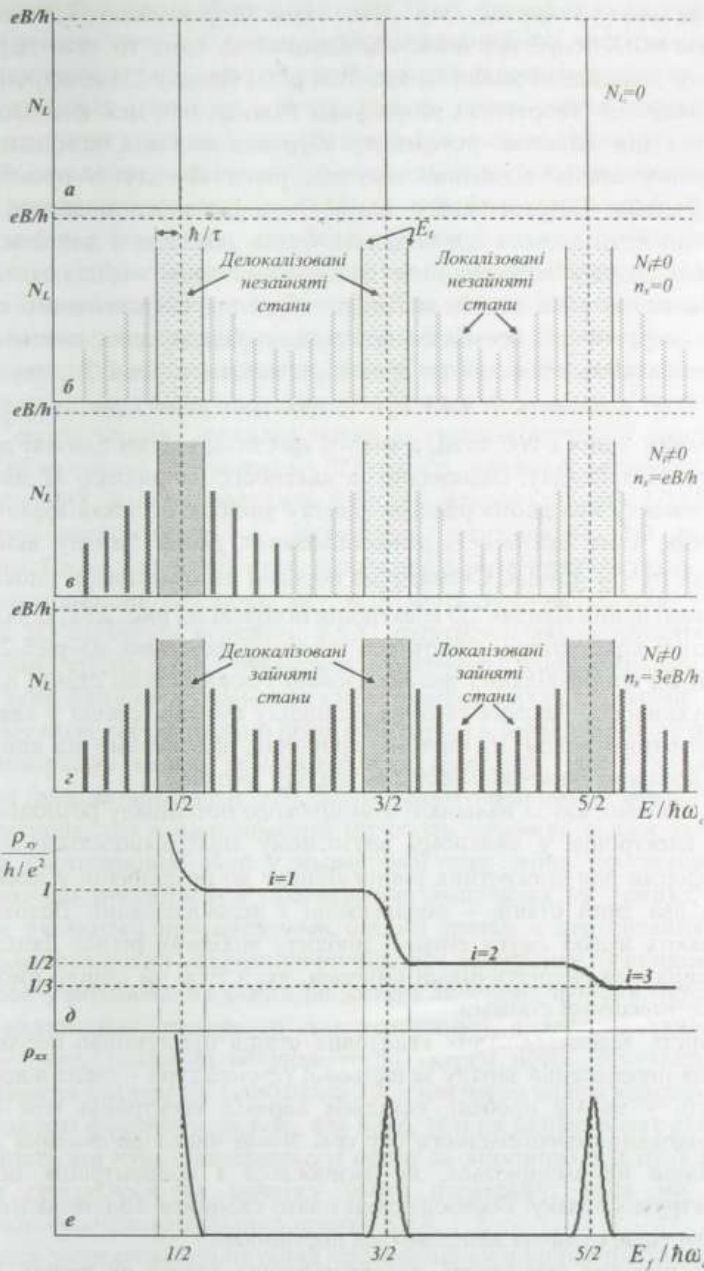


Рис. 2.61. Ілюстрації до виникнення цілочислового КЕХ.
Пояснення у тексті

Зі сказаного випливає, що якщо між дефектністю $2D$ системи і цілочисловим КЕХ існує причинно-наслідковий зв'язок, то така дефектність повинна мати додатковий вплив на квантові рівні Ландау $2D$ електронів, окрім їхньої делокалізації. Теоретичні розрахунки підтвердили цей висновок. З них випливає, що під впливом потенціалу збурення окремої домішки один з делокалізованих станів відщеплюється від рівня Ландау в проміжок між сусідніми рівнями. Енергія такого стану, локалізованого в щілині Ландау, доволі істотно відрізняється від вихідної. Отже, домішки і дефекти, делокалізуючи рівні Ландау розсіюванням носіїв, одночасно зменшують кількість делокалізованих на рівні станів внаслідок збурення енергетичного спектра і формують в енергетичних проміжках між рівнями Ландау локалізовані стани.

Повна кількість станів N на зразок на кожному рівні Ландау в позначеннях рис. 2.59 становить $N = LWn_L$. За наявності однієї домішки на зразок делокалізованим з них є $N-1$ стан, а енергії цих станів дуже близькі до енергії незбуреного рівня Ландау. Відповідно за наявності, наприклад, M домішок на зразок, у проміжку між двома рівнями Ландау виникає M локалізованих станів $2D$ електронів, а на кожному з делокалізованих рівнів Ландау залишається $N_{dl} = LW(eB/h) - M$ станів. Схематично порожні делокалізовані і локалізовані стани у системі рівнів Ландау $2D$ електронів показані на рис. 2.61, б. Їхнє заповнення за різної концентрації електронів показано там само, на рис. 2.61, в і г. Рівні енергії E_b , що розділяють делокалізовані і локалізовані стани, називають порогами рухливості. Реальна картина розподілу густини станів у квантованій сильним магнітним полем $2D$ системі, природно, залежатиме від конкретного потенціалу домішок, їхньої кількості і розподілу зразком.

Отже, бачимо, що за наявності домішкового потенціалу розподіл густини станів $2D$ електронів у сильному магнітному полі змінюється від різкої, δ -подібної форми для дискретних рівнів Ландау до розширеної у деяку смугу. Виникають два типи станів – локалізовані і делокалізовані. Делокалізовані стани займають вузькі смуги енергій поблизу вихідних рівнів Ландау. Вони розділені ширшими енергетичними смугами, які з тією чи іншою ймовірністю зайняті локалізованими станами.

Наявність делокалізованих квантових станів принципово необхідна для забезпечення перенесення заряду за нульової температури – лише вони можуть брати участь у цьому процесі, оскільки перехід електронів між ними не потребує подолання енергетичного бар'єра. Якщо числа заповнення делокалізованих станів не змінюються, не змінюється і концентрація носіїв, які формують струм у зразку. Горизонтальні плато сходинок холлівського опору – якраз ті області, де ці числа залишаються постійними.

Проте питання про участь делокалізованих станів на рівнях Ландау у формуванні струму через $2D$ зразок за незмінної кількості носіїв у делокалізованих станах за умови, що загальна кількість носіїв у структурі змі-

нюється, потребує детальнішого розгляду. Річ у тім, що така ситуація можлива тільки за умови, коли *всі* делокалізовані стани зайняті електронами. А якщо вузька енергетична зона, якою фактично є смуга делокалізованих станів на рівні Ландау, повністю заповнена, то провідність такою зоною дорівнює нулю і струм через зразок текти не може. Це природно – немає більше вільних станів, у які міг би переходити електрон під впливом прискорювального електричного поля, прикладеного до зразка. Тому за повністю заповненої вузької зони направлений рух електронів, потрібний для створення постійного електричного струму, може відбуватися тільки за інерцією, в умовах відсутності електричного поля. Це і пояснює, чому у режимі KEX в області плато спад напруги між потенціальними зондами прямує до нуля, коли $T \rightarrow 0$ К.

З іншого боку, наявність постійного струму через зразок за відсутності різниці потенціалів на зразку можлива тільки за умови відсутності опору. Остання, своєю чергою, можлива тільки за умови відсутності розсіювання носіїв заряду в зразку. Але довжина $2D$ зразків, які використовуються в експериментах з KEX, значно переважає довжину вільного пробігу $2D$ електронів за температур експерименту, і, відповідно, розсіювання $2D$ електронів є очевидним. Ця, на перший погляд, суперечність розв'язується так.

Відповідно до тієї ролі, яку відіграють крайові ефекти у протіканні струму в $2D$ структурі в режимі KEX, електрони, які переносять заряд між струмовими контактами, рухаються фактично одновимірними каналами, ширина яких близька до діаметра циклотронної орбіти електрона в сильному магнітному полі, тобто реально перетворюються з двовимірних на одновимірні. В одновимірному каналі розсіювання на домішках, яке є пружним, дуже ослаблене (див. детальніше п. 9.3). За пружного розсіювання змінюється напрям руху електрона, що в одновимірній структурі можливо тільки за умови його зміни на протилежний. Але у цьому разі така зміна неможлива, оскільки електрони, що рухаються в протилежних напрямках, у режимі KEX у $2D$ структурі рухаються протилежними боками зразка, а перекидання електронів під час розсіювання на макроскопічній відстані неможливе. В принципі, у цьому разі внесок у розсіювання могли би давати акустичні фонони, розсіювання на яких за наднизьких температур стає непружним, а отже, можливе без зміни напрямку руху, тільки за рахунок зміни енергії носія. Звичайно, акустичне розсіювання за температур приблизно 2 К є нехтовно малим внаслідок нехтовно малої кількості фононів у системі, але воно, тим не менше, може робити внесок у відмінність від нуля поздовжнього опору за відмінних від нуля температур, про яку говорилося на початку цього параграфу, коли ми розглядали особливості експериментального прояву KEX.

Тепер звернемося до питання про скінченну ширину плато на залежності холлівської провідності від концентрації двовимірних носіїв чи індукції магнітного поля. Якщо наявність холлівського струму в зразку в режимі KEX забезпечують делокалізовані стани, то скінченні ширини зазначених плато

забезпечують стани локалізовані. У разі підвищення концентрації двовимірних носіїв (чи зменшення магнітного поля, яке спричиняє зменшення густини делокалізованих станів на рівнях Ландау), коли рівень Фермі розміщений у проміжку між відповідними рівнями Ландау, локалізовані стани поступово заповнюються без всяких змін чисел заповнення делокалізованих станів, а отже, без зміни холлівської напруги. Тому для таких концентрацій $2D$ носіїв (чи індукції магнітного поля) холлівський кондактанс залишається постійним, а поздовжній кондактанс (якщо $T \rightarrow 0$ K) перетворюється на нуль.

Коли рівень Фермі внаслідок зміни n чи B потрапляє в наступну смугу делокалізованих станів, починається зміна чисел їхнього заповнення. Струм змінюється, виникає відмінний від нуля поздовжній опір, а на залежності холлівського опору від концентрації носіїв відбувається перехід від одного до іншого плато. Отже, локалізовані стани є якби резервуаром, завдяки якому рівень Фермі у широкому діапазоні концентрацій двовимірних носіїв може міститися між рівнями Ландау за межами смуг делокалізованих станів, що забезпечує сталі значення холлівської провідності й опору. Якщо температура скінченна, то може виникати невелика поздовжня провідність, зумовлена термічними перестрибуваннями між локалізованими станами на рівні Фермі. Схематично характер зміни холлівського і поздовжнього опору в режимі цілочислового КЕХ за послідовної зміни концентрації $2D$ носіїв у межах, за яких вони поступово заповнюють квантові стани від першого до третього рівнів Ландау у фіксованому поперечному магнітному полі, показано на рис. 2.61, *d, e*.

Підсумовуючи аналіз цілочислового КЕХ, можемо констатувати, що вирішальну роль у його існуванні відіграють два принципово важливі чинники:

- наявність в енергетичному спектрі двовимірних електронів енергетичних щілин між рівнями Ландау, які спричиняються квантуванням руху електронів під впливом сильного магнітного поля;
- випадкові флуктуації потенціалу у двовимірному каналі, які створюють локалізовані стани в енергетичних щілинах між рівнями Ландау.

Саме існування енергетичних щілин в енергетичному спектрі двовимірних електронів у сильному магнітному полі є причиною, чому КЕХ спостерігається у двовимірних системах, поміщених у магнітне поле, і не спостерігається за аналогічних умов у тривимірних електронних системах. В останньому випадку для електрона в магнітному полі залишається можливість вільного руху в третьому напрямку, вздовж вектора індукції магнітного поля. Це може додати будь-яку кількість енергії до енергії рівня Ландау $(n + 1/2)\hbar\omega$. Тому в тривимірних системах енергетичні щілини між рівнями Ландау, які виникають для напрямку, перпендикулярного до напрямку індукції магнітного поля, можуть заповнюватися електронами за рахунок квазінеперервного енергетичного спектра, що відповідає їхньому руху вздовж магнітного поля. Внаслідок цього немає підстав для виникнення фіксованої кількості носіїв, які можуть брати участь у перенесенні електричного заряду в магнітному полі за

збільшення їхньої загальної кількості чи зміни індукції прикладеного поля, а відтак і для появи КЕХ.

На закінчення звернемо увагу на оригінальний підхід до трактування цілочислового КЕХ, який запропонував Р. Лафлін. У його підході значення холлівського опору $R_H = h/ie^2 = (h/e)/(ie)$ трактується як відношення кванта магнітного потоку $\Phi_0 = h/e$ до заряду електрона e , помноженого на номер повністю заповненого рівня Ландау i . Це дає змогу описувати взаємодію магнітного поля з системою електронів за допомогою елементарної одиниці, якою є квант магнітного потоку. За такого підходу холлівський опір R_H , який є відношенням Φ_0 до ie , можна розглядати як дуже точну міру заряду частинки, яка переносить цей заряд, якщо подати його як $e = \Phi_0 / (iR_H)$. З цього погляду квантовий ефект Холла дає прецизійний електрометр для вимірювання заряду квазічастки, яка забезпечує протікання електричного струму в двовимірних електронних системах. Для цілочислового КЕХ відношення $\Phi_0 / (iR_H)$ завжди дає величину, що тотожно збігається із зарядом електрона, тобто підтверджує, що саме електрон є тим збудженням, яке переносить електричний заряд у режимі цілочислового КЕХ. У режимі дробового КЕХ це виявляється не так і саме на прикладі дробового ефекту ми зможемо оцінити всю красу і продуктивність підходу Р. Лафліна, коли будемо розглядати пояснення можливих механізмів появи дробового КЕХ.

8.3. МЕТРОЛОГІЧНІ ЗАСТОСУВАННЯ КВАНТОВОГО ЕФЕКТУ ХОЛЛА

Значення холлівської провідності і холлівського опору в режимі цілочислового КЕХ можна подати й інакше, ніж (8.3) і (8.4), а саме:

$$\begin{aligned} \sigma_H &= \frac{2\alpha}{\mu_0 c} i \\ \rho_H &= \frac{\mu_0 c}{2\alpha i} \end{aligned} \quad , \quad i=1,2,3,\dots \quad (8.16)$$

де $\alpha = (\mu_0 c/2)(e^2/\hbar)$ – це стала тонкої структури, яка є безрозмірною мірою взаємодії між речовиною та електромагнітним полем і лежить в основі сучасної квантової електродинаміки. Завдяки цьому найпершим практичним застосуванням цілочислового КЕХ було уточнення саме цієї важливої сталої. Піонерська робота фон Клітцинга і співавторів, де вперше повідомлялося про КЕХ і про яку йшлося вище, так і називалася “Новий метод дуже точного визначення сталої тонкої структури, що ґрунтується на вимірюванні квантованого холлівського опору”. Цей альтернативний спосіб визначення α за допомогою експерименту принципово нового типу збільшує кількість

незалежних вимірів сталої тонкої структури, що повинно дати додаткову інформацію стосовно несуперечливості наших уявлень про фізичну картину світу і може привести до формування нової, точнішої системи фундаментальних констант. Так, міжнародне значення величини α^{-1} , прийняте у 1973 році, становить $\alpha^{-1} = 137,03604 \pm 0,00011$. Використання квантового ефекту Холла приводить до значення 1986 року $\alpha^{-1} = 137,035991 \pm 0,000008$. У межах експериментальної точності результат не залежить ні від матеріалу (*Si*, *GaAs*, *InGaAs*), ні від технологічного методу вирощування структур, ні від рухливості електронів. На рис. 2.62 як приклад, що підтверджує сказане, подано порівняння результатів вимірювань квантового холлівського опору, за яким визначається α , на семи гетероструктурах на основі *GaAs* з різною рухливістю двовимірних носіїв заряду.

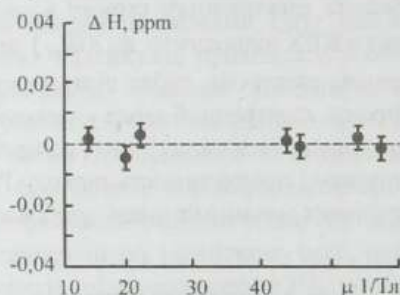


Рис. 2.62. Відмінності у квантованих холлівських опорах семи гетероструктур на основі *GaAs* з різними рухливостями носіїв заряду μ . По осі ординат – відхилення від теоретичного значення (ppm – part per million, мільйонна частина). По осі абсцис – рухливість в 1/Тл (умова сильного поля $\mu V \gg 1$)

Іншим важливим практичним застосуванням цілочислового КЕХ, на можливість якого також одразу вказали фон Клітцинг і співавтори, стало його використання для отримання абсолютного еталона опору, який би залежав лише від фундаментальних констант природи – $\rho_H(i) = \hbar/e^2 i \approx 25812,80/i$ Ом. З одного боку, величина ρ_H , яку визначають на експерименті, лежить у дуже зручному для вимірювання опору діапазоні. З іншого боку, її значення в експериментах з цілочислового КЕХ відтворюється з точністю до восьми значущих цифр. Зважаючи на це, у 1990 р. квант опору h/e^2 , що визначається з експериментів цілочислового КЕХ, був прийнятий як міжнародний еталон опору.

Водночас необхідно зазначити, що використання цілочислового КЕХ як еталона опору пов'язано з певними технічними проблемами. Зокрема, для реалізації квантового режиму в інверсійних шарах кремнію, з якими працював фон Клітцинг, необхідне магнітне поле з індукцією не менше за 15 Тл і температури, які не перевищують 2 К. Необхідність настільки сильного маг-

нітного поля і низької температури, безперечно, обмежує можливість практичної реалізації еталона опору. На щастя, виявилось, що оскільки квантування холлівського опору є загальною властивістю двовимірних носіїв, умову реалізації такого еталону можна ослабити до доступніших значень магнітних полів $B < 10$ Тл і температур $T \sim 4,2$ К, використовуючи двовимірні електрони гетероструктур $GaAs / Al_xGa_{1-x}As$, ефективна маса яких приблизно втричі менша, ніж ефективна маса електронів в інверсійному шарі кремнію. Досягти вказаних значень індукції магнітного поля і температури є порівняно нескладним завданням і тому не є принциповою перешкодою для реалізації практичного використання цілочислового КЕХ для створення первинного еталону опору.

Ще зручнішими для цієї мети, очевидно, можуть бути багат шарові структури $GaAs / Al_xGa_{1-x}As$, або надгратки, що містять m ідентичних, паралельно з'єднаних двовимірних електронних шарів. Квантований холлівський опір буде мати вигляд $\rho_H = h/e^2im$ і значення еталонного опору можна змінювати, змінюючи кількість шарів $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$. Варто зазначити, що, якщо використовувати вузькощілинні напівпровідники, то квантового режиму можна досягти за ще менших значень магнітного поля. Нині достовірно доведено наявність 2D електронів у структурах метал-оксид-напівпровідник або в надгратках з гетеропереходів на основі $InSb$, $InAs$, $PbTe$, $CdHgTe$ тощо. Наприклад, для створення квантового резистора у разі використання двовимірного електронного газу в $InSb$ знадобиться магнітне поле в околі всього 1 Тл.

8.4. ДРОБОВИЙ КВАНТОВИЙ ЕФЕКТ ХОЛЛА

Як зазначив у своїй Нобелівській лекції один з авторів відкриття дробового КЕХ Г. Штермер, "дробовий квантовий ефект Холла є надзвичайно протиприродним фізичним явищем. Він означає, що багато електронів, діючи спільно, можуть створювати нову квазічастинку, заряд якої менший, ніж заряд окремого електрона. І ці заряди не просто менші за заряд електронів, що формують систему, вони точно дорівнюють $1/3$, $1/5$, $1/7$ тощо заряду електрона залежно від умов їх утворення. При цьому ми точно знаємо, що жоден з електронів системи не розпадається на складові частини".

Дробовий КЕХ, як зазначалося, був відкритий Д. Цуї, Г. Штермером і А. Госсардом під час дослідження досконалих модульовано-легованих гетероструктур $GaAs / Al_xGa_{1-x}As$. Їм вдалося встановити, що якщо високоякісний зразок з двовимірними носіями заряду, який у нульовому магнітному полі володіє високою рухливістю останніх, помістити за дуже низьких температур у дуже сильне магнітне поле, то на польовій залежності холлівського опору з'являється плато, а поздовжнього опору – глибокий мінімум за дробового значення фактора заповнення ν нижнього рівня Ландау. Ці результати, отрима-

ні на зразку з концентрацією двовимірних електронів $n = 1,23 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ і їхньою рухливістю $9 \cdot 10^4 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$, показані на рис. 2.63.

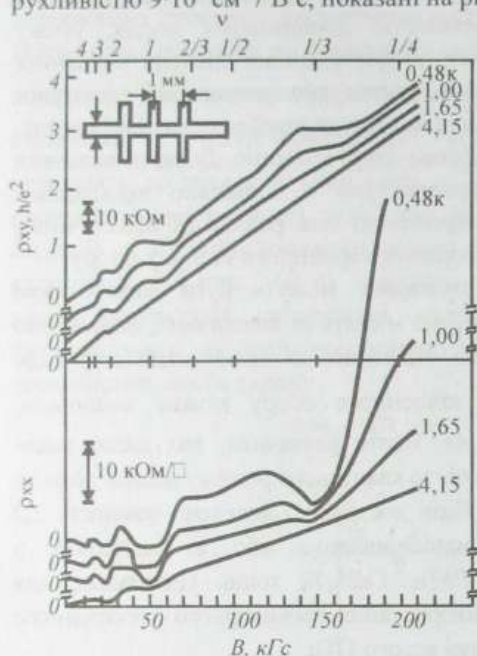


Рис. 2.63. Дробовий КЕХ за ступеня заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 1/3$ у тому вигляді, як його відкрили Д. Цуй, Г. Штермер і А. Госсард. (Згідно з Tsui D.C., Störmer H.L., Gossard A.C., Phys. Rev. Letters, 1982, 48, 1559)

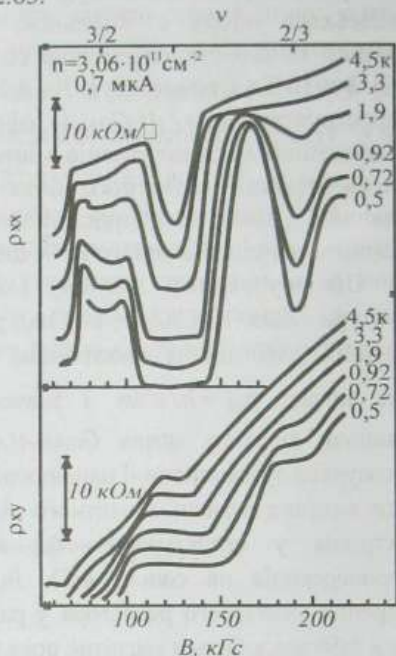


Рис. 2.64. Дробовий КЕХ за фактора заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 2/3$. (Згідно з Störmer H.L. et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 126)

З даних, наведених на рис. 2.63, добре видно плато на залежності $\rho_{xy} = f(B)$ в області дуже сильних магнітних полів, близько 15 Тл. Це плато є особливим відносно всіх інших, які спостерігалися раніше. По-перше, холлівський опір на ньому є набагато більшим за максимально можливе значення $R_H = h / e^2 \approx 25,8 \text{ кОм}$ для цілочислового КЕХ, яке відповідає повному заповненню нижнього рівня Ландау $i = 1$. По-друге і найважливіше – числове значення холлівського опору на виявленому плато перевищує відповідне його значення для $i = 1$ в ціле число разів – рівно втричі. Отже, перше дробове значення ν фактора заповнення нижнього рівня Ландау, яке вдалося зафіксувати експериментально під час дослідження КЕХ, дорівнювало $1/3$. Наступним був виявлений дробовий КЕХ, що відповідав фактору заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 2/3$ (рис. 2.64). Подальші дослідження виявили, що насправді такий ефект може спостерігатися для дуже широкого спектра значень параметра ν .

Цілочисловий КЕХ, який є проявом повного заповнення рівнів Ландау одиничними електронами, кожен з яких несе електричний заряд $-e$, не міг бути причетним до появи виявленого додаткового плато холлівського опору, оскільки за наявної у зразку концентрації двовимірних електронів у магнітних полях, сильніших за 5 Тл, ці електрони заповнювали нижній рівень Ландау вже тільки частково. Якщо дотримуватись згадуваної вище концепції КЕХ, запропонованої Р. Лафліном, і прийняти, що холлівський опір може слугувати мірою заряду частинки, яка переносить збудження у двовимірній системі в умовах сильного магнітного поля, то плато, утричі вище ніж найвище плато цілочислового КЕХ, означає виникнення в такій системі заряду $q = \phi_0 / (3h/e^2) = e/3$. Так виникла загадка дробового заряду в режимі дробового квантового ефекту Холла. Перш ніж розглянути можливі шляхи її розгадування, узагальнимо найважливіші експериментальні результати щодо умов і результатів прояву дробового КЕХ.

З експерименту було встановлено, що для спостереження дробового КЕХ необхідне виконання цілої низки умов, які стосуються якості зразка, величини магнітного поля і температури.

Щодо величини індукції магнітного поля, для прояву дробового, як і цілочислового, КЕХ необхідно, щоби магнітне поле забезпечувало існування квантового режиму в системі 2D електронів. У поняттях часу релаксації τ_0 умова квантування, як ми вже відзначали, має вигляд $\omega_c \tau_0 \gg 1$. Вона і визначає діапазон магнітних полів, у яких може спостерігатися дробовий КЕХ.

Вимога до температури, за якої виникає дробовий КЕХ, може бути сформульована у той спосіб, що енергія теплового розмиття не повинна перевищувати деякої характеристичної величини Δ , яка має смисл енергетичної щільності, що відділяє у квантово сильному магнітному полі основний стан системи двовимірних електронів від збуджень, які переносять струм:

$$\Delta \geq k_0 T. \quad (8.17)$$

Наявність такої щільності є одним з основних припущень теорії дробового КЕХ. Про її природу ми ще поговоримо, а зараз зазначимо, що для наявних напівпровідникових матеріалів і доступних магнітних полів величина Δ виявляється достатньо малою. Тому для спостереження дробового КЕХ необхідні дуже низькі температури. В *GaAs*, наприклад, ефект типу 1/3 появляється, починаючи з температур порядку 1 К і нижче за магнітних полів близько 15 Тл.

Важливу роль у формуванні режиму дробового КЕХ відіграють чинники взаємодії між двовимірними електронами й ефекти безладу в 2D системі. Щоб спостерігався дробовий КЕХ, взаємодія між двовимірними електронами повинна превалювати над останніми. Кількісно цей критерій може бути

записаний у вигляді співвідношення, яке вимагає, щоб енергетична щільність Δ була більшою за середнє значення флуктуації потенціалу $\langle (\Delta V)^2 \rangle^{1/2}$, зумовленого безладом

$$\Delta \geq \langle (\Delta V)^2 \rangle^{1/2} \equiv \hbar / \tau_0, \quad (8.18)$$

де \hbar / τ_0 фігурує як груба оцінка флуктуацій потенціалу безладу, одержана з принципу невизначеності Гейзенберга. Умова (8.18) фактично формулює вимогу до якості зразка, яка для дробового КЕХ є надзвичайно строгою. Хоча дотепер дробовий КЕХ спостерігався в різних матеріалах і структурах – у гетероструктурах і надгратках $GaAs/AlGaAs$, надгратках $InGaAs/InP$, у кремнієвих МДП-транзисторах, – найлегше цю умову задовольнити, поза сумнівом, у гетероструктурах $GaAs/AlGaAs$, у яких електронні рухливості переважають $2 \cdot 10^6$ $cm^2/V \cdot s$ за низької концентрації двовимірних електронів близько $2 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} . З експериментів випливає, що для спостереження дробового КЕХ нижня межа якості зразків $GaAs/AlGaAs$ n -типу з концентрацією $1,5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} відповідає рухливості приблизно 10^5 $cm^2/V \cdot s$. Порівнюючи, бачимо, що реальні структури $GaAs/AlGaAs$ можуть забезпечувати рухливість електронів, щонайменше на порядок вищу від мінімально необхідної. Крім того, оскільки для КЕХ, як випливає з наведених вище співвідношень, істотнішим параметром є час релаксації τ_0 , а не рухливість μ , яка містить додатковий множник $1/m$, дробовий КЕХ може спостерігатися і в матеріалах p -типу, для яких, внаслідок відмінностей в ефективних масах електронів і дірок, рухливість може бути приблизно у п'ять разів меншою, ніж для матеріалів n -типу.

Основні експериментальні результати щодо прояву дробового КЕХ можна підсумувати так:

1. Дробовий КЕХ спостерігається для низки кратних значень $\nu = p/q$, де p і q – цілі числа, причому q непарне. Спостерігалися такі дробові значення ν : $1/3, 2/3, 4/3, 5/3, 7/3, 8/3, 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 7/5, 8/5, 2/7, 3/7, 4/7, 10/7, 11/7, 4/9, 5/9, 13/9$ тощо, деякі з них тільки для ρ_{xx} . Один з найкращих на сьогодні експериментальних графіків дробового КЕХ, отриманий на модульовано-легованій гетероструктурі $GaAs/AlGaAs$ з рухливістю $2D$ електронів у декілька мільйонів $cm^2/V \cdot s$, показаний на рис. 2.65.

2. Виявлено дробовий КЕХ також і з парними знаменниками чисел заповнення – $\nu = 5/2, 5/4, 11/4, 15/4$.

3. Дробове квантування відбувається з високою точністю. Точність в околі центра холлівського плато на залежності холлівського опору від індукції магнітного поля для $\nu = 1/3$ і $2/3$ відповідає $3 \cdot 10^{-5}$, а при $\nu = 2/5$ – $2,3 \cdot 10^{-4}$.

4. Вольт-амперні характеристики $I = f(V)$ при $\nu = 1/3$ і $2/3$ лінійні до дуже малих напруг – близько 1 мкВ, що відповідають середньому електричному полю у зразку на рівні 10^5 В/см. Аж до таких малих значень напруг

експеримент не виявляє жодних ознак нелінійності чи пінінгу (захоплення) струмонесучих станів.

5. Температурні зміни дробового КЕХ (залежності $\rho_{xx} = f(T)$), що відповідають $\nu = 1/3, 2/3, 4/3$ і $5/3$, виявляють у деяких температурних інтервалах активаційні ділянки. Це є істотним аргументом на користь висновку про наявність енергетичної щілини у спектрі збуджень двовимірних електронів у режимі дробового КЕХ. Для експериментів за інших значень ν ситуація складніша, але і вона узгоджується з припущенням про існування щілини.

6. Детальне вивчення впливу збільшення безладу на енергетичну щілину для $\nu = 2/3$ вказує на можливість швидкого зменшення щілини з його зростанням і наводить на думку про існування порогового значення безладу, вище від якого ефект зникає.

Тепер зупинимося на можливих поясненнях природи дробового КЕХ.

Аналізуючи цілочисловий КЕХ, ми бачили, що для точного квантування холлівського опору обов'язковим чинником є передовсім наявність щілини в енергетичному спектрі двовимірних електронів у сильному магнітному полі. Є всі підстави вважати, що існування такої щілини є обов'язковим і для виникнення дробового КЕХ.

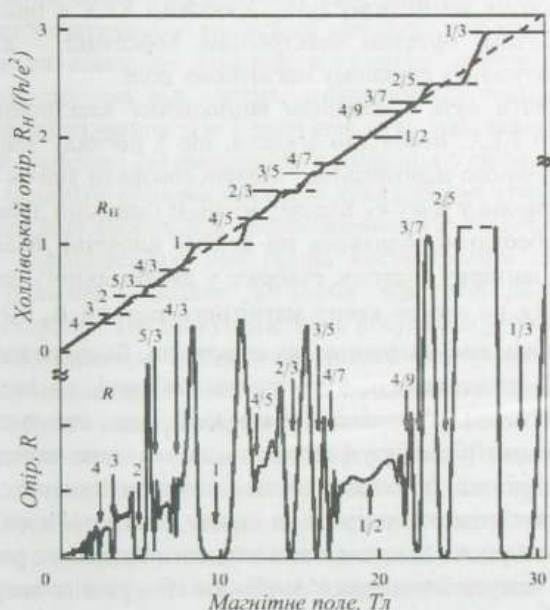


Рис. 2.65. Дробовий КЕХ у модульовано-легованій гетероструктурі GaAs / AlGaAs з надвисокою рухливістю 2D електронів. Штриховою діагональною лінією показано класичний холлівський опір. (Згідно з Штермер Г., УФН, 170 (2000) 304)

Наявність енергетичної щілини в спектрі квазічастинок завжди є результатом взаємодії. Енергетичний спектр вільного електрона, електрона, який ні з чим не взаємодіє, неперервний. Коли вільний електрон починає взаємодіяти з періодичним потенціальним полем кристала, в його енергетичному спектрі з'являються щілини – смуги заборонених енергій в зонному енергетичному спектрі електрона в кристалі. Коли на вільний електрон в кристалі накладають квантово сильне магнітне поле, в його енергетичному спектрі у зоні провідності з'являються нові щілини – щілини між квантовими рівнями Ландау. Ці щілини, спричинені взаємодією електронів з сильним магнітним полем, у разі $2D$ електронів ведуть до цілочислового КЕХ. Нові щілини в енергетичному спектрі електронів, які би вели до дробового КЕХ у дуже сильних магнітних полях, коли $2D$ електронів не вистачає, щоб заповнити квантові стани на першому рівні Ландау, повинні виникати в межах енергій цього делокалізованого рівня. Відповідно вони повинні мати іншу природу, ніж взаємодія електрона з сильним магнітним полем. Заслуга Роберта Лафліна полягає в тому, що він першим показав, що взаємодією, яка веде до появи щілини в енергетичному спектрі електронів у режимі дробового КЕХ, є міжелектронна взаємодія. Це означає, що на відміну від цілочислового КЕХ, який має одноелектронну природу і добре пояснюється поведінкою окремого електрона в сильному магнітному полі, дробовий КЕХ є принципово багаточастинковим ефектом, ефектом електронних кореляцій – взаємоузгодженої поведінки $2D$ електронів у сильному магнітному полі.

Щоб зрозуміти суть і механізм виникнення електронних кореляцій в режимі дробового КЕХ, необхідно згадати, що з погляду квантової механіки електрони є принципово нерозрізними. Можна говорити тільки про ймовірність перебування електрона у тому чи іншому місці. В ідеальній двовимірній системі ця ймовірність абсолютно однакова по всій її площині. Магнітне поле, що пронизує таку двовимірну систему, створює у двовимірному електронному газі вихори, по одному на кожен квант магнітного потоку $\Phi_0 = h/e$. Вихори так само однорідно розмазані площиною, як електрони. Якщо розподіли площиною цих вихорів і $2D$ електронів ніяк не взаємопов'язані, то вихори розганяють електрони, статистично розподілені у площині, так, що густина електронів прямує до нуля в центрі вихору і виходить на значення середньої зовнішньої густини на його границі. У такому смислі електрон і вихор є ніби об'єктами протилежного типу: електрон є згустком заряду, а вихор – його відсутністю. Це створює сприятливі умови для узгодження їхнього взаємного розташування, яке може виявитися енергетично дуже вигідним. Виграш в енергії отримують, наприклад, у разі розміщення вихору безпосередньо на електроні. Центрований на осі вихору електрон не виноситься ним назовні, тоді як будь-який інший заряд, який центрований на осі іншого вихору, витісняється з цього й утримується ним на дистанції. У такий спосіб зменшується взаємне відштовхування

електронів, що перебувають у центрі вихору, і на його периферії, а отже, зменшується енергія системи $2D$ електронів загалом. Сказане є справедливим для будь-якого електрона, який одночасно є і центром одного вихору, і частиною сукупності електронів, які центруються на інших вихорах, що оточують вибраний. Таке “роздвоєння” кожного електрона у квантово сильному магнітному полі приводить до виникнення кореляцій у поведінці $2D$ електронів як сукупності частинок, які забезпечують мінімізацію енергії електростатичного кулонівського відштовхування між ними.

Але, крім кулонівського відштовхування, є ще один важливий чинник, який впливає на взаємне розташування електронів і вихорів у площині каналу $2D$ електронів. Це принцип Паулі. За повного заповнення нижнього рівня Ландау, коли кількість двовимірних електронів строго дорівнює кількості квантів магнітного потоку, взаємне розташування електронів і вихорів повністю визначається принципом Паулі – один електрон оточений одним вихором. Коли індукція магнітного поля зростає, кількість вихорів починає переважати кількість двовимірних електронів, у системі $2D$ електронів виникають нові можливості для взаємного розташування електронів і вихорів. Як і раніше за розміщення по одному вихору на кожному електроні принцип Паулі виконується, але залишаються невикористані вихори. У разі розміщення цих зайвих вихорів більш ніж по одному на кожному електроні могла би значно зменшитися енергія електростатичної кулонівської взаємодії між електронами. Більша кількість вихорів на електроні утворює потужніше закручування і відтісняє сусідні електрони ще далі від центра, зменшуючи у такий спосіб енергію кулонівського відштовхування. Це і визначає суть механізму електрон-електронних кореляцій в системі $2D$ електронів, поміщених у сильне магнітне поле.

Описаний механізм виникнення багатеелектронних квантових станів, які сильно корелюють між собою, був запропонований Р. Лафліном, а самі стани отримали назву лафлінівських, або станів нестискуваної квантової рідини. Такий стан є рідиною, оскільки в ньому відсутній дальній порядок у розташуванні електронів. Нестискуваність же розуміють у тому смислі, що для зміни густини або фактора заповнення такого стану необхідно затратити енергію масштабу відповідної щільності, яка відділяє основний стан квантової рідини від неперервного спектра квазічастинкових збуджень.

Збудження “електрон + квант магнітного потоку” можна розглядати як новий фізичний об’єкт. Він отримав назву композитної частинки. Під час руху такої композитної частинки через двовимірну електронну рідину квант магнітного потоку діє як щит, що захищає електрон, на який посаджено вихор, від дії інших електронів. Отже, багаточастинкова задача міжелектронної взаємодії у системі двовимірних електронів у магнітному полі зводиться до одночастинкової задачі композитних часток за ефективною відсутності магнітного поля – магнітне поле стало невід’ємною складовою нових збуджень, увійшовши до них у результаті захоплення електронами квантів магнітного потоку.

Захоплений $2D$ електроном квант магнітного потоку змінює природу частинки – він перетворює ферміон (електрон) на бозон (композитну частинку). Наступний квант магнітного потоку, захоплений композитною частинкою, знову змінює її природу – тепер з бозона (електрон + квант магнітного потоку) на ферміон (електрон + два кванти магнітного потоку). В результаті композитні частинки можуть бути як ферміонами, так і бозонами, залежно від кількості захоплених двовимірним електроном квантів магнітного потоку. Електрон плюс непарна кількість квантів магнітного потоку стає композитним бозоном, а електрон плюс парна кількість квантів магнітного потоку – ферміоном. Ця так звана трансмутація статистики частинок, що виникає внаслідок захоплення квантів магнітного потоку, у визначальний спосіб зв'язана з двовимірністю системи і відображає глибинний зв'язок між простором і статистикою частинок.

Дробове значення фактора заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 1/3$ означає, що кількість квантів потоку магнітного поля на одиницю площі втричі більша, ніж кількість електронів у двовимірній системі. Тому в двовимірній електронній рідині міститься у три рази більше вихорів, ніж носіїв. Для мінімізації електрон-електронного відштовхування кожен електрон бере на себе три вихори, що утримує інші електрони на оптимальній відстані. Це еквівалентно захопленню трьох квантів потоку магнітного поля кожним електроном і формування, у такий спосіб, композитних бозонів, які перебувають в умовах ефективної відсутності магнітного поля. Специфікою бозонів є те, що у разі прямування температури до абсолютного нуля всі вони намагаються розміститися на найнижчому із можливих енергетичному рівні. Внаслідок цього за дуже низьких температур сформовані композитні бозони зазнають бозе-конденсації. Визначальною рисою бозе-конденсату як квантової статистичної системи є те, що його основний стан відділяється від збудженого стану бозонів енергетичною щільною. Це і є шукана щільна, яка необхідна для виникнення квантування холлівського опору і для перетворення на нуль звичайного опору за дробового ступеня заповнення рівня Ландау. Саме ж утворення плато в дробовому КЕХ відбувається, як і у разі цілочислового КЕХ, внаслідок флуктуацій потенціалу $2D$ системи і появи під їхнім впливом локалізованих станів збуджень, що переносять електричний заряд, у щільні їхнього енергетичного спектра. Тільки тепер, у разі дробового КЕХ, ці носії заряду – це не електрони, а композитні частинки.

На кожен вихор у квантовому стані з $\nu = 1/3$ припадає рівно $1/3$ від заряду електрона. Такі вихори, вільно переміщаючись двовимірною площиною, переносять електричний заряд. Вони і є тими збудженнями з дробовим зарядом $e/3$, які виникають у режимі дробового КЕХ за фактора заповнення нижнього рівня Ландау $\nu = 1/3$.

Дробовий КЕХ, якщо $\nu = 1/5, 1/7$ тощо, з квазічастинками, що мають заряд $e/5, e/7$ і т. д., пояснюється так само, як дробовий КЕХ при $\nu = 1/3$, тобто захопленням 5, 7... квантів магнітного потоку на електрон. Аналогічно, хоча і

дещо складніше, пояснюється існування й інших дробових факторів заповнення рівнів Ландау з непарним знаменником q .

Цікаво з цього погляду подивитися на цілочисловий КЕХ. Повне заповнення квантового рівня Ландау означає, що кожен $2D$ електрон захоплює рівно один квант магнітного потоку, формуючи композитні бозони. Ці бозони перебувають в умовах ефективної відсутності магнітного поля, "ліквідованого" введенням квантів магнітного потоку до складу композитних частинок. Отже, мовою композитних частинок, у режимі цілочислового КЕХ зникають рівні Ландау і щілини між ними. Зате для кожного цілочислового значення фактора заповнення i з'являється щілина, яка відділяє основний стан бозе-конденсату від збуджених станів, а, відповідно, зберігаються умови для квантування холлівського опору в системі, електричні збудження в якій переносяться тепер уже квазічастинками "електрон + один квант магнітного потоку". Це вже корельована багаточастинкова система, в якій для зміни стану одного з її елементів потрібно затратити енергію, яка приблизно дорівнює енергетичній щілині. Внаслідок цього стає неможливим розсіювання окремих композитних частинок, а, відповідно, за низьких температур така система повинна переходити у недисипативний стан, що і пояснює прямування до нуля позовжнього опору $2D$ зразка у квантово сильному магнітному полі за температур, близьких до абсолютного нуля, за повного заповнення рівнів Ландау $2D$ електронами.

Стани з дробовими значеннями фактора заповнення рівнів Ландау з парним знаменником істотно відрізняються від таких з непарним знаменником. Парний знаменник означає, що електрон захопив парну кількість квантів магнітного потоку, а таке збудження – композитний ферміон. Ферміони не конденсуються у нижній енергетичний стан, а поступово заповнюють стани від найнижчого до найвищого, доки всі не розмістяться на них. Відсутність конденсації та енергетичної щілини перешкоджає появі квантованого холлівського опору в станах з парним знаменником, що добре видно, наприклад, для стану $\nu = 1/2$ з результатів, наведених на рис. 2.65. Та попри те, як зазначалося, вдалося надійно зафіксувати дробовий КЕХ також і з парними знаменниками чисел заповнення, особливо $\nu = 5/2$.

Питання про походження стану з $\nu = 5/2$, як й інших парних знаменників, до кінця не з'ясоване. Правило непарних знаменників, як ми бачили, є наслідком принципу Паулі і зв'язано з антисиметричністю багатоелектронної хвильової функції, що описує основний стан квантової рідини, який у теорії Лафліна конструюється з електронів з однаковою проекцією спіну. Але виявилось, що основний стан може бути сконструйований і з електронів з протилежними орієнтаціями спіну. Крім того, виявилось також, що процеси надщілинних збуджень композитних частинок можуть відбуватися з перевертанням спіну. В таких випадках, коли з'являються додаткові ступені свободи за спіном, у режимі дробового КЕХ можуть з'являтися дробові ступені заповнення з парним знаменником.

Отже, можемо підсумувати, що існування дробового КЕХ зобов'язане електрон-електронній взаємодії, яка за певних дробових ступенів заповнення рівнів Ландау ν приводить до виникнення особливого багаточастинкового основного стану $2D$ електронів з дробовим зарядом квантових збуджень, так званих композитних частинок. Багаточастинковий основний стан системи, в якій спостерігається ідеальний дробовий КЕХ, веде себе як нестискувана квантова рідина, відстань між сусідніми електронами в якій набуває цілком конкретних значень. Основний стан композитних частинок, які несуть дробовий електричний заряд, відділений від збуджених станів енергетичною щільною. Наявність цієї щільної сукупності з існуванням у ній локалізованих станів і спричиняє появу плато холлівського опору з дробовими факторами заповнення рівнів Ландау у високоякісних $2D$ системах за наднизьких температур у квантово сильних магнітних полях.

На закінчення зазначимо, що за піонерські роботи в експериментальних і теоретичних дослідженнях дробового квантового ефекту Холла їхнім авторам Г.Л. Штермеру (Horst L. Störmer), Д.Ч. Цуї (Daniel C. Tsui) і Р.Б. Лафліну (Robert B. Laughlin) у 1998 р. було присуджено Нобелівську премію з фізики з формулюванням: “За відкриття нового виду квантової рідини з дробово зарядженими збудженнями”.

8.5. БАЛІСТИЧНІ $2D$ -КОНТАКТИ І КВАНТУВАННЯ ЇХНЬОЇ ПРОВІДНОСТІ

Ще одна специфічна особливість $2D$ систем проявляється у квантуванні їхньої макроскопічної провідності, якщо ці системи формують так званий балістичний контакт, або, як його ще називають, – точковий контакт Шарвіна, який першим теоретично запропонував таку конструкцію для дослідження поверхні Фермі провідників. *Балістичним контактом* називають структуру, що складається з двох масивних провідників, з'єднаних перемичкою, довжина якої L менша за довжину вільного пробігу електрона l_e . Схематично балістичний контакт показано на рис. 2.66.

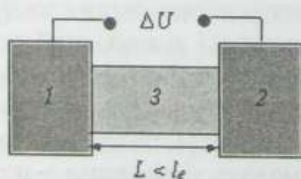


Рис. 2.66. Балістичний контакт: 1, 2 – масивні провідники; 3 – коротка перемичка довжини L , меншої за довжину вільного пробігу електрона l_e

Якщо між масивними провідниками 1 і 2 конструкції, показаної на рис. 2.66, створити різницю потенціалів ΔU , то електрон пролітатиме

перемичку від одного провідника до другого, не розсіюючись. У такому його русі є певна аналогія з рухом снаряду, випущеного з гармати, через що він отримав назву балістичного. Строго кажучи, з погляду механіки означений рух електрона не є балістичним в істинному смислі цього поняття, оскільки він відбувається не за інерцією, а під впливом постійнодіючої сили з боку прикладеного до контакту електричного поля, яке прискорює електрон. Але попри те термін “балістичний” став уже загальноновживаним як для означення руху електрона у точковому контакті, так і для означення самого контакту.

Використовуючи сучасні технології, балістичний контакт без особливих проблем може бути створений у 2D системах, наприклад, на гетероструктурах *GaAs – AlGaAs* завдяки високій рухливості 2D електронів, яка забезпечує великі значення довжини їхнього вільного пробігу, а відтак спрощує завдання виготовлення балістично короткої перемички.

Опір R двовимірного провідника завдовжки L і завширшки W визначають як

$$R = \rho \frac{L}{W}. \quad (8.19)$$

З цього співвідношення випливає, що якщо довжина 2D провідника L зменшується і прямує до нуля, то його опір теж повинен прямувати до нуля. Насправді він мав би перетворюватися на нуль ще до того, як довжина провідника стане нульовою – опір мав би зникати, коли довжина провідника L стане меншою за довжину вільного пробігу електрона l_e . На такому короткому відрізку шляху електрон вже не встигає розсіятися, а відтак зникає фізична причина виникнення опору його руху.

Водночас під час експериментальних досліджень 2D контактів, довжина перемички між якими менша за довжину вільного пробігу електрона, було встановлено, що опір такої конструкції не тільки не нульовий, а навпаки – може сягати дуже великих значень, близько десятків кілоом. Вочевидь у наявності опору немає чогось несподіваного, хіба що сама його величина. Адже опір балістичного контакту визначається як відношення прикладеної до нього різниці потенціалів ΔU до величини струму I через контакт, спричиненого цією різницею потенціалів – $R = \Delta U / I$. І якщо опір переміщенню електрона в умовах його балістичного руху перемичкою перестає чинити сама перемичка, то його продовжують чинити ті частини контакту, які ця перемичка з'єднує. Але тоді виникає запитання: “Якщо опір у структурі балістичного контакту визначається власне самими контактами, а не перемичкою між ними, то чи залишається для балістичного контакту залежність його опору від поперечного розміру перемички такою самою, якою вона є у разі звичайного 2D провідника – $R \sim 1 / W$?”. Експеримент показав: “Ні, не залишається!”. Зі зменшенням ширини перемички опір балістичного 2D контакту загалом збільшується, як для

будь-яких провідників, але не плавно, як випливає з (8.19), а квантовано! Результати такого унікального експерименту, в якому квантування опору балістичного 2D контакту було виявлено вперше, показані на рис. 2.67.

Схема балістичного контакту, який використовувався в експерименті, показана вставкою на рис. 2.67. Контакт був виготовлений на вирощеній методом МПЕ гетероструктурі $GaAs - AlGaAs$. Концентрація 2D електронів n_s у двовимірному каналі, сформованому на межі гетеропереходу, становила $3,56 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Їй відповідає довжина хвилі де Бройля електрона на рівні Фермі $\lambda_f = 42 \text{ нм}$. Рухливість 2D електронів у структурі за температури експерименту $0,6 \text{ К}$ дорівнювала $8,5 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, їй відповідає довжина вільного пробігу $l_e = 8,5 \text{ мкм}$. Для запобігання розігріву електронів електричним полем різниця потенціалів вздовж зразка не перевищувала значення $k_0 T/e$. Відповідно зміна енергії електронів у поздовжньому електричному полі eV була значно меншою за їхню енергію Фермі E_f .

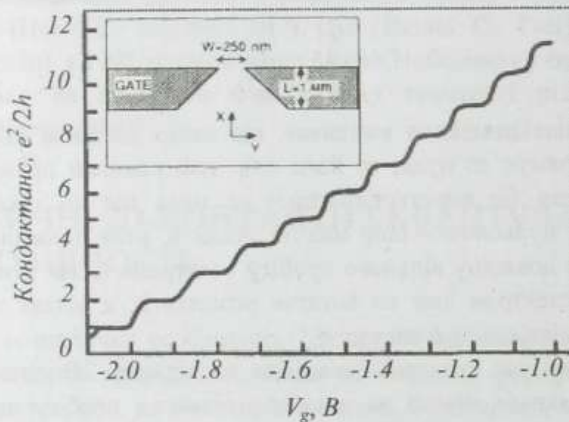


Рис. 2.67. Провідність балістичного контакту на 2D електронах гетероструктури $GaAs / AlGaAs$ як функція напруги V_g , якою змінювали ширину 2D каналу. $T = 0,6 \text{ К}$. Вставка – схематичне зображення балістичного контакту. (Згідно з B.J. van Wees et al/ *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 848)

Щоб перевести двовимірний канал на межі гетеропереходу в режим балістичного контакту, зверху на гетероструктуру на віддалі 250 нм одна від одної були нанесені дві металеві смужки шириною 1 мкм , на які подавали негативний потенціал. Балістичний 2D контакт починав формуватися, коли негативний потенціал V_g на смужках досягав $-0,6 \text{ В}$. За такого потенціалу 2D електронний газ повністю виштовхувався з-під металевих смужок. Далі електричний контакт між двома ділянками 2D провідника, розділеними цими смужками, міг здійснюватися тільки через сформовані смужками ворота,

шириною яких керували, змінюючи V_g . Прохід крізь ворота повністю перекривався і контакт переривався, коли потенціал на воротах сягав $-2,2$ В.

На рис. 2.67 результати експерименту показано у вигляді залежності кондактансу балістичного $2D$ контакту $G = I/R$ як функції потенціалу електричного поля V_g , яким обмежували ширину $2D$ перемички, вздовж якої електрони рухаються від одного до другого $2D$ контакту. Експеримент переконливо засвідчує квантований характер зміни провідності балістичного $2D$ контакту в разі зміни ширини перемички, яка його реалізує. Величина кванта провідності, як й у випадку квантового ефекту Холла, визначається універсальними фізичними сталими – зарядом електрона і сталою Планка і для $2D$ балістичного контакту дорівнює $e^2/2h$.

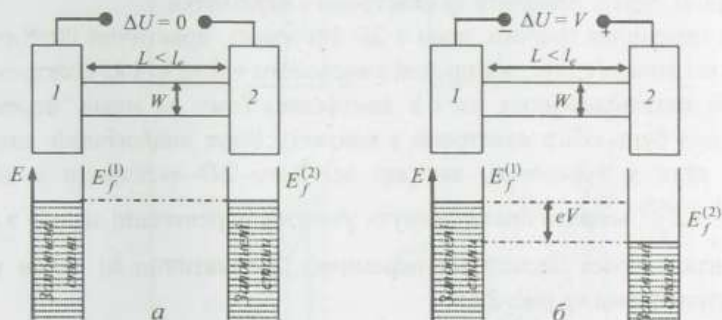


Рис. 2.68. Схематичне зображення: зверху – квантової перемички довжиною L між двома масивними провідниками (1) і (2); знизу – заповнення електронами енергетичних рівнів у провідниках при $T \rightarrow 0$ К за відсутності (а) і наявності (б) різниці потенціалів ΔU між ними

А тепер спробуємо з'ясувати природу виявленого квантування. Звернемося для цього до енергетичної діаграми балістичного контакту, схематично показаної на рис. 2.68. $2D$ провідники 1 і 2, які з'єднуються $2D$ перемичкою, можна розглядати як резервуари електронів. З резервуару 1 електрони переходять у перемичку в разі протікання струму, а в резервуар 2 стікають з перемички. Ці резервуари характеризуються хімічними потенціалами $E_f^{(1)}$ і $E_f^{(2)}$. Оскільки балістичний контакт перебуває за температури, близької до 0 К, то електрони в ньому сильно вироджені. Всі енергетичні рівні, розташовані нижче за $E_f^{(1)}$ у першому контакті й за $E_f^{(2)}$ у другому, практично повністю зайняті електронами, а розташовані вище – вільні.

За відсутності зовнішнього електричного поля ($\Delta U = 0$) $E_f^{(1)} = E_f^{(2)} = E_f$ (рис. 2.68, а). Енергії Фермі E_f відповідає значення хвильового числа k_f –

$k_f^2 = k_x^2 + k_y^2$. Якщо таку структуру увімкнути в електричне коло, створивши між контактами різницю потенціалів $\Delta U = V$, то співвідношення між хімічними потенціалами контактів зміниться і набуде вигляду $E_f^{(1)} - E_f^{(2)} = eV$ (рис. 2.68, б).

В області енергій $E < E_f^{(2)}$ стани у лівому і правому контактах повністю заповнені. Відповідно до принципу Паулі електрони з цих станів не можуть брати участь у формуванні струму в електричному колі. Струм у колі забезпечують лише квантові стани електронів з енергетичного інтервалу $E > E_f^{(2)}$. За таких енергій в інтервалі $E_f^{(2)} < E < E_f^{(1)}$ у лівому контакті є електрони, які можуть вилітати в перемичку, а в правому контакті є незайняті квантові стани, здатні прийняти ці електрони з перемички.

Доки перемичка широка, вона є $2D$ системою, практично ідентичною до контактів, які вона з'єднує, а складові хвильового числа k_x і k_y електронів у ній змінюються квазінеперервно, як і в контактах. Тому на межі “перемичка” – “контакт” для будь-якого електрона з контакту існує аналогічний дозволений квантовий стан у перемичці, так що всі його $2D$ електрони з діапазону енергій $E_f^{(1)} - E_f^{(2)}$ можуть брати і беруть участь у перенесенні заряду з лівого у правий контакт через балістичну перемичку. Схематично ці стани показані темними кружечками на рис. 2.69.

Зі зменшенням ширини перемички і за її прямування до дебройлівської довжини хвилі електрона λ_f перемичка фактично переходить зі стану квантового шару в стан квантової нитки. В результаті поперечна складова k_y хвильового числа електронів у перемичці починає квантуватися – енергетична $2D$ зона електронів розпадається на серію одновимірних енергетичних підзон (поперечних мод), як показано на рис. 2.69, з. Через це на межі “контакт” – “перемичка” енергія E і хвильове число k_x електрона в контакті і перемичці збігаються тепер уже не для всіх, а тільки для деяких квантових станів (E, k_x). Як і раніше, такі стани вказані схематично кружечками на рис. 2.69, в, з. Спільних для $2D$ контакту і $1D$ перемички станів електронів на межі “контакт” – “перемичка” буде тим менше, чим менше $1D$ підзон перемички поміститься в інтервалі енергій $E_f^{(1)} - E_f^{(2)}$, тобто чим вузючою буде перемичка.

Оскільки у $2D$ контакті густина станів вільних електронів не залежить від їхньої енергії, то кожна поперечна мода перемички буде переносити однакову кількість електронів між контактами. Коли така мода випадає з процесу формування струму через балістичний контакт внаслідок зменшення ширини перемички, відповідна їй порція електронів також не бере участі у цьому процесі. Так буде відбуватися кожного разу, коли одна поперечна мода перемички відщепляється від тих, які беруть участь у перенесенні заряду в

балістичному контакті. Відповідно опір балістичного контакту буде квантуватися в разі зміни у квантовому діапазоні ширини перемички $2D$ балістичного контакту. Щоб знайти цей опір, необхідно розрахувати внесок у провідність кожної $1D$ зони, виконавши усереднення за поздовжнім хвильовим числом k_x , і підсумувати ці внески за всіма $1D$ зонами відповідно до квантування компоненти поперечного хвильового числа k_y .

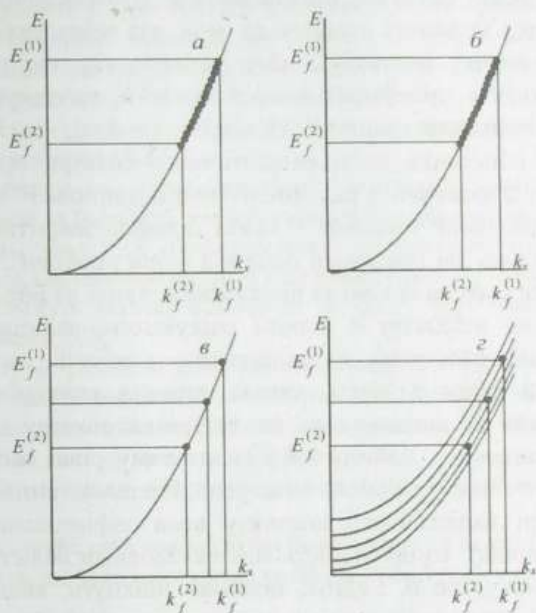


Рис. 2.69. Порівняння дисперсійних кривих $E(k_x)$

для електронів $2D$ складової (а, б) балістичного контакту і перемички (б, з)

на межі "2D контакт" – "перемичка": б – широка 2D перемичка;

з – вузька 1D перемичка. Темними кільцями схематично показані квантові стани на межі, через які 2D електрони контакту можуть переходити з контакту в перемичку (чи з перемички в контакт)

Провідність балістичного контакту G задається:

$$G = e^2 \rho_{2D} W (\hbar / 2m) \langle |k_x| \rangle, \quad (8.20)$$

де $\rho_{2D} = m / \pi \hbar^2$ – густина станів $2D$ електронів, W – ширина балістичної перемички. Усереднення по колу Фермі поздовжнього хвильового числа k_x ведеться за всіма дискретними значеннями поперечного хвильового числа $k_y \pm n\pi / W$ ($n = 1, 2, 3, \dots$):

$$\langle |k_x| \rangle = \frac{1}{2\pi k_f} \int d^2 k |k_x| \delta(k - k_f) \frac{2\pi}{W} \sum_{i=1}^{\infty} \delta\left(k_y - \frac{n\pi}{W}\right). \quad (8.21)$$

Інтегруючи (8.19) і підставляючи у (8.18), остаточно отримують

$$G = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{2e^2}{h} = N_c \frac{2e^2}{h}, \quad (8.22)$$

де кількість поперечних мод для перенесення заряду (одновимірних підзон перемички) N_c є найбільшим цілим числом, меншим за $k_f W/\pi$.

З рівняння (8.22) випливає, що кондуктанс $2D$ балістичного каналу квантується залежно від кількості поперечних мод, які забезпечують перенесення заряду через перемичку контакту, тобто залежно від ширини перемички, і величина цього кванта провідності становить $2e^2/h$, узгоджуючись з одержаними експериментальними даними. Оскільки $k = 2\pi/\lambda$, то $k_f W/\pi = 2(W/\lambda_f)$ і, відповідно, одна поперечна мода енергетичного спектра відщеплюється від провідного каналу перемички у разі зменшення її ширини W на величину $\lambda_f/2$. Звідси випливає ще один висновок – канал повинен закритися і балістичний контакт розпастися на дві ізольовані одна від одної провідні $2D$ частини, коли ширина перемички стане меншою за півдовжини хвилі де Бройля електрона на рівні Фермі. Такий результат є цілком очікуваним, зважаючи на характер хвильових функцій електрона в нескінченно глибокій потенціальній ямі. Нагадаємо, що ці функції мають вигляд стоячих синусоїдальних хвиль з кількістю півдовжин на ширину ями, що відповідає номеру квантового рівня. Відповідно на основному, найнижчому квантовому рівні вміщається півдовжини хвилі вільного одновимірного електрона, і якщо остання зафіксована (а у реальній структурі балістичного контакту вона зафіксована концентрацією вільних $2D$ електронів), то провідність між складовими балістичного контакту через квантову нитку, що їх з'єднує, повинна зникнути, якщо ширина нитки стане меншою за $\lambda_f/2$, що і підтверджує співвідношення (8.22).

На закінчення необхідно звернути увагу на таке. Нерідко можна зустріти твердження про квантування опору одновимірних ниток у режимі балістичної провідності за зміни їхніх поперечних розмірів. Це помилкове твердження, адже, насправді, не може квантуватися опір того, що не має опору – а балістична квантова нитка не має його. Реально квантується опір балістичного контакту як цілого – структури, у якій два двовимірні провідники з'єднуються одновимірним, який електрони пролітають у балістичному режимі, не розсіюючись, а не опір квантово тонкого одновимірного провідника.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть суть квантового ефекту Холла.
2. Поясніть, що таке цілочисловий, і що таке дробовий КЕХ.
3. Поясніть суть взаємозв'язку між цілочисловим КЕХ і характером тензора провідності $2D$ структури, поміщеної у квантово сильне магнітне поле.

4. Доведіть, що нульове значення діагональних елементів тензора провідності $2D$ структури означає і нульове значення елементів тензора питомого опору та поясніть фізичну суть цього "парадоксу".

5. Доведіть, що у структурах, розмірність яких більша або менша за два, діагональні компоненти тензорів провідності і питомого опору не можуть одночасно перетворюватися на нуль.

6. Поясніть роль крайових ефектів у виникненні КЕХ.

7. Сформулюйте фізичні причини виникнення цілочислового КЕХ.

8. Охарактеризуйте чинники, які сприяють появі плато на залежності холлівської провідності від концентрації $2D$ електронів й індукції магнітного поля та збільшенню ширини плато в режимі цілочислового КЕХ.

9. Поясніть, яку роль відіграють домішки і дефекти кристалічної $2D$ структури у виникненні цілочислового КЕХ.

10. Поясніть суть і природу локалізації і делокалізації квантових станів рівнів Ландау $2D$ електронів та їхню роль у забезпеченні появи цілочислового КЕХ.

11. Поясніть, чому КЕХ спостерігається у $2D$ системах, поміщених у квантово сильне магнітне поле, і не спостерігається за аналогічних умов у $3D$ електронних системах.

12. Поясніть суть підходу Р. Лафліна до трактування величини холлівського опору у цілочисловому КЕХ.

13. Опишіть метрологічні застосування цілочислового КЕХ.

14. Сформулюйте чинники, які сприяють появі дробового КЕХ.

15. Поясніть роль взаємодії між $2D$ електронами та ефектів безладу в $2D$ системі у формуванні режиму дробового КЕХ.

16. Поясніть природу обмеження температури, за якої можливе виникнення дробового КЕХ.

17. Сформулюйте суть концепції дробового заряду в режимі дробового КЕХ.

18. Поясніть, що таке композитна частинка і яка її роль у виникненні дробового КЕХ.

19. Охарактеризуйте квантову статистику композитних частинок у режимі дробового КЕХ.

20. Поясніть природу енергетичної щільності в спектрі збуджень у режимі дробового КЕХ.

21. Опишіть суть зв'язку між квантовим станом з $\nu = 1/3$ і електричним збудженням з дробовим зарядом $e/3$.

22. Поясніть суть і природу відмінностей між квантовими станами з дробовими факторами заповнення рівнів Ландау з парними і непарними знаменниками.

23. Охарактеризуйте спільні і відмінні риси цілочислового й дробового квантових ефектів Холла.

24. Поясніть, що таке балістичний контакт і як залежить провідність балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах, від поперечних розмірів перемички контакту.

25. Поясніть суть фізичних процесів, які визначають властивості балістичних контактів.

26. Поясніть природу і механізм квантування провідності балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах при зміні поперечних розмірів перемички контакту.

27. Розрахуйте максимально можливий опір балістичного контакту, сформованого на $2D$ структурах.

ОДНОВИМІРНІ СТРУКТУРИ

Одновимірні структури – квантові нитки (проводи) – це структури, в яких у двох напрямках реалізується розмірне квантування руху носіїв заряду, а в третьому напрямку їхній рух продовжує залишатися вільним. Серед інших структур розмірності, нижчої за три, вони залишаються єдиними, які поки що не мають реальних прикладних застосувань. Та попри те вони є цікавими науковими об'єктами, передовсім для модельних фізичних досліджень. Тому ми розглянемо тут саме ті питання, які стосуються $1D$ структур, що найповніше відображають їхні особливості і відмінності від інших низькорозмірних систем. Це питання невідповідності металевому стану для $1D$ кристалів за низьких температур і, відповідно, їхнього фазового переходу в діелектричний стан у разі охолодження нижче від деякої критичної температури, неможливості співіснування різних фаз в одновимірних структурах, придушення розсіювання $1D$ носіїв заряду і зумовленого ним зростання їхньої рухливості.

9.1. ОДНОВИМІРНІ КРИСТАЛИ. ПЕРЕХІД ПАЙЄРЛСА

Одновимірний кристал – це не що інше, як ланцюжок атомів, вишикуваних у лінію. Логічно припустити, що якщо такий кристал сформований атомами одного гатунку, то це повинна бути лінійна структура з однаковою відстанню між будь-якою парою атомів, упорядковане розташування яких приводить до появи одновимірного періодичного потенціалу.

Поява періодичного потенціалу, як завжди, спричиняє розкладання неперервного енергетичного спектра вільних електронів на зонний. Якщо за 0 K остання енергетична зона, в якій є електрони, буде повністю заповненою, а перша, в якій немає електронів, буде енергетично відмежована від неї забороненою зоною, то в такому одновимірному кристалі буде реалізуватися діелектричний стан. Якщо ж заборонена зона відсутня, то реалізується металевий стан, оскільки існують дозволені квантові стани, які лежать вище від заповнених і перехід на які не вимагає подолання енергетичного бар'єра.

Стосовно енергетичної структури основною специфічною рисою одновимірних кристалів, не притаманною аналогічним кристалічним структурам вищої вимірності, є те, що металевий стан одновимірного кристала за низьких температур виявляється енергетично невідповідним. Це приводить до того, що під час охолодження одновимірній системі енергетично вигідно

переходити з металевого стану в діелектричний. Такий перехід відбувається за деякої критичної температури і називається переходом Пайєрлса, який першим у 1955 р. теоретично показав неминучість його існування.

Аналізуючи енергетичну зонну структуру одновимірних кристалів, Пайєрлс показав, що одновимірний метал є нестійкою системою, в якій повинен відбуватися перехід в діелектричний стан з утворенням енергетичної щілини у квазінеперервному енергетичному спектрі електронів зони провідності поблизу рівня Фермі. Причиною такого переходу є зниження енергії системи вільних одновимірних електронів в діелектричному стані з повністю заповненою валентною зоною одновимірного діелектрика щодо енергії тих самих електронів у наполовину заповненій зоні провідності одновимірного металу. Таку, на перший погляд, дивну поведінку одновимірного металу легко зрозуміти, якщо розглянути енергетичну зонну структуру 1D кристала.

Нехай період 1D кристала дорівнює a . Тоді його перша одновимірна зона Брілюєна у просторі хвильових векторів k матиме розміри від $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Якщо специфіка хвильових функцій і хімічного зв'язку атомів, які утворюють одновимірний кристал, така, що виникає діелектричний стан, то зона Брілюєна буде заповнена носіями повністю. Якщо ж у результаті взаємодії атомів в одновимірному кристалі реалізується металевий стан, то з урахуванням того, що один атом може давати один вільний електрон, а усі енергетичні рівні електронів двократно вироджені за спіном, остання енергетична зона, в якій є носії заряду, виявляється заповненою тільки наполовину. Ця ситуація схематично показана на рис. 2.70, а.

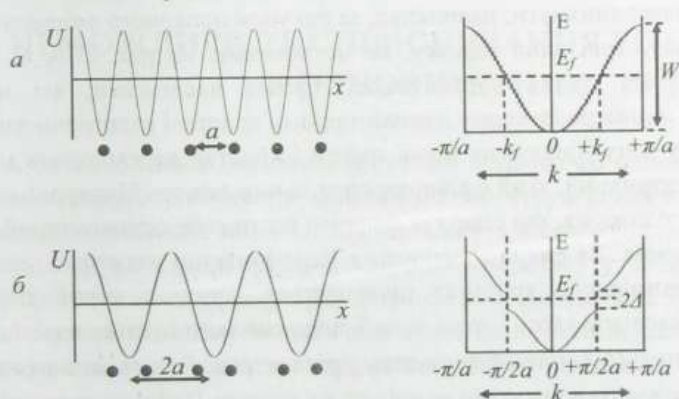


Рис. 2.70. Перехід Пайєрлса в одновимірному ланцюжку атомів, які створюють структуру з наполовину заповненою зоною провідності: а – ланцюжок атомів з міжатомною віддаллю a і відповідна йому напівзаповнена зона провідності; б – димеризація одновимірної структури з утворенням нової ґратки з періодом $2a$ і щілини 2Δ між заповненими і вільними станами 1D електронів

Оскільки при 0 К розмиття функції розподілу Фермі відсутнє, то значення хвильового вектора k_F , який відповідає енергії Фермі, буде дорівнювати рівно половині від максимального значення хвильового вектора k для першої зони

Бріллюена – $k_F = \pm \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$. Саме це створює передумови для одновимірного

ланцюжка атомів сформувати періодичну структуру, яка була би енергетично вигіднішою, ніж метал. Справді, енергія Фермі – це максимальна енергія електрона за 0 К. Якби період ґратки одновимірного атомного ланцюжка був удвічі більшим за a , то розміри першої зони Бріллюена такої структури були б відповідно у два рази меншими – від $(-\pi/2a)$ до $(+\pi/2a)$, і хвильове число, що відповідає границям зони, точно збігалось б зі значенням хвильового числа, що відповідає енергії Фермі електронів.

На границях зон Бріллюена, як відомо, в енергетичному спектрі вільних носіїв заряду з'являються розриви – виникають щілини, які формують заборонені зони. Важливо, що в околі розриву енергетичні рівні електрона, які лежать нижче від точки розриву, дещо опускаються на шкалі енергій відносно того положення, яке вони займали би за відсутності такого розриву, а ті, що лежать вище, навпаки, дещо піднімаються. Якщо рівні, що опускаються за рахунок перебудови кристалічної структури, заповнені електронами, а ті, які піднімаються, вільні, то така перебудова одновимірного кристала приводитиме до зниження сумарної енергії системи, а отже, буде енергетично вигідною. Саме ця ситуація і реалізується у випадку одновимірного металу за температури 0 К.

Утворення одновимірної кристалічної структури з подвоєним періодом ґратки $2a$ може виникнути, наприклад, за рахунок попарного зміщення атомів у ланцюжку назустріч один одному, як це показано на рис. 2.70, б. За такого зміщення період ґратки подвоюється з усіма наслідками, які ми щойно аналізували: у димеризованому одновимірному кристалі електрони заповнюють тільки першу зону Бріллюена нової ґратки і кристал переходить з металевого стану в діелектричний, який є рівноважним за низьких температур.

Пайєрлс показав, що саме так повинен вести себе одновимірний метал під час охолодження. За рахунок зміщення іонів попарно назустріч один одному період одновимірного кристала подвоюється, виникає новий періодичний потенціал, внаслідок якого перша зона Бріллюена зменшується вдвічі, на її межі виникає щілина 2Δ і метал переходить у діелектрик. Величина виграшу енергії ΔE , який одержується за такого переходу, як показав Пайєрлс, становить

$$\Delta E = - \left(\frac{\Delta^2}{W} \right) \ln \frac{W}{\Delta}, \quad (9.1)$$

де 2Δ – щілина Пайєрлса; W – ширина зони дозволених енергій.

Виграш енергії, який задається (9.1), відповідає температурі абсолютного нуля. За скінченних температур ситуація змінюється. Причиною змін є термічне збудження електронів через щілину Пайєрлса.

Як ми зазначали, енергія “надщілинних” рівнів є дещо вищою, ніж енергія цих самих рівнів, яку б вони мали за відсутності щілини. Тому термічне заповнення цих рівнів призводить до швидшого зростання загальної енергії $1D$ електронного газу, ніж це було би за відсутності щілини. Як результат, у разі зростання температури існування такої щілини в енергетичному спектрі електронів стає все менш енергетично вигідним. Реакцією системи на це є зменшення ширини щілини при підвищенні температури. З підвищенням температури до деякого критичного значення T_p , яке визначається співвідношенням

$$2\Delta(0) = 3,5kT_p, \quad (9.2)$$

ширина щілини Пайєрлса стає нульовою і одновимірний кристал переходить із діелектричного стану в металевий.

Підсумовуючи наведений аналіз, можемо сказати, що однією з найхарактерніших ознак одновимірної системи, яка відрізняє її від фізичних систем вищої вимірності, є фазовий перехід “метал–діелектрик” у разі охолодження одновимірної системи нижче від деякої критичної температури T_p . Необхідно підкреслити, що зворотне твердження загалом не буде правильним – під час нагрівання не всякий одновимірний діелектрик буде переходити в металевий стан. Загалом одновимірні упорядковані системи можуть зберігати діелектричні властивості у всьому температурному інтервалі свого існування.

9.2. НЕМОЖЛИВІСТЬ СПІВІСНУВАННЯ РІЗНИХ ФАЗ В ОДНОВИМІРНИХ СТРУКТУРАХ

Як ми бачили, відповідно до енергетичної доцільності одновимірні ланцюжки атомів можуть утворювати кристалічні структури різної конфігурації. Не менш важливе значення має питання, чи можуть в одновимірних системах одночасно співіснувати різні фази, як це спостерігається у системах вищої вимірності. Це питання свого часу було детально досліджено Л. Д. Ландау, який показав, що термодинамічна рівновага між двома однорідними одновимірними фазами, що мають як завгодно велику довжину і дотикаються в одній точці, неможлива.

Це твердження, слідуючи Ландау, можна довести так.

Уявімо собі лінійну систему, що складається з відрізків двох різних фаз, які почергово розташовані один за іншим. Нехай термодинамічний потенціал цієї системи без урахування існування точок дотику між різними фазами дорівнює Φ_0 (нагадаємо, що термодинамічний потенціал, або, що те саме,

вільна енергія Гіббса – це термодинамічна функція, яка визначається як $\Phi = E + PV - TS$. Фактично ця величина є термодинамічним потенціалом сумарних кількостей обох фаз незалежно від способу розділення їх на окремі відрізки.

Для того, щоб врахувати вплив точок дотику між фазами, багатофазну систему “однорідні фази – точки дотику” можна формально розглядати як “розчин” цих точок в обох фазах. Якщо нас цікавить співіснування достатньо великих відрізків різних фаз, то кількість точок їхнього дотику n буде порівняно малою відносно кількості точок N , які формують обидві фази, і розчин, відповідно, можна розглядати як розбавлений.

Нехай мала зміна, якої зазнав би термодинамічний потенціал у разі введення в розчинник однієї частинки речовини, що розчиняється (у нашому випадку – точки дотику), становить ζ . Оскільки ми розглядаємо розчин як розбавлений, то розчинені в ньому частинки розміщені на великій відстані одна від одної, внаслідок чого можна знехтувати їхньою взаємодією. Нехтування такою взаємодією дає змогу стверджувати, що зміна термодинамічного потенціалу в разі введення у розчинник n частинок, що розчиняються, дорівнює $n\zeta$. Якщо врахувати, що всі n частинок, які розчиняються, однакові, то у виразі для термодинамічного потенціалу Φ з'являється ще доданок $T \ln n!$. У результаті вираз для Φ набуває вигляду

$$\Phi = \Phi_0 + n\zeta + k_o T \ln n!. \quad (9.3)$$

Зважаючи, що в загальному випадку число n є достатньо великим, можна скористатися формулою Стірлінга $\ln n! = n \ln(n/e)$, де e – основа натурального логарифма. Тоді (9.3) можна записати як

$$\Phi = \Phi_0 + nT \ln\left(\frac{n}{e} e^{\zeta/k_o T}\right). \quad (9.4)$$

Термодинамічний потенціал Φ повинен бути однорідною функцією першого порядку відносно як кількості часток розчинника N , так і кількості розчинених частинок n . Щоб ця вимога виконувалася, функція $\exp(\zeta/k_o T)$, що стоїть під знаком логарифма, повинна мати вигляд f/N , де функція f залежить тільки від термодинамічних змінних тиску і температури. Якщо замість функції $f(T, P)$ ввести нову функцію тих самих змінних $\psi(T, P)$ як $\psi(T, P) = T \ln f(T, P)$, то отримаємо

$$\Phi = \Phi_0 + nk_o T \ln \frac{n}{eN} + n\psi. \quad (9.5)$$

Для того, щоб наочно побачити характер зміни термодинамічного потенціалу Φ у разі зміни кількості однорідних ділянок неоднорідної 1D структури, продиференціюємо (9.5) по n . У результаті одержуємо:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = k_o T \ln \frac{n}{N} + \psi. \quad (9.6)$$

Для достатньо малих “концентрацій” точок дотику, тобто невеликої кількості відрізків різних фаз, відношення n/N є набагато меншим за одиницю, а відтак $\ln(n/N)$ має велике за абсолютною величиною від’ємне значення. Це означає, що $\partial\Phi/\partial n < 0$, а отже, Φ зменшується зі зростанням n . А оскільки в стані термодинамічної рівноваги термодинамічний потенціал Φ повинен мати мінімальне значення, то це означає, що система буде прямувати до рівноважного стану, коли кількість точок дотику між різними фазами буде збільшуватися. Інакше кажучи, обидві фази будуть намагатися перемішуватися у вигляді відрізків все меншої довжини, збільшуючи n , тобто взагалі не зможуть існувати як окремі фази.

9.3. ОДНОВИМІРНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ. ОСОБЛИВОСТІ РОЗСІЮВАННЯ ОДНОВИМІРНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ

Одновимірний електронний газ – це сукупність електронів, які мають один ступінь вільності поступального руху, а в двох інших напрямках їхній рух квантується. Вільний рух будь-якої частинки обмежується її розсіюванням. За характером розсіювання вільних носіїв заряду основні механізми розсіювання у кристалічних системах поділяються, як відомо, на пружні і непружні. За пружного розсіювання енергія частинки практично не змінюється, а розсіювання зводиться переважно до зміни напрямку її руху. Серед найважливіших механізмів розсіювання така ситуація спостерігається, як відомо, під час розсіювання вільних носіїв заряду акустичними фононами та іонізованими домішками. За непружного розсіювання енергія частинки в акті розсіювання, навпаки, змінюється дуже істотно. Прикладом типово непружного механізму розсіювання є розсіювання вільних носіїв заряду оптичними фононами.

Оскільки особливості квантово-розмірних систем найрельєфніше проявляються за низьких температур, то і специфіка розсіювання одновимірних електронів може бути практично важливою саме для цієї температурної області.

За низьких температур фононна складова процесів розсіювання є неістотною, оскільки незначною є інтенсивність теплових коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки. Тому в низькотемпературній області на перший план виходить розсіювання вільних носіїв заряду на домішках і дефектах структури. Розсіювання на іонізованих домішках, як зазначалося, є пружним – розсіюючись на кулонівському потенціалі домішки, носій заряду змінює напрям свого руху. Класична траєкторія електрона чи дірки, що пролітає поблизу кулонівського центра розсіювання, є гіперболою, в одному з фокусів якої перебуває іон, як показано на рис. 2.71.



Рис. 2.71. Розсіювання електрона і дірки на кулонівському потенціалі позитивного іона

Відмінність руху одновимірного електрона від руху електронів вищої вимірності полягає в тому, що він може рухатися тільки в одному напрямку, вздовж осі одновимірного кристала. Рух під кутом до цієї осі є неможливим. Тому неможливим є розсіювання електрона на будь-які кути, і що особливо важливо – на малі, які роблять основний внесок у розсіювання носіїв заряду на домішках у системах вищої вимірності. У принципі для 1D електрона можливим є тільки розсіювання на кут 180° , що відповідає його руху у зворотному напрямку вздовж тієї самої осі одновимірного кристала. Але таке велике значення кута розсіювання є малоімовірним для зіткнення електрона з розсіювальним центром. Звідси випливає, що розсіювання одновимірних електронів на домішках є ослабленим і, відповідно, їхня рухливість у тому інтервалі температур і концентрацій домішок, де розсіювання на домішках домінує, повинна бути набагато більшою, ніж у випадках двовимірних чи тривимірних систем.

9.4. ПРИРОДНІ КВАЗІОДНОВИМІРНІ ЕЛЕКТРОННІ СИСТЕМИ

Може виникнути природне запитання – а чи існують такі екзотичні об'єкти, як одновимірні провідники, у природі? Справді, тривалий час вважалося, що одновимірні системи – це всього лише корисні для певних цілей модельні об'єкти теоретичного розгляду і що в природі таких об'єктів не існує. Ситуація змінилася після синтезу у 1962 р. Дю Понтом солі tetracyanoquinodimethane, яку нині скорочено називають *TCNQ*. На її основі була створена органічна сполука tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane, так звана *TTF-TCNQ*, в якій врешті-решт вдалося експериментально спостерігати головну ознаку одновимірних структур – їхній перехід з металевого стану в стан діелектрика під час охолодження.

Органічну сіль *TTF-TCNQ* формують шари з одновимірними ланцюжками. Катіони *TTF* ведуть себе як донори, аніони *TCNQ* – як акцептори. За високих температур *TTF-TCNQ* володіє всіма характерними властивостями ме-

талевої системи. Але в разі охолодження нижче від температури $T_p = 55$ К він стає ізолятором. Експериментальне підтвердження наявності переходу метал-діелектрик у системі $TTF-TCNQ$ демонструють результати, наведені на рис. 2.72. Металевий стан солі $TTF-TCNQ$ виникає внаслідок перекриття p -орбіталей неспарених електронів акцепторів ($TCNQ$) і донорів (TTF) сусідніх шарів.

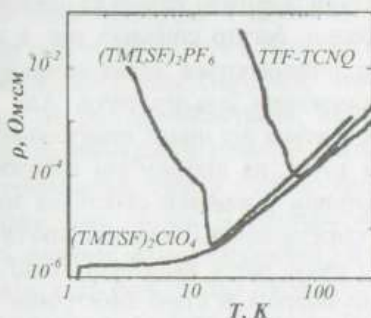


Рис. 2.72. Електричний опір деяких квазіодновимірних органічних провідників. $TTF-TCNQ$ при охолодженні переходить в діелектричний стан, $(TMTSF)_2PF_6$ – у стан спінового впорядкування, $(TMTSF)_2ClO_4$ – у надпровідний стан. (Згідно з Forro L., Mihaly L. *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 649)

Пізніше було знайдено ще один природний одновимірний провідник – поліацетилен $(CH)_x$. У поліацетилені три електрони атома вуглецю формують sp^2 -орбіталі, а четвертий утворює p -орбіталь. Якщо ланцюжок атомів забудовується без дефектів, то, перекриваючись, p -орбіталі формують у поліацетилені одновимірний провідний канал.

Поліацетилен – найпростіший з відомих нині провідний полімер з лінійною структурою. Як поліацетилен, так і $TTF-TCNQ$ можна легувати. Їхня провідність у такому разі різко зростає.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте одновимірний кристал як періодичну структуру і доведіть нестабільність його металевого стану за температури, що прямує до 0 К.
2. Поясніть природу і можливий механізм реалізації переходу Пайерлса в одновимірних кристалах.
3. Поясніть причину температурної залежності щільності Пайерлса в одновимірних структурах.
4. Проаналізуйте причини і наслідки специфіки розсіювання вільних одновимірних носіїв заряду за низьких температур.
5. Доведіть неможливість одночасного співіснування у контакті різних фаз в одновимірних системах.
6. Наведіть приклади природних об'єктів, у яких провідність реалізується за допомогою одновимірних провідних каналів.

НУЛЬВИМІРНІ СТРУКТУРИ

Нульвимірні структури (квантові точки) як представники систем зниженої вимірності мають, природно, багато спільних рис з одновимірними і двовимірними системами, які визначаються квантуванням енергетичного спектра електронів внаслідок обмеження їхнього руху. Але існує одна принципова відмінність нульвимірних систем від інших квантово-розмірних структур вищої вимірності. У квантовій точці, на відміну від квантового шару чи квантової нитки, властивості електронів у жодний спосіб не можна описати на основі уявлень про газ вільних квазічастинок. Уявлення про газ передбачає можливість хоча б якогось вільного руху, що у квантовій точці неможливо в принципі. Тому всі зміни, які відбуваються в стані електронів у квантових точках під впливом зовнішніх збурень, зводяться не до їхнього переміщення у реальному просторі, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями нульвимірної системи.

Специфіка нульвимірних систем, обмежених в усіх напрямках розмірами у декілька нанометрів, визначає і специфіку їхньої поведінки під впливом зовнішніх збурень, а також специфіку перебігу тих чи інших фізичних процесів у системах, які містять квантові точки. До перших передовсім можна зарахувати специфіку спектрів поглинання і випромінювання світла квантовими точками, до других – так зване явище кулонівської блокади й одноелектронні процеси. Саме їх ми і розглянемо.

10.1. ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ

Характерні особливості поведінки $0D$ систем як низькорозмірних структур найрельєфніше проявляють себе, мабуть, у їхніх спектрах оптичного поглинання і випромінювання. Зважаючи на особливості енергетичної структури квантових точок, наперед зрозуміло, що ці особливості повинні проявлятися у деякому вибіркового поглинанні світла певних частот, яке зумовлюється переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні, або деякому квазідискретному випромінюванню світла певних частот, яке зумовлюється зворотними переходами електронів з вищих на нижчі енергетичні рівні. Саме тому сьогодні електронні процеси у квантових точках вивчаються насамперед за допомогою методів поглинання і випромінювання світла, і саме з оптичними та люмінесцентними властивостями масивів квантових точок пов'язуються можливості їхнього практичного використання.

Якщо енергія кванта світла, що падає на кристалічне утворення, стає співмірною чи переважає ширину його забороненої зони, розпочинається міжзонне поглинання світла, що зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності. За рахунок кулонівського притягання між електроном і діркою можуть виникати їхні зв'язані стани, які отримали назву екситонів. Екситон – це зв'язаний стан електрона і дірки, який виникає у результаті кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Екситонне поглинання світла проявляє себе тим сильніше, чим нижча температура. З іншого боку, як ми вже не раз наголошували, ефекти квантування енергетичного спектра структур нанометрових розмірів також найрельєфніше проявляють себе за низьких температур. Звідси логічно випливає, що процеси міжзонного поглинання у квантових точках за температур, при яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер.

Щоб краще зрозуміти суть екситонних процесів поглинання світла у квантових точках, згадаємо спочатку коротко деякі найпринциповіші характеристики екситонного поглинання для звичайних 3D кристалів. У кристалі енергія притягання між електроном і діркою, яку називають енергією зв'язку екситона, задається співвідношенням, подібним до енергії електрона в атомі водню:

$$E_b = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \quad (10.1)$$

де ϵ – діелектрична стала кристала; m_r – приведена маса електрона і дірки $m_r = m_e m_h / (m_e + m_h)$; m_e – ефективна маса електрона; m_h – ефективна маса дірки. Квантовий стан з $n = 1$ відповідає основному стану екситона, квантові стани з $n \geq 2$ – його збудженим станам.

Енергію зв'язку екситона в основному стані називають ще екситонним рідбергом Ry^* :

$$Ry^* = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{\hbar^2}{2m_r a_B^2}, \quad (10.2)$$

де величина

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_r e^2} \quad (10.3)$$

і називається борівським радіусом екситона. Підставивши у (10.3) значення фізичних сталих, одержимо

$$a_B \cong 4,2 \cdot 10^{-3} \frac{(\epsilon/\epsilon_0)}{(m_r/m_0)} \text{ (нм)}. \quad (10.4)$$

Якщо для оцінок реальних значень борівського радіуса екситона у напівпровідниках підставити у (10.4) параметри, наприклад, такого прямозонного

напівпровідника, як $InAs - m_e = 0,02m_0, m_h = 0,3m_0, \epsilon = 14\epsilon_0$ - то отримаємо $a_B \approx 3$ нм. Для порівняння, стала кристалічної ґратки $InAs a_0 = 0,6058$ нм.

Коли енергія кванта світла $\hbar\omega$, що падає на кристал, досягає значення $\hbar\omega = E_g - Ry^*$, де E_g - ширина забороненої зони кристала, починається інтенсивне поглинання світла, пов'язане з утворенням екситонів. Енергія зв'язку екситона порівняно мала. Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розташовується дуже близько до власного поглинання світла, але відрізняється від нього деякими характерними проявами:

- Власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності. Під час екситонного поглинання світла фотопровідність відсутня.

- Екситонне поглинання завжди починається за енергій, менших за порогове значення енергії для міжзонного поглинання.

- Міжзонне поглинання у прямозонному напівпровіднику описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання α від енергії кванта світла $\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, де A - деяка стала. Екситонне поглинання починається

різким пікоподібним зростанням α за енергії кванта світла $\hbar\omega \approx E_g - Ry^*$ (рис. 2.73). Загалом таких піків може спостерігатися декілька залежно від того, виникає в результаті поглинання основний чи збуджений стан екситона. Інтенсивність піків екситонного поглинання, що відповідають різним станам екситона n , відповідно до правила Елліота пропорційна до n^{-3} , тобто всі наступні піки є набагато менш інтенсивними за основний. Коли енергія світлового кванта починає істотно перевищувати ширину забороненої зони напівпровідника, крива поглинання переходить у залежність $\alpha(\hbar\omega)$, характерну для міжзонного поглинання без урахування кулонівської взаємодії електрона і дірки.

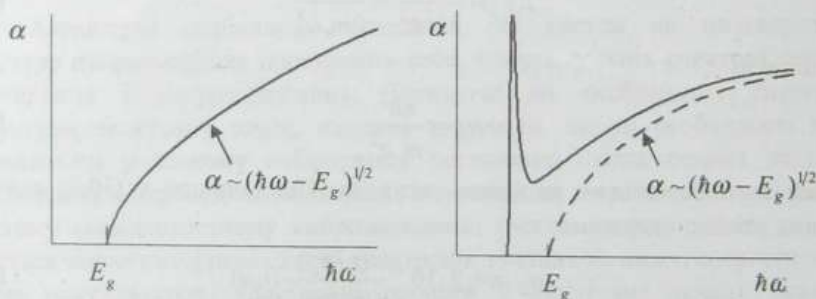


Рис. 2.73. Типовий вигляд спектрів міжзонного (ліворуч) й екситонного (праворуч) поглинання світла у 3D прямозонному напівпровіднику

А тепер повернемося до характеристики спектрів екситонного поглинання квантовими точками. Зрозуміло, що для таких малих об'єктів принципового значення набуває радіус екситона. Борівський радіус екситона може бути як більшим, так і меншим за характеристичні розміри квантової точки. Співвідношення цих величин важливе у тому аспекті, що від нього залежить, як відбувається квантування руху екситона.

10.1.1. Квантові точки великого радіуса

Аналіз оптичних спектрів квантових точок у загальному випадку, тобто за довільного співвідношення між радіусом квантової точки і борівським радіусом екситона, доволі складний. Він, як зазвичай у фізичних дослідженнях, спрощується для граничних випадків, якими відносно нашої ситуації є так звані квантові точки великого і малого радіусів.

Квантова точка великого радіуса – це кристалічне утворення, радіус якого a набагато більший за a_B . З урахуванням наведених вище кількісних оцінок значення борівського радіуса екситона, така ситуація є цілком реальною, оскільки a_B у напівпровідниках за порядком величини становить одиниці нанометрів, а квантово-розмірні ефекти за низьких температур виникають уже за обмежень розмірів у десятки-сотні нанометрів. У разі квантової точки великого радіуса екситон можна розглядати як механічну частинку, без урахування його внутрішньої структури, а енергію екситона подавати у вигляді суми кінетичної енергії $\Delta E(a)$ центра мас і енергії кулонівської взаємодії електрона і дірки в основному стані. За таких умов відбувається квантування руху екситона як цілого.

У найпростішому наближенні поведінка екситона у квантовій точці великого радіуса, коли

$$a \gg a_B, \quad (10.5)$$

це поведінка частинки масою $M = m_e + m_h$ у нескінченно глибокій сферично симетричній потенціальній ямі радіуса a . Розв'язок рівняння Шредінгера для цього випадку є подібним до отриманого нами вище для одновимірної нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями завширшки a з урахуванням обмеження руху частинки в усіх трьох напрямках, і тому енергію основного стану екситона $\Delta E(a)$ як цілого можна записати:

$$\Delta E(a) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2Ma^2}. \quad (10.6)$$

Вираз (10.6) зручно подати через екситонний рідберг і борівський радіус екситона:

$$\Delta E(a) = \frac{m_r}{M} \left(\frac{\pi a_B}{a} \right)^2 Ry^*. \quad (10.7)$$

З рівняння (10.7) бачимо, що для квантової точки великого радіуса поправка до енергії екситона, яка визначається квантуванням його руху як цілого $\Delta E(a)$, є набагато меншою за енергію зв'язку екситона Ry^* . Енергія першого максимуму в спектрі екситонного поглинання квантової точки великого радіуса E_1 буде:

$$E_1 = E_g^a - Ry^* + \Delta E(a), \quad (10.8)$$

а спектр поглинання схематично матиме вигляд, показаний на рис. 2.74.

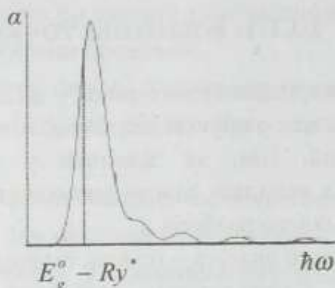


Рис. 2.74. Спектр екситонного поглинання світла квантової точки великого радіуса

Якщо нерівність (10.5) перестає виконуватися строго, тобто радіус квантової точки зменшується, стає неприйнятним розглядати екситон як механічну частинку, а його енергію розраховувати так, як про це говорилося вище. У такому разі необхідно розв'язувати рівняння Шредінгера для електрона і дірки в 3D потенціальній ямі з урахуванням кулонівської взаємодії між ними.

10.1.2. Квантові точки малого радіуса

Якщо радіус квантової точки a набагато менший за a_B , то відносно екситона це так звана квантова точка малого радіуса. Щоб квантову точку можна було вважати такою, що вже сформувалася, її розміри повинні містити достатньо багато елементарних комірок кристалічної структури. Тому математично умову квантової точки малого радіуса можна записати як

$$a_0 \ll a \ll a_B, \quad (10.9)$$

де a_0 – період ґратки матеріалу квантової точки. Для таких квантових структур вже не можна розглядати екситон як механічну частинку, оскільки така частинка вже не “поміщається” у квантову точку. Цей випадок відповідає незалежному квантуванню руху електрона і дірки, які утворюють екситон.

Якщо квантову точку розглядати як нескінченно глибоку тривимірну потенціальну яму, то у нульовому наближенні, по-перше, форма ями стає неважливою, а, по-друге, можна обмежитись розглядом рівняння Шредінгера з гамільтоніаном, який містить тільки оператори кінетичної енергії електрона і дірки. Власне це і означає, що для квантової точки малого радіуса енергетичний спектр електрона E_c і дірки E_h квантуються незалежно:

$$\begin{aligned} E_c &= E_c + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} n^2 \\ E_h &= E_v - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h a^2} n^2 \end{aligned}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (10.10)$$

У такому разі оптичний перехід між найвищим енергетичним рівнем валентної зони квантової точки $1s_h$ і найнижчим енергетичним рівнем зони провідності $1s_c$ ($n = 1$) відповідає енергії:

$$\Delta E_{1s_c}^{1s_h} = (E_c - E_v) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = E_g^o + \left(\frac{\pi a_B}{a} \right)^2 Ry^*. \quad (10.11)$$

Зі співвідношення (10.11) бачимо, що квантування руху електрона і дірки у квантовій точці малого радіуса зміщує енергію переходу в короткохвильову область спектра відносно такої у $3D$ кристалі, а величина зміщення обернено пропорційна до квадрата радіуса квантової точки. Якщо врахувати кулонівську взаємодію між електроном і діркою, яка виникає під час поглинання кванта світла, то виникне додаткове зміщення лінії поглинання, але тепер у довгохвильову область спектра, величина якого ΔE_{coul} виявляється обернено пропорційною до радіуса квантової точки:

$$\Delta E_{coul} = -Ce^2 / a\epsilon, \quad (10.12)$$

де C – деякий коефіцієнт, який залежить від конкретної форми квантової точки. Отже, за дуже малих радіусів квантових точок поправки до положення спектральних ліній, які вносить розмірне квантування руху носіїв заряду, набагато істотніші за екситонні поправки, оскільки перші зростають за законом a^{-2} , а другі – за законом a^{-1} . Внаслідок цього мінімальна енергія екситонного переходу у квантовій точці відповідає енергії, більшій за ширину забороненої зони E_g^o вихідного напівпровідника, тоді як для масивного зразка лінії екситонного поглинання E_{ex} лежать в області енергій, менших за ширину забороненої зони напівпровідника:

$$E_{ex} = E_g^o - Ry^* / n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10.13)$$

За достатньо малого радіуса квантової точки a зміна енергії переходу за рахунок квантово-розмірного ефекту може на порядок-два переважати енергію зв'язку екситона в кристалі і за порядком величини наближитися до значення E_g^0 , а також до величини потенціального бар'єра у реальних квазіуні-вимірних структурах. У такому разі необхідно в явному вигляді враховувати висоту потенціального бар'єра. Врахування скінченної висоти бар'єра, як і варто очікувати, веде до зниження енергії основного стану екситона.

Інша особливість спектрів екситонного поглинання квантових точок пов'язана з правилами відбору. Правила відбору для об'єктів, що розглядаються, уможливають переходи тільки між рівнями з однаковими значеннями головного та орбітального квантових чисел електронів і дірок. Це приводить до того, що спектр поглинання вихідного кристала, який в області енергій, більших за ширину забороненої зони, має вигляд плавної кривої

$$\alpha(\hbar\omega) = \pi A \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \frac{e^\zeta}{sh(\pi\zeta)}, \quad (10.14)$$

де A – стала, яка входить у співвідношення для коефіцієнта міжзонного поглинання за прямих дозволених міжзонних переходів, а

$$\zeta = \left[\frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 (\hbar\omega - E_g)} \right]^{1/2}, \quad (10.15)$$

вироджується у набір дискретних ліній, положення яких визначається розмірами квантової точки. Зазначені особливості спектрів екситонного поглинання квантових точок малого радіуса ілюструє рис. 2.75.

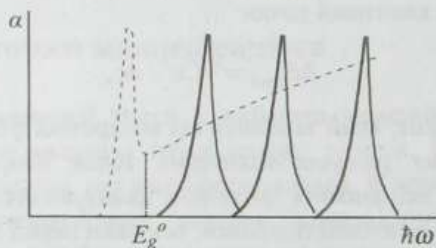


Рис. 2.75. Спектр поглинання ідеальної квантової точки малого радіуса. Для порівняння показано спектр поглинання ідеального 3D кристала (пунктирна лінія)

Дискретність оптичного спектра квантової точки малого радіуса і його залежність від кількості атомів у точці робить її подібною до атомів, для яких положення дискретних спектральних ліній визначається кількістю нуклонів у ядрі. Тому квантові точки малого радіуса часто називають “надатомами” або “штучними атомами”.

На закінчення необхідно сказати декілька слів щодо правомірності застосування концепції екситонів до квантових точок малого радіуса. Кореляції в русі електрона і дірки в квантовій точці, а також та обставина, що під час поглинання фотона завжди одночасно народжуються електрон і дірка, між якими завжди існує кулонівське притягання, роблять обґрунтованим використання для позначення елементарного збудження в електронній підсистемі квантової точки розмірами $a < a_B$ терміна “екситон у квантовій точці”. Водночас абсолютно очевидно, що властивості такого екситона істотно відрізняються від властивостей водневоподібного екситона в об’ємному кристалі і ці відмінності повинні виникати хоча би з таких міркувань.

Під час розрахунків енергії зв’язку екситона і його радіуса використовується поняття статичної діелектричної проникливості. Але діелектрична проникливість як характеристика середовища є поняттям макроскопічним, що не відповідає вже умовам квантової точки малого радіуса. Відповідно її застосування до такого утворення потребує додаткового обґрунтування, щонайменше – урахування можливої залежності проникності від розмірів квантової точки.

Ще більші проблеми виникають із застосуванням поняття ефективної маси для опису властивостей екситонів у квантовій точці, оскільки воно вимагає існування трансляційної симетрії системи, тобто є застосовним тільки до вільних носіїв заряду в кристалі.

Тому природно виникає запитання: починаючи з якої мінімальної кількості атомів у квантовій точці чи починаючи з яких її розмірів порівняно зі сталою ґратки можна користуватися поняттями діелектричної проникливості як деякої сталої характеристики середовища та ефективної маси носіїв заряду, що описує їхній вільний рух. Наявні експериментальні дані свідчать про те, що ці поняття можна застосовувати, починаючи з квантових точок розмірами у декілька сталих кристалічної ґратки, тобто розмірами близько десятків ангстрем. Вочевидь це є проявом загального принципу близькодії, згідно з яким визначальний вплив на поведінку частинки в тому чи іншому середовищі створює її найближче оточення.

10.2. КУЛОНІВСЬКА БЛОКАДА ТА ОДНОЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ

Розглянемо одне цікаве явище, пов’язане з протіканням струму через електричне коло, в яке входить квантова точка. Безумовно, під’єднати електричний контакт до квантової точки – задача проблематична, але зате її можна впровадити в бар’єрну структуру на зразок того, як показано на рис. 2.76, де

квантова точка відділена потенціальними бар'єрами від провідних контактів, що формують стік і витік для електронів.

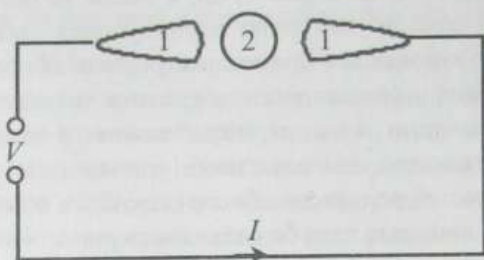


Рис. 2.76. Квантова точка (2) в тунельному бар'єрі між стоком і витіком (1), увімкненими у зовнішнє електричне коло

Щоб перенести електричний заряд на квантову точку, треба виконати деяку роботу, пропорційну до заряду Q , що міститься на квантовій точці. Якщо скористатися поняттям ємності квантової точки C , то ця робота, віднесена до одиниці заряду, що переноситься, дорівнюватиме потенціалу квантової точки V :

$$V = \frac{Q}{C}. \quad (10.16)$$

Якщо квантова точка має форму сфери радіуса r , то її ємність

$$C = 4\pi\epsilon\epsilon_0 r, \quad (10.17)$$

де ϵ – діелектрична проникність середовища, що оточує квантову точку, а $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф / м}$ – діелектрична стала вакууму. Хоча зазвичай поняття ємності застосовують до систем з двох чи більше провідників, розділених діелектричними прошарками, його застосовують і до окремо взятого предмета, наприклад, тієї ж таки сфери. За замовчуванням вважається, що другим провідником є також сфера, але нескінченно великого радіуса. Тому якщо на цій сфері розміщений заряд $+Q$, то заряд протилежного знака $-Q$ має нескінченно велика сфера чи навпаки.

Заряджена сфера має енергію, величина якої може бути виражена через заряд на сфері та її ємність:

$$E = \frac{Q^2}{2C} = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (10.18)$$

Мінімальний заряд, який може мати заряджена сфера, дорівнює заряду електрона. Тому мінімальна енергія зарядженої сфери становитиме

$$E_{\min} = \frac{e^2}{2C}. \quad (10.19)$$

Для квантової точки ця величина може бути дуже істотною, оскільки її радіус, a , отже, й ємність, дуже малі. Якщо для оцінок візьмемо $r = 10$ нм, $\epsilon = 10$, то отримаємо такі значення ємності сфери і її мінімальної енергії: $C \approx 1,1 \cdot 10^{-17}$ Ф, $E_{\min} \approx 7,5 \cdot 10^{-3}$ еВ. Така енергія відповідає потенціалу квантової точки $V = E/e = 7,5$ мВ. Це дуже істотна величина, внаслідок чого потенціал квантової точки, на якій міститься всього лише один надлишковий електрон, може перешкодити іншим електронам тунелювати на неї, а, відповідно, перешкодити протіканню тунельного струму крізь бар'єр з квантовою точкою. Інакше кажучи, заряд квантової точки блокує протікання електричного струму крізь потенціальний бар'єр, що містить таку точку. Це явище отримало назву кулонівської блокади, яку можна визначити як явище відсутності струму в разі прикладання напруги до тунельного переходу, спричинене неможливістю тунелювання електронів унаслідок їхнього кулонівського відштовхування.

Існування зарядженої області в системі загалом енергетично не вигідне, оскільки це збільшує електростатичну енергію системи. Тому будь-яка система за найменшої можливості прямує до електрично нейтрального стану. Звідси випливає, що для того, щоб квантова точка в потенціальному бар'єрі зберігала свій заряд, який міг би блокувати протікання струму крізь потенціальний бар'єр, потрібно, щоб системі було енергетично вигідним утримувати електрон на квантовій точці. А це можливо тільки в тому разі, якщо електростатична енергія квантової точки, яка втратила електрон, стане більшою за енергію квантової точки, на якій цей електрон локалізується.

На перший погляд така можливість видається протиприродною – якщо зважити на вираз для енергії зарядженої сфери (10.18), то бачимо, що зі зменшенням заряду сфери Q її енергія буде тільки зменшуватися, доки сфера не розрядиться. Але це справедливо лише для ізольованої сфери, коли електричний заряд на неї може поставлятися чи забиратися фіксованими порціями, кратними до заряду електрона. А ось для точки в середовищі ситуація може бути й іншою. Крім електронів, які безпосередньо перетікають на неї чи з неї, заряд в області точки може також наводитись процесами поляризації. З електродинаміки відомо, що якщо вектор поляризації середовища \mathbf{P} ненульовий, то в середовищі виникає поляризаційний заряд густиною $\rho_{\text{пол}} = -\nabla \cdot \mathbf{P}$. Якщо об'єм квантової точки дорівнює $V_{\text{км}}$, то, крім її власного заряду, на ній локалізується ще поляризаційний заряд $Q_{\text{пол}} = \rho_{\text{пол}} V_{\text{км}}$. Тому сумарний початковий заряд, локалізований в області квантової точки, може в принципі бути будь-яким і, що у такому разі особливо важливо, – не обов'язково кратним

до заряду електрона e . Таку некратність якраз і можуть викликати ефекти поляризації, спричинені випадковими зарядженими домішками в бар'єрі чи спеціально розміщеними неподалік електродами. Переміщатися ж під час тунелювання на точку і з точки заряд може, звичайно, тільки порціями, кратними до заряду електрона.

Втрата квантовою точкою мінімального заряду означає його зменшення на величину e . Як за такої втрати електрона зміниться енергія квантової точки – зменшиться чи збільшиться – залежатиме від величини сумарного початкового заряду Q_0 , локалізованого в області квантової точки. Звичайно, у абсолютній більшості випадків вона буде зменшуватися. Але лише доти, доки початковий заряд Q_0 не стане меншим за $e/2$. За цієї умови кінцевий заряд на квантовій точці $Q = Q_0 - e$ буде вже більшим за $e/2$, а отже, її кінцева електростатична енергія $(Q_0 - e)^2/2C$ буде більшою за початкову. Це означає, що тунелювання електрона з квантової точки за таких умов є енергетично не вигідним і електрон утримуватиметься на квантовій точці, яка, отже, залишатиметься електрично зарядженою. Якщо ж початковий заряд квантової точки переважає $e/2$, то таке тунелювання стає енергетично виправданим. Ці дві ситуації схематично ілюструють відповідно переходи 1 і 2 на рис. 2.77.

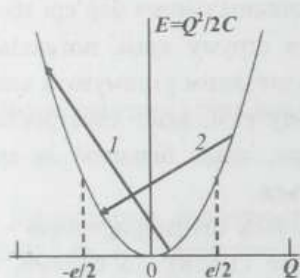


Рис. 2.77. Схематична зміна енергії квантової точки в разі втрати нею одного електрона у випадках, коли її початковий заряд є меншим за $e/2$ (1) і більшим за $e/2$ (2)

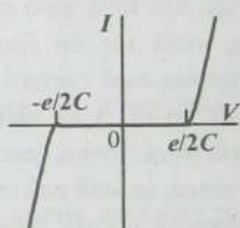


Рис. 2.78. Схематична вольт-амперна характеристика бар'єрної структури у режимі кулонівської блокади за малих напруг

З наведеного аналізу випливає, що оскільки напруга на конденсаторі $V = Q/C$, то за напруг від $-e/2C$ до $+e/2C$ струм через тунельний перехід протікати не повинен. Це і є суть ефекту кулонівської блокади. Відповідно, вольт-амперна характеристика тунельного переходу в режимі кулонівської блокади за малих напруг буде істотно нелінійною, як показано на рис. 2.78.

Щоб зміни властивостей тунельної структури, викликані потенціальним бар'єром зарядженої квантової точки, можна було відчути на експерименті як

блокування протікання тунельного струму, величина цього бар'єра повинна значно переважати теплову енергію носіїв заряду, щоб останні не могли через нього перестрибувати. Це означає, що повинна виконуватися нерівність

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_0 T. \quad (10.20)$$

Нерівність (10.20) показує, що для практичного спостереження ефектів кулонівської блокади необхідні малі розміри квантових точок (мала їхня ємність) і низькі температури. Для строгого виконання цієї нерівності, коли характеристичні енергії, що входять до неї, відрізняються хоча би на порядок величини, для розглянутих вище параметрів квантової точки, наприклад, температура тунельного контакту не повинна переважати 10 К. Для спостереження ефекту кулонівської блокади за вищих температур необхідно зменшувати розміри квантової точки, а відповідно й її ємність.

Квантова точка, як і будь-який конденсатор, не може зарядитися миттєво. Як відомо, заряджання конденсатора ємністю C через опір R – це процес, який відбувається в часі за законом експоненти:

$$Q(t) = VC(1 - e^{-t/RC}), \quad (10.21)$$

де V – напруга на обкладках конденсатора. Тому характеристичний час заряджання квантової точки через потенціальний бар'єр з тунельним опором R_T становить $R_T C$. Енергія зарядженої квантової точки і час її заряджання повинні задовольняти принцип невизначеності Гейзенберга: $\Delta E \Delta t = (e^2 / 2C)(R_T C) > \hbar$. З цього співвідношення отримуємо ще одну вимогу, виконання якої є необхідним для того, щоб міг проявитися ефект кулонівської блокади. Ця вимога стосується величини тунельного опору структури:

$$R_T > \frac{\hbar}{e^2}. \quad (10.22)$$

Як бачимо, тунельний опір повинен бути великим і перевищувати характерну величину квантового опору $\hbar/e^2 = 25,8$ кОм, яку ми вже не один раз згадували.

Якщо тунельний перехід з квантовою точкою увімкнути в електричне коло з невеликою постійною напругою, більшою за $e/2C$, в колі потече електричний струм. Перенесення електричного заряду в колі відбувається у результаті малих переміщень великої кількості носіїв заряду, так, що цей заряд не є дискретним в масштабі заряду електрона e . Тому на переході як конденсаторі почне поступово накопичуватися електричний заряд. Коли він

досягне $e/2$, енергія електрона на стоці й енергія електрона на квантовій точці зрівняються між собою. Тоді відбудеться тунелювання одного електрона зі стоку на квантову точку, а з неї на витік, тобто через тунельний перехід пройде імпульс тунельного струму. Після тунелювання електрона заряд на переході зменшується на величину e і заряджання починається заново. Щоб компенсувати втрату одного електрона на переході, потрібно затратити деякий час t , який за струму в колі I буде становити $t = e/I$. Коли заряд на переході вдруге досягне величини $e/2$, один електрон знову тунелює і все почнеться спочатку. Цей процес нагадує формування крапель води, які витікають з нещільно закритого крана – спочатку на виході з крана накопичується вода, з якої формується крапля, котра утримується поверхневим натягом, потім під впливом сили тяжіння вона відривається і падає, після чого заново починається формування наступної краплі. В результаті тунелювання електрона крізь тунельний перехід з квантовою точкою набуває осциляційного характеру. Частота осциляцій тунельного струму f становить $f = 1/t = I/e$. Такі осциляції отримали назву одноелектронних тунельних осциляцій.

Ще раз повернемося до того, що для кулонівської блокади на квантовій точці повинен бути заряд, менший за $e/2$, а для протікання тунельного струму крізь бар'єр поелектронно напруга на бар'єрі повинна бути близькою до $e/2C$. Сумарний заряд на квантовій точці формується як суперпозиція зарядів електронів, які є на ній, і позитивного заряду $Q_{\text{пол}}$, наведеного ефектами поляризації. Вочевидь, що він може бути меншим за $e/2$ за будь-якої кількості електронів n на точці, якщо забезпечити необхідне значення заряду $Q_{\text{пол}}$: $(-ne + Q_{\text{пол}}) < e/2$. Це створює можливість керувати одноелектронними осциляціями на тунельному бар'єрі цілеспрямовано, змінюючи потенціал квантової точки за допомогою додаткового електрода – затвора. Затвор повинен бути зв'язаний з квантовою точкою винятково ємнісно і розташований від неї достатньо далеко, щоб запобігти можливості тунельних переходів. Така структура схематично показана на рис. 2.79.

У структурі, показаній на рис. 2.79, $Q_{\text{пол}} = C_g V_g$. Тоді якщо на квантовій точці міститься n електронів, то її заряд дорівнює $Q = -ne + C_g V_g$. Відповідно повна енергія квантової точки має вигляд

$$E = \frac{(-ne + C_g V_g)^2}{2C}, \quad (10.23)$$

де C – повна ємність, що враховує ємності правого і лівого тунельних бар'єрів, а також ємність C_g .

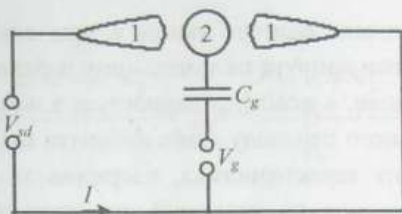


Рис. 2.79. Трьохелектродна структура на основі тунельного бар'єра з квантовою точкою (2). Під'єднання до зовнішнього кола здійснюється за допомогою електродів "стік" і "витік" (1), на які подається напруга V_{sd} . Затвор зв'язаний з квантовою точкою ємністю C_g . На затвор подається напруга V_g , за допомогою якої можна керувати опором електрично активної області

Якщо співвідношення між n і V_g таке, що $|-ne + C_g V_g| < e/2$, то всі n електронів будуть утримуватися на квантовій точці і за напруги на бар'єрі, меншої за $e/2C$, бар'єр буде в режимі кулонівської блокади. Якщо ж напруга між стоком і витіком трохи перевищить $e/2C$, виникнуть умови для одноелектронного тунелювання. Якщо напругу на затворі змінити на величину ΔV_g так, щоб виконувалася рівність

$$E(n+1, V_g + \Delta V_g) = E(n, V_g), \quad (10.24)$$

то умови для одноелектронного тунелювання за постійної напруги на бар'єрі збережуться і тоді, коли на точці буде $n+1$ електрон. Відповідно до (10.23) напруга на затворі для цього повинна змінитися на величину

$$\Delta V_g = \frac{e}{C_g}. \quad (10.25)$$

Змінюючи потенціал на затворі на величину, що задається рівністю (10.25), ми щоразу створюємо умови для тунелювання наступного електрона, якщо попередній тунелював на квантову точку за напруги на затворі, меншої за модулем на величину e/C_g . Це означає, що провідність структури типу показаної на рис. 2.79 буде осцилювати зі зміною напруги на затворі, а період таких осциляцій за напругою визначатиметься формулою (10.25). Такі осциляції насправді спостерігаються. Як приклад, на рис. 2.80 показано осциляції провідності, отримані на бар'єрній 2D структурі з центральним електродом-точкою, потенціалом якого керували за допомогою напруги на затворі V_g . Отже, пристрій, схематично показаний на рис. 2.79, працює як керований напругою одноелектронний польовий транзистор – керування проходженням електронів крізь бар'єр здійснюється поштучно, по одному.

Ще одне дуже цікаве фізичне явище в разі виконання умов (10.20) і (10.22) виникає тоді, коли напруга на тунельному переході з квантовою точкою не залишається постійною, а повільно змінюється з часом. Тоді вольт-амперна характеристика тунельного переходу може набувати східчастого вигляду. Така східчаста вольт-амперна характеристика, одержана за допомогою сканувального тунельного мікроскопа на тунельній структурі з квантовою точкою у вигляді кластера золота, показана на рис. 2.81, а. На рис. 2.81, б показана сама структура, на якій була отримана ця характеристика. Східчасті вольт-амперні характеристики тунельних переходів дістали назву кулонівської драбини.

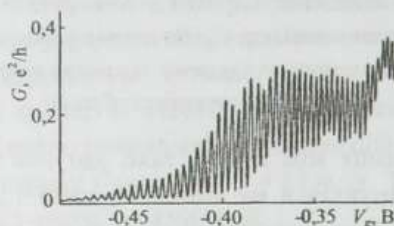


Рис. 2.80. Провідність бар'єрної 2D структури з центральним електродом-точкою як функція зміщення на затворі, смісно зв'язаному з центральним електродом. (Згідно з Ford C.G.B. et al. *Nanostructured Materials*, 3 (1993) 283)

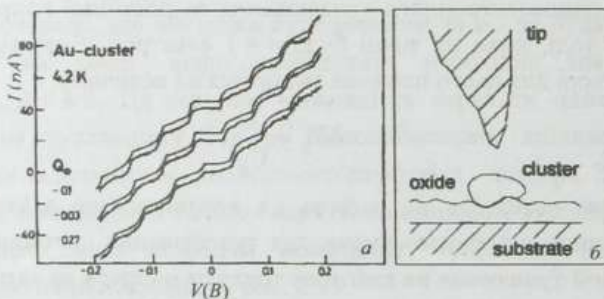


Рис. 2.81. Кулонівська драбина, виміряна на кластері золота при 4,2 К (а) і схема експерименту, з якого вона отримана (б). Один тунельний бар'єр формували наконечник сканувального тунельного мікроскопа і кластер Au, розділені вакуумним прошарком. Другий тунельний бар'єр формував шар оксиду між кластером і підкладкою. Наведено порівняння експериментальних і теоретичних кривих. Розрахункові параметри становили: $C_1 = 2,2$ аФ, $C_2 = 3,1$ аФ, $R_1 = 60$ МОм, $R_2 = 3,2$ ГОм, а значення Q_0 становили $-0,1$, $-0,03$ і $0,27e$. Всі криві зміщені по осі струму для наочності і мали нульовий струм за нульової напруги. (Згідно з H. van Kempen et al. *Physica B* 204 (1995) 51)

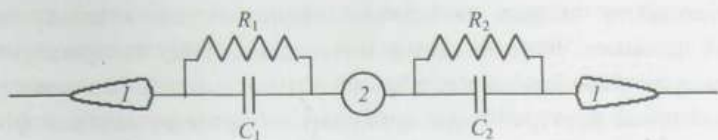


Рис. 2.82. Еквівалентна електрична схема тунельного переходу з провідною квантовою точкою (2) у бар'єрі між стоком і витоком (1)

Щоб зрозуміти природу кулонівської драбини, розглянемо еквівалентну електричну схему тунельного переходу з провідною квантовою точкою у бар'єрі (рис. 2.82).

Фізично перехід з провідною квантовою точкою являє собою малу провідну частинку, відділену тунельними бар'єрами від контактів – стоку і витоку. Кожен з цих бар'єрів характеризується певними смністю C_1 (C_2) і тунельним опором R_1 (R_2). Заряд на кожному з конденсаторів однаковий, оскільки квантова точка є “обкладкою” одночасно для кожного з них.

Якщо початковий заряд на квантовій точці був Q_0 , а в результаті тунелювання за напруги на переході V на неї потрапило n електронів, то її заряд за такої напруги становитиме $Q = Q_0 - ne$. Різні характеристики тунельних переходів ліворуч і праворуч від квантової точки зумовлюють різну швидкість, різний темп $\Gamma = 1/R_T C$ тунелювання електронів крізь ці переходи. Виражаючи смність через заряд на обкладках конденсатора і різницю потенціалів між ними, отримуємо:

$$\Gamma_{1(2)} = \delta E_{1(2)} / (Q_0 - ne)^2 R_{1(2)}, \quad (10.26)$$

де

$$\begin{aligned} \delta E_1 &= (Q_0 - ne)V_1 - (Q_0 - ne)^2 / 2C_1, \\ \delta E_2 &= (Q_0 - ne)^2 / 2C_2 - (Q_0 - ne)V_2. \end{aligned} \quad (10.27)$$

Різниці потенціалів V_1 і V_2 на першому і другому тунельних переходах зв'язані з загальною різницею потенціалів V на переході так:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{VC_2}{C_1 + C_2} - \frac{ne - Q_0}{C_1 + C_2}, \\ V_2 &= \frac{VC_1}{C_1 + C_2} + \frac{ne - Q_0}{C_1 + C_2}. \end{aligned} \quad (10.28)$$

Якщо R_T і C переходів ліворуч і праворуч від квантової точки однакові, то темп тунелювання крізь них відповідно до співвідношень (10.26) і (10.27) теж

буде однаковий – скільки електронів приходить на квантову точку за фіксований проміжок часу, стільки ж її і покидає. Тому за таких умов струм через перехід зі збільшенням напруги зростатиме плавно. За несиметричності переходів кількість електронів, які приходять на квантову точку за фіксований проміжок часу, і кількість електронів, що її покидають, є різною, тому залежно від прикладеної напруги на квантовій точці може існувати деяка кількість n електронів. У разі збільшення напруги до значення, достатнього для закидання на квантову точку $n + 1$ -го електрона, відбувається тунелювання електрона і струм різко збільшується. Подальше збільшення напруги супроводжується повільним зростанням струму доти, доки напруга не сягне значення, за якого наступний, $n + 2$ -й електрон зможе потрапити на квантову точку. Його тунелювання приведе до подальшого різкого зростання струму і так далі. Отже, хоча струм через систему протікає неперервно, у кожен момент часу на квантовій точці буде існувати певна кількість електронів, яка залежить від прикладеної напруги. Це і веде до вольт-амперної характеристики типу кулонівської драбини. Сходинки кулонівської драбини будуть тим яскравіше виражені, чим асиметричнішими будуть переходи. У разі симетричних переходів, тобто за рівності їхнього опору та ємності, сходинки зникають.

Необхідно зауважити, що хоча ефект кулонівської блокади для своєї реалізації вимагає малих розмірів r квантової точки відповідно до умови (10.20), що накладає обмеження на ємність структури, умова малості у такому разі істотно інша за умову малості, яка повинна виконуватися, щоб енергетичний спектр точкового утворення квантувався. Тому ефекти кулонівської блокади і розмірного квантування є незалежними. Зокрема, кулонівська блокада спостерігається у таких структурах, як, наприклад, острівцеві плівки металів, де, як зазначалося у вступі, внаслідок високого значення енергії Фермі електронів і, відповідно, малої довжини їхньої хвилі де Бройля розмірне квантування практично не спостерігається.

На основі явища кулонівської блокади можна виготовити принципово новий прилад – одноелектронний транзистор. Переміщення електронів у такому транзисторі відбувається за рахунок тунелювання. Оскільки часи тунелювання електрона доволі малі, то теоретична межа швидкодії одноелектронного транзистора, відповідно, дуже висока. З іншого боку, робота, необхідна для переміщення одного електрона, також мала. Відповідно малим є й енергоспоживання одноелектронних пристроїв. За оцінками, теоретична межа швидкодії одноелектронного транзистора становить сотні терагерц, а енергоспоживання одного пристрою – $3 \cdot 10^{-8}$ Вт.

Одноелектронний транзистор може перебувати у двох станах – або у стані кулонівської блокади, або у провідному стані. Це дає змогу створювати на його

основі пристрої, які можуть слугувати комітками комп'ютерної пам'яті. Дуже малі розміри одноелектронних транзисторів за високої швидкодії і низького енергоспоживання роблять дуже перспективним таке їхнє застосування.

На основі одноелектронного транзистора, як передбачається, можна виготовити стандарт сили струму, так звану електронну помпу, використовуючи який, можна було б вимірювати силу струму набагато точніше ніж за допомогою чинних стандартів.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте $0D$ структуру з погляду її спільних і відмінних рис з квантово-розмірними структурами вищої вимірності.
2. Дайте визначення екситона і зробіть порівняльний аналіз спектрів екситонного поглинання у масивних кристалах і квантових точках.
3. Поясніть, що характеризує екситонний рідберг і чим він визначається.
4. Сформулюйте та обґрунтуйте суть наближень, які можуть бути використані для аналізу поведінки екситонів у квантових точках великого і малого радіусів.
5. Зробіть порівняльний аналіз спектрів екситонного поглинання у квантових точках великого і малого радіусів.
6. Поясніть, від чого і як залежить енергетичне положення піка екситонного поглинання квантової точки та для чого і як можна використати розкид енергетичних параметрів екситонних піків поглинання в ансамблях квантових точок.
7. В ансамблі квантових точок, виготовлених з напівпровідникового матеріалу, в якому $m_e = m_h = 0,2m_0$, а $\varepsilon = 20\varepsilon_0$, розкид параметрів за розмірами становить 10 % від середнього значення радіуса точок $a_{сеп} = 25$ нм. Визначте зміщення екситонного піка поглинання квантових точок щодо ширини забороненої зони вихідного напівпровідника і його розкид за енергіями.
8. Розв'яжіть завдання 7 за умови, що середнє значення радіуса квантових точок в ансамблі становить $a_{сеп} = 0,25$ нм. Впливом енергії кулонівської взаємодії на положення екситонного піка поглинання знехтуйте. Порівняйте та інтерпретуйте отримані результати.
9. У чому полягає фізична суть явища кулонівської блокади, як і чому вона виникає?
10. Сформулюйте та обґрунтуйте умови, за яких на тунельній структурі може спостерігатися явище кулонівської блокади.
11. Побудуйте в температурному інтервалі 4,2–300 К приблизний графік залежності розмірів сферичної квантової точки від температури, за яких могло би спостерігатися явище кулонівської блокади на точці і проаналізуйте можливі температурні межі його спостереження.
12. Поясніть механізм протікання струму через тунельний бар'єр в умовах кулонівської блокади.

13. Поясніть, що таке одноелектронні процеси у тунельних структурах.
14. Поясніть зв'язок між явищем кулонівської блокади та одноелектронними процесами у тунельних структурах.
15. Що таке одноелектронні тунельні осциляції, коли і чому вони виникають і як ними можна керувати?
16. Що таке кулонівська драбина, як і чому вона виникає у тунельних структурах, що містять квантову точку?
17. Як практично можна використати явище кулонівської блокади?

НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАДГРАТКИ

У попередньому розділі ми розглянули питання окремих, дискретних структур низької вимірності – квантових шарів, квантових ниток, квантових точок. Тепер перейдемо до питання про структури, які отримують комбінацією великої кількості дискретних систем низької вимірності – квантових шарів, послідовно нарощених один на одного в напрямку, перпендикулярному до їхньої площини, – до питання про так звані надгратки.

Структура типу надгратки – це штучне утворення. Її існування передбачає існування щонайменше двох обов'язкових компонентів – природної кристалічної ґратки у межах кожного окремо взятого шару надгратки і штучної надструктури, яка формується певною послідовністю різних за властивостями шарів надгратки й основною вимогою до якої є періодичність штучного потенціалу, що формується цими шарами. Між природним періодичним потенціалом кристалічних ґраток шарів (складових частин надгратки) і штучним періодичним потенціалом надструктури, яка формує надгратку, є дві принципові відмінності: перший є тривимірним, останній – одновимірним; величина періоду природного потенціалу ґратки є порівняно малою (одиниці ангстремів), період штучного потенціалу надгратки – значно більший (сотні – тисячі ангстремів).

Схематично структура, яку називають надграткою, показана на рис. 3.1. У надгратках, які нині вирощують, реально кількість їхніх шарів становить щонайменше декілька сотень. Товщини шарів $A d_A$ і $B d_B$, що формують надгратку, як правило, різні. Але у добрих надгратках товщини однотипних шарів повинні бути однаковими. Розкид товщин шарів призводить до того, що в межах кожного окремо взятого шару надгратки енергетичний спектр носіїв заряду квантується по-різному, що за істотного розкиду їхніх структурних параметрів призведе до того, що надгратка просто перетвориться на неоднорідну структуру, в якій вільні носії заряду локалізуються у певних шарах, в яких виникають найглибші потенціальні ями.

Як неважко зрозуміти з рис. 3.1, поява штучного одновимірного потенціалу надгратки спричиняється наявністю саме періодичної послідовності великої кількості різнотипних шарів надгратки. Фізичний механізм виникнення цього потенціалу ми розглянемо нижче – він визначається природою шарів надгратки. А тепер акцентуємо увагу ось на чому.

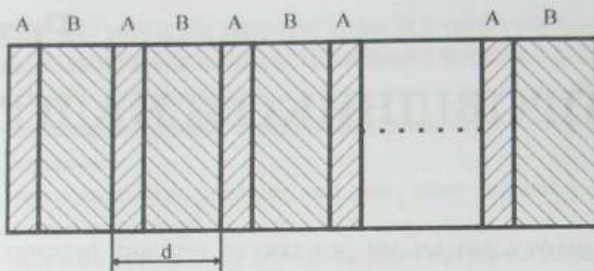


Рис. 3.1. Надгратка АВ: $d = d_A + d_B$ – період надгратки;
 d_A, d_B – товщини шарів А і В відповідно

Зрозуміло, що будь-яка періодична послідовність будь-яких тонких шарів створюватиме додатковий одновимірний періодичний потенціал. Але так само зрозуміло, що не за будь-яких просторових характеристик цих шарів поява такого додаткового одновимірного періодичного потенціалу зумовлюватиме появу принципово нових корисних фізичних властивостей такої структури порівняно з властивостями її складових.

Відомо, що під впливом будь-якого періодичного потенціалу неперервний енергетичний спектр вільних носіїв заряду розкладається на зонний (інша річ, що за тих чи інших кількісних характеристик періодичних потенціалів різна кількість енергетичних зон розділяється на смуги дозволених і заборонених енергій). Стосовно надгратки це означає, що під впливом її одновимірного періодичного потенціалу у додатковий зонний спектр розкладатиметься квазінеперервний енергетичний спектр електронів зони провідності й дірок валентної зони, вихідних для формування надгратки кристалів. Звичайно, це буде справедливо тільки для того напрямку, для якого з'являється додатковий періодичний потенціал, тобто для напрямку вздовж осі росту надгратки. Кількість нових смуг дозволених і заборонених енергій у межах C і V зон вихідних матеріалів, а відтак і їхня ширина безпосередньо залежатимуть від співвідношення між періодом надгратки, який визначає розміри її мінізон Бріллюена, і періодом кристалічної ґратки, який визначає розмір зон Бріллюена вихідного кристала.

З іншого боку, відомо, що під час руху вільного носія заряду у кристалі виникає невизначеність його енергії, зумовлена скінченним значенням часу релаксації τ у процесах розсіювання – $\Delta E = \hbar / \tau$. Якщо ця невизначеність перевищуватиме зазор між мінізонами дозволених енергій, носій заряду не локалізуватиметься в межах окремо взятої мінізони. У такому разі поява періодичної надбудови не приведе до появи нових фізичних властивостей штучної багатшарової структури, а отже, не буде підстав говорити про надгратку. Це накладає обмеження зверху на товщину шарів, які формують

надгратку. Математично це обмеження може бути сформульоване наочніше так: для того, щоб проявлявся мінізонний характер енергетичного спектра надграток, період надгратки d повинен бути меншим за довжину вільного пробігу носіїв заряду l .

З іншого боку, надгратка не може бути сформована, якщо в межах окремо взятого шару не сформована його тривимірна кристалічна ґратка. Це накладає обмеження на товщину шарів надгратки знизу – вона повинна бути не меншою за період ґратки a кристалів тих напівпровідників, які формують надгратку.

Враховуючи вищесказане, можна дати таке визначення надгратки: *надгратка* – це періодична послідовність шарів різних напівпровідників, нарощених один на одного у напрямку, перпендикулярному до площини шарів, товщина яких більша за період їхньої кристалічної ґратки, але менша за довжину вільного пробігу носіїв заряду.

Шари, що формують надгратку, можуть відрізнятися або хімічним складом, або характером легування (типом провідності), або тим та іншим одночасно.

Надгратки, утворені періодичною послідовністю двох напівпровідників різного хімічного складу, називають композиційними надгратками, або надгратками з гетероструктурами.

Надгратки, утворені періодичною послідовністю шарів одного і того самого напівпровідника n - і p -типу провідності, отриманих легуванням різними домішками, з можливими бездомішковими (i) прошарками між ними, називають легованими надгратками, або *nipi*-структурами.

Комбінуючи зміни хімічного складу шарів, що контактують між собою, і їхнє легування, отримують композиційні леговані надгратки.

Додаючи до двох напівпровідників третій, четвертий тощо і нарощуючи їх один на іншого з певною періодичністю, одержують так звані політипні надгратки. Можливі й інші типи надграток.

11.1. КОМПОЗИЦІЙНІ НАДГРАТКИ

Найпринциповішою ознакою надгратки як структури є наявність штучно створеного одновимірного періодичного потенціалу. Тому найпершим питанням, яке вимагає відповіді під час розгляду надграток, є питання про фізичну природу цього потенціалу.

Коли надгратка формується на гетероструктурах, тобто за рахунок квантових шарів різного хімічного складу, то з погляду можливості вільного руху електрона такі шари відрізняються значеннями заборонених для електрона смуг енергій у різних напівпровідниках. Внаслідок цього на кожному гетероконтакті виникають розриви у розташуванні усіх характеристичних енергетичних зон напівпровідників на просторовій енергетичній діаграмі надгратки. Оскільки ці розриви періодично повторюються, вони і формують одновимірний періодичний потенціал композиційної надгратки.

Очевидно, що взаємне розташування енергетичних зон різних напівпровідників на шкалі енергій буде різним. Як уже зазначалося в п. 7.4.1, таке розташування характеризують за допомогою спорідненості матеріалу до електрона χ . Оскільки спорідненість до електрона визначає енергію, яку необхідно затратити, щоб перемістити електрон з дна зони провідності на рівень вакууму, то на енергетичній зонній діаграмі надгратки нижче лежить край зони провідності того напівпровідника, спорідненість до електрона в якого є більшою.

Внаслідок відмінностей у спорідненостях до електрона і шириних заборонених зон різних напівпровідників на гетерограницях, що формують надгратку, виникають розриви у розташуванні дна зони провідності й вершини валентної зони шарів, що контактують. Величину цих розривів можна виразити так: C зона $-\Delta E_C = E_C^2 - E_C^1 = \chi_1 - \chi_2$, V зона $-\Delta E_V = E_V^2 - E_V^1 = \chi_1 + E_g^1 - \chi_2 - E_g^2 = \Delta E_C + \Delta E_g$. У цих співвідношеннях χ_1 , χ_2 і E_g^1 , E_g^2 – спорідненості до електрона і ширини заборонених зон шарів 1 і 2, що контактують, E_C^1 , E_C^2 , E_V^1 , E_V^2 – енергетичне положення країв їх C і V зон, $\Delta E_g = E_g^1 - E_g^2$.

Залежно від співвідношення між характеристичними параметрами шарів надгратки ΔE_C і ΔE_V можуть мати один і той самий або різні знаки. Якщо роз-

риви ΔE_c і ΔE_v мають протилежні знаки, тобто заборонена зона вузькощільного напівпровідника повністю розміщена на фоні забороненої зони широкощільного напівпровідника, то такі надгратки називають контраваріантними, або надгратками I типу. Схематично контраваріантна надгратка показана на рис. 3.2.

Якщо у межах окремо взятого шару надгратки його енергетичні характеристики не змінюються, то на просторовій енергетичній діаграмі надгратки це відповідає незалежному від координати положенню абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності. Якщо гетероконтакт є різким, то на цій самій діаграмі перехід між шарами здійснюється стрибкоподібно, що відповідає вертикальним ділянкам залежності енергії від координати. За таких умов одновимірний періодичний потенціал композиційної надгратки добре апроксимується просторовою послідовністю прямокутних потенціальних ям і бар'єрів.

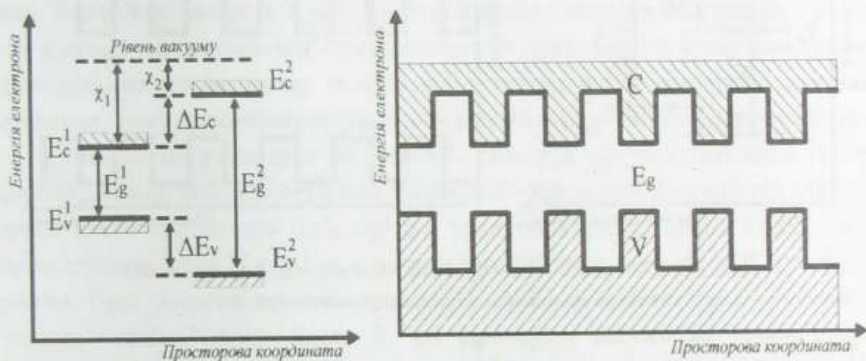


Рис. 3.2. Контраваріантна надгратка. Розташування країв зони провідності і валентної зони щодо рівня електрона у вакуумі у матеріалах до встановлення фізичного контакту між ними (ліворуч) і в композиційній контраваріантній надгратці (праворуч). Пояснення позначень – у тексті

Оскільки на енергетичній діаграмі енергія носіїв заряду різного знака відраховується у взаємно протилежних напрямках – електронів знизу вгору, а дірок зверху вниз, – то шари вузькощільного напівпровідника у контраваріантній надгратці є потенціальними ямами як для електронів, так і для дірок. Відповідно широкощільний напівпровідник відіграє роль потенціального бар'єра для носіїв заряду обох знаків. Це означає, що у контраваріантній надгратці вільні електрони і дірки просторово суміщені в шарах вузькощільного напівпровідника.

Якщо співвідношення спорідненості до електрона і ширин заборонених зон шарів надгратки, що контактують, таке, що краї C і V зон одного напівпровідника розміщені вище на шкалі енергій стосовно аналогічних характеристик другого напівпровідника, то розриви ΔE_c і ΔE_v енергетичних зон напівпровідників, що контактують, мають один і той самий знак. Такі надгратки називають коваріантними, або надгратками II типу. У цій ситуації можливі два різні випадки.

В одному випадку вершина валентної зони напівпровідника з меншою спорідненістю до електрона розташовується на фоні забороненої зони напівпровідника з більшою χ . Інакше кажучи, заборонені зони шарів надгратки, що контактують, частково перекриваються. Схематично такий варіант коваріантної надгратки показано на рис. 3.3.

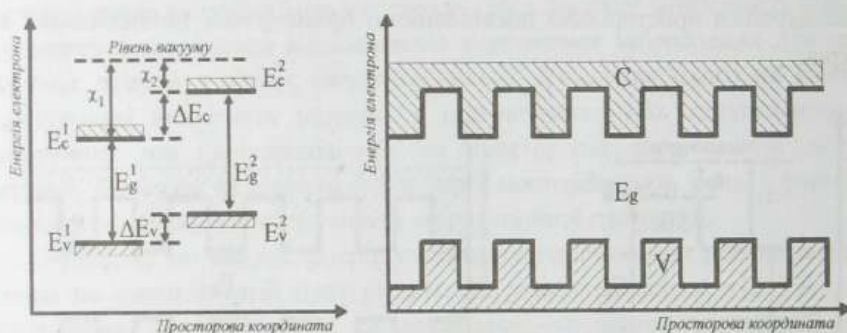


Рис. 3.3. Коваріантна надгратка з частковим перекриттям заборонених зон шарів, що контактують

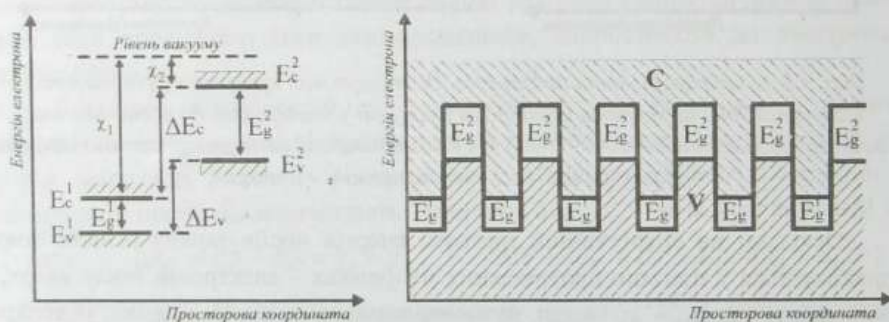


Рис. 3.4. Коваріантна надгратка за відсутності перекриття заборонених зон шарів, що контактують

В іншому разі вершина валентної зони напівпровідника з меншою спорідненістю до електрона розташовується на фоні енергій зони провідності

напівпровідника з більшою спорідненістю до електрона. Тоді заборонені зони шарів надгратки, що контактують, не перекриваються зовсім. Схематично такий варіант коваріантної надгратки показано на рис. 3.4.

Незважаючи на те, що надгратки, зображені на рис. 3.3 і 3.4, належать до одного типу, між ними є принципова відмінність. Вона стосується рівня концентрації вільних носіїв заряду в надгратках. У надгратці, показаній на рис. 3.3, енергія дозволених станів зони провідності більша за енергію станів валентної зони. Це означає, що у такій надгратці перехід електрона із зв'язаного стану валентної зони будь-якого шару у вільний стан зони провідності можливий тільки за рахунок активаційного процесу (вимагає затрати енергії). Крім того, якщо такий перехід здійснюється між абсолютним максимумом валентної зони та абсолютним мінімумом зони провідності шарів надгратки, він додатково повинен супроводжуватися ще й тунелюванням електрона, оскільки у коваріантних надгратках ці абсолютні екстремуми енергетичного спектра напівпровідників, що контактують, просторово розділені. Внаслідок цього за $T \rightarrow 0$ К концентрація і вільних електронів, і вільних дірок у таких надгратках теж прямуватиме до нуля. Стан з нульовою концентрацією вільних носіїв заряду за нульової температури характерний для напівпровідника, тому ці коваріантні надгратки називають напівпровідниковими.

У надгратці, показаній на рис. 3.4, ситуація принципово інша. Енергія квантових станів поблизу вершини валентної зони шарів 2 надгратки більша за енергію квантових станів поблизу дна зони провідності шарів 1. Відповідно стан надгратки, коли її валентна зона повністю заповнена, а зона провідності порожня, буде енергетично невідгідним. У такій ситуації частина електронів із зв'язаних станів V зони шарів 2, які розміщені високо на шкалі енергій, безактиваційно (без затрат енергії) переходитиме у вільні квантові стани C зони шарів 1, які розташовані нижче на цій шкалі. У результаті у такій надгратці навіть за 0 К виникатиме порівняно висока концентрація вільних електронів і дірок, просторово розділених між різними шарами надгратки. Вона буде більшою, ніж у типових напівпровідниках, але меншою, ніж у типових металах. Тому такі надгратки називають напівметалевими коваріантними надгратками.

Оскільки у коваріантній надгратці розриви C і V зон мають однаковий знак, то потенціальними ямами і бар'єрами для вільних електронів і дірок в ній є шари різних напівпровідників. Це означає, що у таких надгратках вільні електрони і дірки просторово розділені між різними шарами надгратки. Форма потенціальних ям і бар'єрів, як і для контраваріантних надграток, у коваріантних надгратках за вищеописаних умов близька до прямокутної.

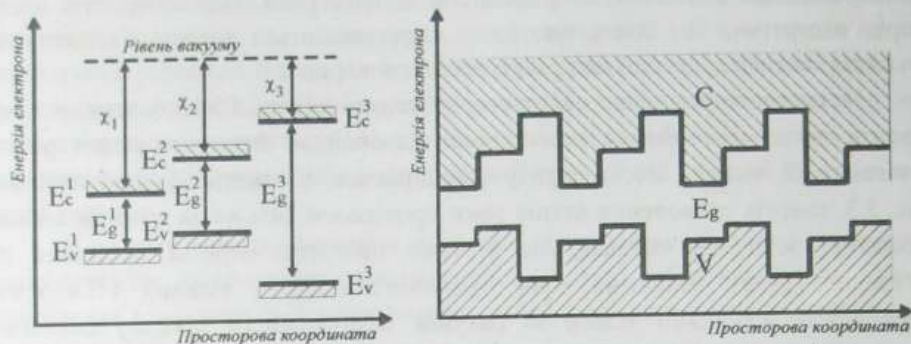


Рис. 3.5. Політипна трикомпонентна надгратка

Поєднання коваріантних і контраваріантних надграток дає політипні надгратки. Політипна надгратка є, щонайменше, трикомпонентною системою, у якій шари, що утворюють надгратку II типу, доповнюються широкоцилінним напівпровідником, який з кожним із двох попередніх шарів утворює надгратку I типу. Схематично політипну трикомпонентну надгратку показано на рис. 3.5. Як і у попередніх композиційних надгратках, у політипних надгратках потенціальні ями і бар'єри можна вважати прямокутними.

Як впливає з наведеної класифікації надграток, відправною точкою для неї є взаємне розташування енергетичних зон напівпровідників, що формують надгратку, на шкалі енергій. Внаслідок цього питання про точну величину розривів зон на межі двох напівпровідників, яка може змінюватися у широких межах, набуває надзвичайно принципового значення.

Ширини заборонених зон усіх практично важливих напівпровідників відомі доволі точно. Зважаючи на це, зонну картину гетеропереходу можна характеризувати величиною розриву або в зоні провідності, або у валентній зоні. Якщо відомий один із них, то знання ширини забороненої зони дає змогу одразу визначити й інший. У прикладних задачах важливішу роль зазвичай відіграє розрив зони провідності ΔE_c на межі гетеропереходу, оскільки в приладах, як правило, використовується рух вільних електронів. Водночас теоретично зазвичай легше і точніше оцінюється розрив у валентній зоні ΔE_v .

Коректне визначення величин розривів зон – непросте завдання. Методики, які застосовуються для визначення цих розривів (зазвичай це фотоелектронна спектроскопія в ультрафіолетовій і рентгенівській областях спектра, оптичне поглинання, вольт-фарадні характеристики переходів тощо), визначають їх переважно опосередковано – через порівняння результатів вимірювань з наперед вибраною моделлю гетеропереходу. Якщо не зовсім справедлива модель, то можуть виявитися несправедливими і отримані висновки. Зокрема, незначна кількість залишкових поверхневих зарядів на

межі розділу, які переважно не враховуються під час побудови енергетичних моделей гетеропереходів, може сильно спотворити результати багатьох експериментальних методик.

Найпростішою є ситуація для гетеропереходів в ізоперіодичних системах $A^{III}B^V$, таких, як $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ і $InAs - GaSb$. На підставі достатньо надійних експериментальних даних можна вважати, що в різких гетеропереходах $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ з орієнтацією межі розділу (100) розрив у валентній зоні становить $(15 \pm 3) \%$ від різниці ширин заборонених зон $GaAs$ і $Al_xGa_{1-x}As$ у центрі зони Бріллюена, хоча, насправді, розкид експериментальних даних є доволі значним – від наведеної величини до 40%. Якщо все-таки за базове значення розриву взяти величину 15%, а залежність ширини забороненої зони від складу $Al_xGa_{1-x}As$ вважати лінійною, то величину розриву ΔE_v в eB можна екстраполювати співвідношенням

$$\Delta E_v[Al_{1-x}Ga_xAs - GaAs] = (0,19 \pm 0,04)x. \quad (11.1)$$

Відповідно до викладеного вище знак $\Delta E_v[A - B]$ вважається додатним, якщо в напівпровіднику A вершина валентної зони розташована нижче ніж у напівпровіднику B .

Система $InAs - GaSb$ належить до гетероструктур, заборонені зони складових яких на шкалі енергій не перекриваються. Дно зони провідності $InAs$ розташовується нижче на шкалі енергій, ніж вершина валентної зони $GaSb$. За наявними даними розрив між ними ΔE_v^c становить

$$\Delta E_v^c = E_v^{GaSb} - E_c^{InAs} = 0,15 \pm 0,05 \text{ eB}. \quad (11.2)$$

Зважаючи на те, що ширина забороненої зони в $InAs$ за кімнатної температури дорівнює 0,36 eB, найнадійнішим значенням розриву у валентній зоні ΔE_v гетероструктури є підстави вважати величину

$$\Delta E_v[InAs - GaSb] = 0,51 \text{ eB}. \quad (11.3)$$

Якщо у системі $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ на величину ΔE_v припадає приблизно 15% від різниці ширин заборонених зон складових гетеропари, то відповідно значення $\Delta E_c / \Delta E_g$ лежить у межах 85%. Причиною того, що на гетеромежі такої структури розриви у валентній зоні є значно меншими від розривів у зоні провідності, є те, що складові гетеропари $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ по обидві сторони гетеропереходу мають одні і ті самі аніони – в даному випадку As . Це – так зване правило однакових аніонів. Воно є наслідком того, що хвильові функції валентної зони походять переважно з атомних хвильових функцій аніонів. Разом з тим фактом, що хвильові функції валентної зони, як правило, локалізованіші, ніж функції зони провідності, це свідчить про те, що валентна зона повинна зазнавати менших змін під час переходу від одного до іншого напівпровідника з однаковими аніонами, ніж зона провідності.

Значно складнішою є ситуація, коли гетероконтакт формують напівпровідники, що належать різним групам або парам груп періодичної системи хімічних елементів, наприклад, $Ge-GaAs$, $Ge-ZnSe$, $GaAs-ZnSe$ тощо. Різномірність матеріалів по обидва боки від гетеромежі для більшості її кристалографічних орієнтацій створює передумови для накопичення на межі розділу поверхневих зарядів і дипольних зсувів, величини яких істотно залежать від технології отримання гетеропереходів. Дипольний зсув і накопичений поверхневий заряд визначаються як розриви на межі розділу гетеропереходу усередненого потенціалу та усередненого нахилу потенціалу відповідно. І той, і інший дестабілізують гетероперехід.

Виникнення електричних чинників, які дестабілізують гетероперехід $Ge-GaAs$, і можливі реакції системи на їхню дію на прикладі гетеромежі кристалографічної орієнтації типу (100) пояснюють схеми розташування атомів на гетеропереході, наведені на рис. 3.6–3.8.

Особливістю атомних площин типу (100) в системі $GaAs$ є те, що вони формуються виключно атомами одного гатунку – або галієм, або миш'яком, а тому, з огляду на іонно-ковалентний характер хімічного зв'язку між Ga і As , є електрично зарядженими. Аналогічні площини кристала Ge є електрично нейтральними, оскільки хімічний зв'язок між атомами Ge є суто ковалентним. Тому на нереконструйованому $Ge-GaAs(100)$ гетеропереході виникають сильні електричні поля, спричинені накопиченням поверхневого заряду і дипольним зсувом. Такий висновок випливає із розв'язку рівняння Пуассона, який дає змогу встановити характер розподілу потенціалу на гетеропереході. Графічно цей розв'язок показано на рис. 3.6. Як бачимо, усереднений градієнт потенціалу U праворуч від переходу є додатним, а ліворуч – нульовим, тобто нахил залежності $U(x)$ змінюється на межі гетеропереходу, що відповідає накопиченню поверхневого заряду. Усереднені потенціали ліворуч і праворуч від переходу теж є різними, що відповідає наявності дипольного зсуву на гетеромежі. Отже, нереконструйований гетероперехід $Ge-GaAs(100)$ повинен бути нестабільним.

Запобігти накопиченню величезного результуючого поверхневого заряду, який дестабілізує межу розділу різних матеріалів, може взаємопроникнення атомів одного й іншого матеріалу через гетеромежу. Найпростіша модель реконструкції гетеромежі (100) переходу $Ge-GaAs$, яка зачіпає тільки одну атомну площину і дає змогу запобігти накопиченню поверхневого заряду, наведена як можливий приклад на рис. 3.7. Як бачимо, той самий розв'язок рівняння Пуассона за змінених граничних умов показує, що заміщення у площині гетеропереходу половини атомів Ga на атоми Ge дає змогу позбутися накопичення поверхневого заряду (відсутня зміна нахилу кривої залежності усередненого потенціалу від координати), але не може ліквідувати наявність дипольного зсуву на гетеромежі, величина якого – розрив усереднених значень потенціалу ліворуч і праворуч від гетеропереходу – на рис. 3.7 позначена через δ .

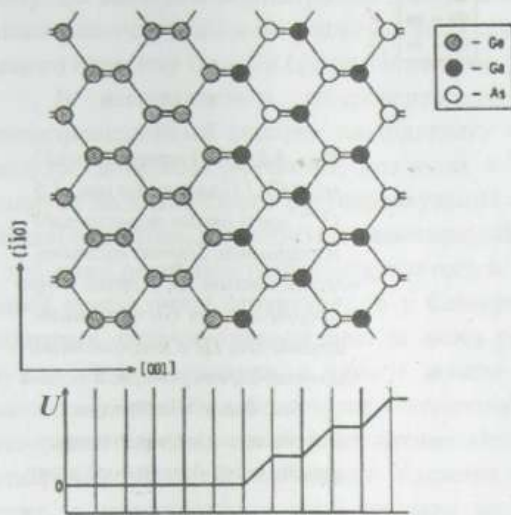


Рис. 3.6. (001) гетероперехід між Ge і GaAs. Першу атомну площину праворуч від (001) поверхні Ge формують атоми GaAs одного типу, у цьому разі – галію. Ця атомна площина без урахування поляризації зв'язків володіє від'ємним електричним зарядом. Наведений розподіл потенціалу U впоперек переходу отриманий інтегруванням зліва направо рівняння Пуассона.

Завдяки накопиченню поверхневого заряду праворуч від переходу виникає ненульове електричне поле. Воно не ліквідується поляризацією зв'язків. (Тут і до рис. 3.9 – згідно з Harrison W.A., Kraut E.A., Waldrop J.R. and Grant R.W. Phys. Rev. B18 (1978) 4402)

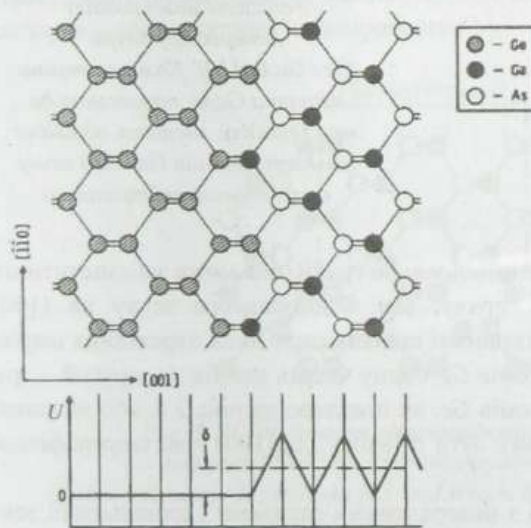


Рис. 3.7. (001) гетероперехід між Ge і GaAs, як на рис. 3.6, але із заміщенням половини атомів Ga у площині гетеропереходу на атоми Ge.

Усереднений нахил електростатичного потенціалу U в GaAs стає нульовим, тобто поверхневий заряд на межі розділу занулюється, але дипольний зсув δ залишається і не може бути знулений поляризацією зв'язків

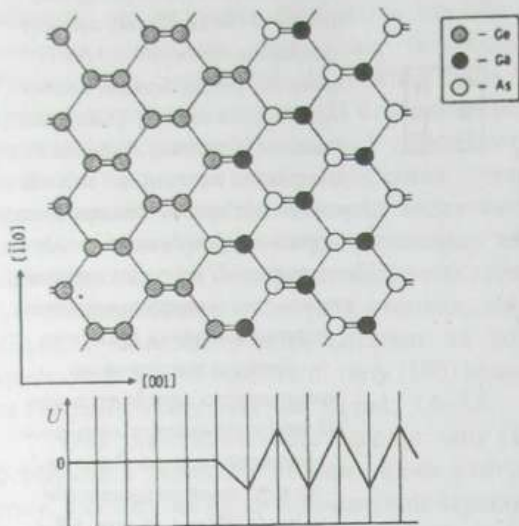


Рис. 3.8. (001) гетероперехід між Ge і GaAs, як на рис. 3.6 і 3.7, але з двома перехідними площинами. Перша містить чверть атомів As, а друга – три чверті атомів Ga при решітці атомів Ge. Це є найпростіша геометрія гетеропереходу, яка дає змогу ліквідувати накопичення як поверхневого заряду, так і дипольного зсуву

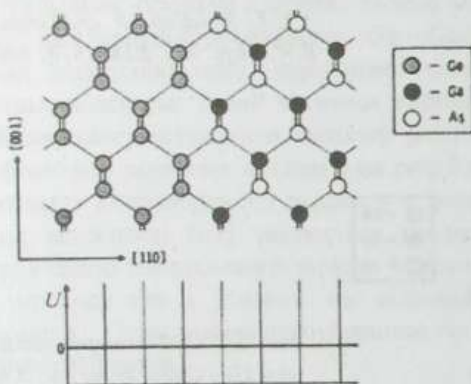


Рис. 3.9. Схематичне розташування атомів та електростатичний потенціал U в області межі розділу гетероструктури Ge / GaAs(110). Кожна атомна площина GaAs, паралельна до межі розділу, містить однакову кількість атомів Ga і As і тому є електрично нейтральною

Найпростіша модифікація атомної конфігурації, яка може забезпечити не тільки ліквідацію поверхневого заряду, але й дипольного зсуву на (100) гетеромежі Ge – GaAs, потребує наявності щонайменше двох перехідних шарів. Один із них містить три чверті атомів Ge і одну чверть атомів As, другий – три чверті атомів Ga і одну чверть атомів Ge, як показано на рис. 3.8, або навпаки. Така атомна конфігурація може вже бути стійкою для (100) кристалографічної орієнтації гетеромежі Ge – GaAs.

Шкідливі ефекти, пов'язані з поверхневими зарядами і дипольними зсувами на межі розділу двох напівпровідників, можна зменшити, якщо використовувати для формування гетеропереходу електрично нейтральні площини

сколювання, якими для сполук $A^{III}B^V$ і матеріалів IV групи є площини типу (110). Для сполук $A^{III}B^V$ ці площини містять однакову кількість атомів Ga і As , тому для досягнення електричної нейтральності на гетерограниці не потрібно ніякої реконструкції межі розділу. Схема такої гетеромежі на прикладі все того самого переходу $Ge - GaAs$ показана на рис. 3.9.

В неізовалентних гетеропереходах, які отримують нарощуванням напівпровідникової сполуки на підкладку з елементарного напівпровідника, виникає додаткова проблема, пов'язана з надзвичайно високою чутливістю сполуки до антифазного розупорядкування. В елементарних напівпровідниках обидві підгратки, що формують алмазоподібну структуру, містять атоми однієї і тієї самої речовини, наприклад, все того ж Ge . Що ж до хімічної сполуки тієї самої кристалічної структури, то у бездефектних гетеропереходах одна із її підграток, будучи продовженою за межу розділу, завжди повинна містити у вузлах катіони сполуки, а інша – завжди містити аніони. Але якщо немає механізму, який би забезпечував когерентне заповнення підграток, то локальне утворення зародків нової фази матиме випадковий характер. Це призведе до утворення областей, заповнення підграток в яких матиме різний характер, а отже, у нарощуваному шарі виникне антифазне розупорядкування. Схему виникнення антифазного розупорядкування на гетеромежі (110) в гетеросистемі $Ge - GaAs$ розкриває рис. 3.10. Висока ймовірність появи антифазного розупорядкування у разі нарощування шарів напівпровідникових сполук на шари елементарних напівпровідників є істотним стримуючим чинником практичного використання багатшарових структур типу “напівпровідникова сполука – елементарний напівпровідник”.

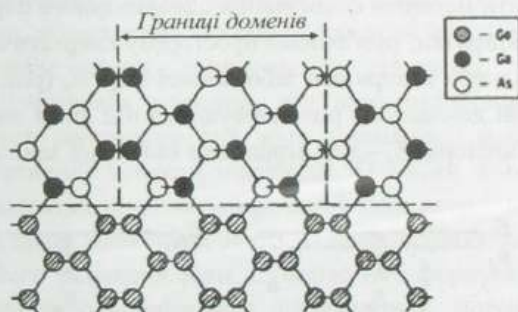


Рис. 3.10. Виникнення розупорядкування антифазних доменів при рості $GaAs$ на нереконструйованій поверхні (110) Ge .

(Згідно з Kroemer H., Polasko K.J. and Wright S.L., *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 763)

На закінчення розгляду питання про розриви просторового розташування екстремумів енергетичних зон напівпровідників, що контактують, на гетеро-

переходах і чинники, які можуть істотно вплинути на величини цих розривів і ускладнюють проблеми їхнього визначення, зазначимо, що властивості таких гетеропереходів є несиметричними не тільки для не доволі добре узгоджених гетеропар, як, наприклад, пара “напівпровідникова сполука – елементарний напівпровідник”, про яку ми щойно говорили. Подібні проблеми спостерігаються й у разі ізовалентних гетероструктур, утворених спорідненими матеріалами. Навіть для найкращих із них, таких, як гетеропара $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$, властивості структури залежать від того, нарощувався шар $GaAs$ на шар $Al_xGa_{1-x}As$ чи навпаки – шар $Al_xGa_{1-x}As$ нарощувався на шар $GaAs$. Причина полягає в тому, що якість гетерограниці, коли шар $GaAs$ нарощується на $Al_xGa_{1-x}As$, є, як правило, гіршою, ніж коли шар $Al_xGa_{1-x}As$ нарощується на $GaAs$.

11.2. ЛЕГОВАНІ НАДГРАТКИ

На відміну від композиційних, леговані надгратки виготовляють на базі фіксованого напівпровідника почерговим легуванням під час нарощування тонких квантово-розмірних шарів напівпровідника донорними та акцепторними домішками. Макроскопічні параметри напівпровідника, серед яких і заборонена зона, за низьких рівнів легування не змінюють своїх значень. Тому формування одновимірного періодичного потенціалу легованої надгратки не пов'язано зі зміною ширини забороненої зони, як у разі композиційних надграток. Першопричиною його формування є кулонівський потенціал іонізованих домішок.

Щоб з'ясувати механізм формування одновимірного періодичного потенціалу легованої надгратки, розглянемо просторову енергетичну діаграму легованого напівпровідника з шириною забороненої зони E_g (рис. 3.11). На цій діаграмі донорні рівні домішок E_d розташовуються під дном зони провідності E_c (рис. 3.11, а), а акцепторні E_a – над вершиною валентної зони E_v (рис. 3.11, б).

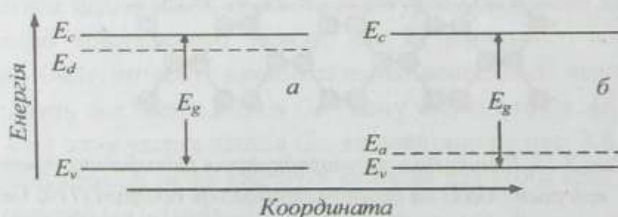


Рис. 3.11. Просторова енергетична діаграма напівпровідника, легованого донорними (а) й акцепторними (б) домішками

За відсутності зовнішніх впливів електрон у легованому донорами напівпровіднику може або міститися на донорному енергетичному рівні, або термічно збуджуватися в дозволені стани зони провідності. Відповідно у легованому акцепторами напівпровіднику електрон може перебувати або у зв'язаному стані у валентній зоні, або термічно збуджуватися на акцепторні рівні. Відповідно до цього за температури 0 К усі донорні рівні зайняті електронами, а всі акцепторні рівні вільні.

Ситуація кардинально змінюється, коли леговані донорами й акцепторами шари напівпровідника привести у фізичний контакт. На енергетичній шкалі донорні рівні легувальних домішок розташовуються вище від акцепторних. Оскільки будь-яка система завжди прямує до стану з мінімальною енергією, то електрони безактиваційно, без затрат енергії, переходитимуть з донорних центрів на акцепторні в сусідніх шарах надгратки. В результаті у легованій надгратці виникають шари з позитивно і негативно зарядженими домішковими центрами, які періодично чергуються.

Позитивно заряджений донор притягує електрон, а тому енергія, яку необхідно затратити, щоб перевести електрон з дна зони провідності, легованого донорами шару надгратки, на рівень вакууму, зростає щодо нелегованого напівпровідника. Це означає, що в легованих донорами шарах надгратки спорідненість матеріалу до електрона χ зростає. Відповідно до цього дно зони провідності таких шарів на енергетичній діаграмі надгратки опускається вниз відносно рівня, який відповідає нелегованому матеріалу.

У легованих акцепторами шарах надгратки ситуація зворотна. Іонізований акцептор має негативний заряд, тобто відштовхує електрон. Це спричиняє зменшення спорідненості до електрона у шарах надгратки, легованих акцепторами, а отже, підняття дна зони провідності на шкалі енергій.

Почергова зміна шарів, легованих то донорами, то акцепторами, приводить до почергових коливань під дією кулонівського потенціалу іонізованих домішок положення дна зони провідності напівпровідника на просторовій енергетичній діаграмі надгратки. Оскільки в кожній локальній точці легованої надгратки ширина забороненої зони одна і та сама, то в такт змінам положення краю зони провідності напівпровідника змінюватиметься і положення краю його валентної зони. Сумарно це і формуватиме остаточний вигляд результуючого одновимірного періодичного потенціалу легованої надгратки, першопричиною виникнення якого в такий спосіб є кулонівський потенціал іонізованих домішок.

В ідеальному випадку (крім спеціальних видів легування) можна вважати, що кожний індивідуальний шар легованої надгратки легований рівномірно, а перехід від шару до шару надгратки є доволі різким. Який вигляд матиме одновимірний періодичний потенціал такої надгратки?

Якщо розглядати формування кулонівського поля, яке діє з боку іонізованих домішкових центрів на електрон, то притягання останнього буде максимальним у центрі шару, легованого донорами. Відповідно у центрі шару, легованого акцепторами, максимальним буде відштовхування електрона. На границі шарів вплив донорів та акцепторів на електрон взаємно компенсується, тому тут ситуація буде фактично такою самою, як у нелегованому напівпровіднику. Наведені якісні міркування свідчать про те, що, на відміну від композиційних надграток, леговані надгратки не можуть характеризуватися одновимірним періодичним потенціалом у вигляді послідовності прямокутних ям і бар'єрів.

Вигляд потенціального рельєфу легованої надгратки, який створюється іонізованими домішками, можна знайти, розв'язавши рівняння Пуассона:

$$\frac{d^2U(z)}{dz^2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} [N_d(z) - N_a(z)], \quad (11.4)$$

де $U(z)$ – потенціальна енергія електрона в надгратці, $N_d(z)$ і $N_a(z)$ – концентрація іонізованих донорів та акцепторів відповідно у перпендикулярній до осі надгратки площині з координатою z ; ϵ – статична діелектрична проникність матеріалу надгратки.

Щоб розв'язати рівняння (11.4), необхідно задати граничні умови. Відповідно до вищесказаного, вони можуть бути сформульовані так: посередині легованих донорами чи акцепторами шарів одновимірне потенціальне поле надгратки повинно мати екстремуми.

Виберемо початок відліку координати вздовж осі надгратки періоду d посередині шару n -типу провідності. Тоді гранична умова для розв'язання рівняння Пуассона в межах цього шару набуває вигляду

$$\left. \frac{dU(z)}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (11.5)$$

а у межах шару надгратки, легованого акцепторами – вигляду

$$\left. \frac{dU(z)}{dz} \right|_{z=d/2} = 0. \quad (11.6)$$

Найпростіший вид легованої надгратки – це вид однорідно легованих шарів, коли в межах шару, легованого донорами, $N_d(z) = \text{const}$, а у межах шару, легованого акцепторами, $N_a(z) = \text{const}$. За таких умов інтегрування рівняння Пуассона (11.4) дає квадратичний у межах кожного легованого шару розв'язок $U(z)$:

$$U(z) = \begin{cases} \frac{2\pi e^2 N_d}{\epsilon} z^2, & |z| \leq \frac{d_n}{2} \\ 2U_0 - \frac{2\pi e^2 N_a}{\epsilon} \left(\frac{d}{2} - |z|\right)^2, & \frac{d}{2} - |z| \leq \frac{d_p}{2} \end{cases} \quad (11.7)$$

де d_n – товщина шару надгратки електронної провідності; d_p – товщина шару діркової провідності; $d = d_n + d_p$ – період надгратки.

U_0 у розв'язку (11.7) – це амплітуда $U(z)$:

$$U_0 = \frac{\pi e^2}{4\epsilon} (N_d d_n^2 + N_a d_p^2). \quad (11.8)$$

Отже, з розв'язку рівняння Пуассона випливає, що добрим наближенням для одновимірного періодичного потенціалу легованої надгратки є наближення потенціальних ям і бар'єрів, які в околі максимумів і мінімумів потенціального рельєфу мають параболічну форму і плавно переходять один в інший на межі легованих шарів.

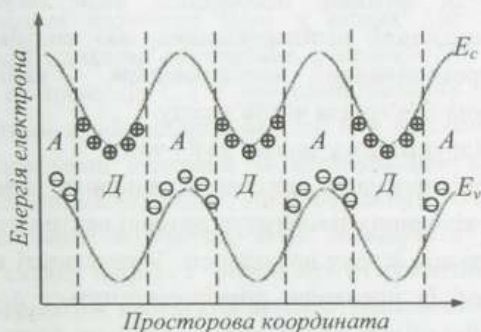


Рис. 3.12. Енергетичний профіль легованої надгратки:

A – шари, леговані акцепторами; D – шари, леговані донорами; “-” – енергетичні рівні іонізованих акцепторів; “+” – енергетичні рівні іонізованих донорів;

E_c – дно зони провідності; E_v – вершина валентної зони

Схематично енергетична діаграма легованої надгратки, яка визначається співвідношенням (11.7), показана на рис. 3.12. Як бачимо, абсолютні екстремуми валентної зони і зони провідності легованої надгратки відповідають різномісним її шарам, тобто заборонена зона легованої надгратки є непрямою у реальному просторі. Це означає, що у легованих надгратках вільні електрони і вільні дірки просторово розділені між різномісними шарами надгратки – електрони локалізуються у шарах, легованих донорами, дірки – у шарах,

легованих акцепторами. У цьому плані леговані надгратки подібні до композиційних коваріантних надграток.

Іншою особливістю легованих надграток є те, що відстань між енергетичним положенням абсолютних мінімумів зони провідності та абсолютних максимумів валентної зони надгратки на просторовій енергетичній діаграмі є меншою за ширину забороненої зони базового нелегованого матеріалу. Більше того, оскільки значення модульовального періодичного потенціалу легованої надгратки можна змінювати, змінюючи рівень легування шарів та їхню товщину, то, задаючи ті чи інші технологічні умови нарощування шарів і їхнього легування, можна цілеспрямовано змінювати розмір енергетичної щільності легованої надгратки аж до нульового і навіть від'ємного значення.

11.3. КОМПОЗИЦІЙНІ ЛЕГОВАНІ НАДГРАТКИ

До дуже цікавих фізично і важливих практично наслідків приводить поєднання у межах однієї структури композиційних і легованих надграток. Легування може бути двояким: однорідним, коли легуються і широкощільний, і вузькощільний напівпровідники, або модульованим, коли легується тільки широкощільний напівпровідник – напівпровідник, який створює потенціальний бар'єр для носіїв заряду.

Що цікавого відбувається у такому разі і чому?

Розглянемо напівпровідник, легований донорною домішкою. У такому напівпровіднику за скінченних температур донорні центри постачатимуть ту чи іншу кількість електронів у зону провідності. У результаті вільні електрони й іонізовані центри, які їх породили, розміщуватимуться в одній і тій самій області простору. Внаслідок цього перші під час свого руху ефективно (особливо за низьких температур) розсіюються на останніх, що в результаті призводить до зменшення рухливості вільних електронів.

Ситуація може змінитися, якщо один напівпровідник контактуватиме з іншим. Усе залежатиме від взаємного енергетичного розташування донорного рівня у першому напівпровіднику і дна зони провідності у другому. Якщо дно на шкалі енергій виявиться нижчим за рівень, то електрони з донорних станів в першому напівпровіднику перетікатимуть у зону провідності другого напівпровідника. Внаслідок цього перший напівпровідник збіднюється на вільні носії, а другий – збагачується. Іонізовані донорні центри і породжені ними вільні електрони просторово розділяються, внаслідок чого інтенсивність розсіювання електронів на іонізованих домішках значно зменшується. Це

зумовлює значне зростання рухливості носіїв заряду у тому інтервалі температур, де механізм домішкового розсіювання домінує.

Саме зазначені позитивні моменти у поведінці електронів у шарах різних легованих напівпровідників, які безпосередньо контактують, використовуються для створення композиційних легованих надграток. Вони проявляють себе і в однорідно легованих надгратках, оскільки концентрація вільних носіїв заряду в шарах, де останні локалізуються, перевищує концентрацію іонізованих домішок у цих самих шарах, і в модульовано легованих надгратках, де домішки і породжувані ними носії просторово розділені, але у разі останніх ефект підвищення рухливості вільних носіїв заряду набагато сильніший. Це пов'язано з тим, що у модульовано легованих надгратках можна створити високу густину вільних носіїв заряду в квантових ямах, не формуючи там донорних центрів – центрів розсіювання.

Очевидно, що потенціальний рельєф композиційної легованої надгратки повинен поєднувати основні принципові риси як одновимірного періодичного потенціалу композиційної надгратки (тобто розриви в положенні енергетичних зон на гетерограницях), так і вигини координатних профілів дна зони провідності і вершини валентної зони у межах шарів, як у легованих надгратках. Оскільки характер викривлень координатних залежностей положень абсолютних екстремумів C і V зон композиційної легованої надгратки визначається ефектами кулонівської взаємодії між вільними носіями заряду й іонізованими домішковими центрами та екрануванням кулонівських потенціалів, як і у разі легованих надграток, він повинен бути таким, щоб відтворити зонну діаграму легованої надгратки, якщо ліквідувати розриви, викликані зміною хімічного складу шарів. У результаті енергетичні діаграми композиційних легованих надграток набувають вигляду, показаного на рис. 3.13 і 3.14.

Як бачимо, викривлення положення країв енергетичних зон на просторовій енергетичній діаграмі надграток у межах шарів широкощільного і вузькощільного напівпровідників (з тих самих причин, що й у разі легованих надграток і модульовано легованих потенціальних ям) мають протилежні напрямки – край зони провідності у центрі шару широкощільного напівпровідника прогинається вниз, а вузькощільного – піднімається вгору. Вигини країв відповідних валентних зон у межах кожного шару мають аналогічний характер, оскільки, як вже наголошувалось, легування може спричинити викривлення енергетичних зон, але не зміну ширини забороненої зони напівпровідника. Передусім мається на увазі, що легування є слабким і не зумовлює появи домішкових зон, які можуть перекриватися із зонами дозволених енергій напівпровідника, чи хвостів густини станів у забороненій зоні.

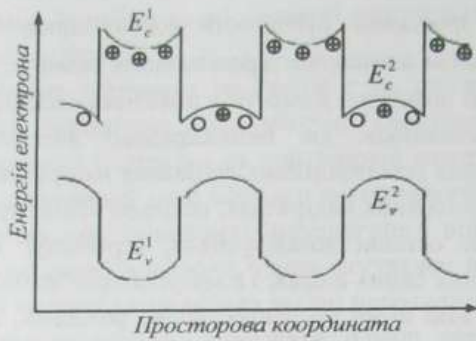


Рис. 3.13. Енергетичний профіль композиційної однорідно легованої надгратки. E_c і E_v – екстремуми C і V зон першого (1) і другого (2) напівпровідників відповідно. Енергетичні рівні донорів: “+” – іонізованих; чисте коло – неіонізованих

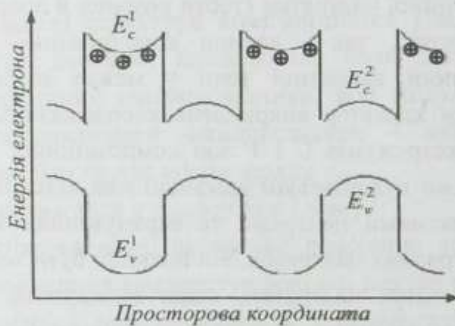


Рис. 3.14. Енергетичний профіль композиційної модульовано-легованої надгратки. Позначення ті самі, що на рис. 3.13

Підсумовуючи, можемо сказати, що композиційні леговані надгратки – це надгратки, які поєднують переваги надграток композиційних і легованих. Від композиційних надграток зберігається насамперед можливість формування різкої атомарно гладкої границі між шарами, від легованих надграток – можливість у доволі широких межах змінювати концентрацію вільних носіїв заряду, а за оптимально підбраного способу легування ще й збільшувати їхню рухливість. Останнє можна особливо ефективно забезпечити, якщо легувати не всі шари надгратки, а тільки ті, які є потенціальними бар'єрами для вільних носіїв заряду, тобто здійснювати так зване модульоване легування. Ситуація, коли один і той самий тип шарів надгратки є одночасно потенціальним

бар'єром і для електронів, і для дірок, реалізується у разі контраваріантних композиційних надграток, тому саме такі композиції найдоцільніше поєднувати з легуванням.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення надгратки та сформулюйте обмеження знизу і зверху на товщини шарів, які її формують.
2. Дайте визначення композиційних, легованих, композиційних легованих і політипних надграток.
3. Поясніть фізичний механізм формування одновимірного періодичного потенціалу композиційних надграток та обґрунтуйте його форму.
4. Сформулюйте критерії та прокласифікуйте композиційні надгратки.
5. Охарактеризуйте спільні і відмінні риси енергетичної структури та поведінку електронів і дірок у контраваріантних і коваріантних надгратках, причини їхнього виникнення.
6. Поясніть умови і причини виникнення напівпровідникових і напівметалевих композиційних коваріантних надграток.
7. Сформулюйте правило однакових аніонів і причини його виникнення під час формування енергетичної структури гетеропереходів у композиційних надгратках.
8. Охарактеризуйте основні чинники, що дестабілізують гетероперехід різнорідних матеріалів, причини їхнього виникнення та наслідки, до яких приводить їхній вплив відносно структури гетеропереходу.
9. Поясніть фізичний механізм формування одновимірного періодичного потенціалу легованих надграток та обґрунтуйте його форму.
10. Охарактеризуйте спільні та відмінні риси енергетичної структури та поведінки електронів і дірок у композиційних коваріантних і легованих надгратках, причини їхнього виникнення.
11. Поясніть фізичний механізм формування одновимірного періодичного потенціалу композиційних легованих надграток та обґрунтуйте його форму.
12. Охарактеризуйте спільні та відмінні риси енергетичної структури та поведінки електронів і дірок у композиційних однорідно та модульовано легованих надгратках, причини їхнього виникнення.

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР НАДГРАТОК

Формування енергетичного спектра надграток, як і формування енергетичного спектра кристала, можна розглядати у двох різних аспектах, залежно від того, яке наближення для розв'язання задачі вибрати як нульове. Якщо за нульове наближення вибрати електрон у потенціальних ямах, із одновимірної періодичної послідовності яких формуються надгратки, можна отримати аналог теорії сильно зв'язаного електрона в застосуванні до надгратки. Якщо ж за нульове вибрати наближення вільного електрона в зоні провідності, розглядаючи одновимірне періодичне поле надгратки як збурення, можна одержати аналог теорії слабо зв'язаного електрона для надгратки. І те, й інше наближення ведуть до одного і того самого результату – мінізонного енергетичного спектра надграток.

12.1. МІНІЗОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА НАДГРАТОК

Проаналізуємо спочатку формування енергетичного спектра електронів у надгратках під кутом зору наближення сильно зв'язаного електрона, оскільки це наближення є особливо наочним. У цьому наближенні у разі розв'язування рівняння Шредінгера для електрона в одновимірному, періодичному вздовж осі OZ надгратки, полі $U(z)$ з періодом d

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}\psi(z) &= E\psi(z) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(z) \\ U(z) &= U(z+d) \end{aligned} \right\} \quad (12.1)$$

розв'язок рівняння для окремо взятої потенціальної ями вважається відомим.

Відомо, що в окремо взятій потенціальній ямі енергетичний спектр електронів у напрямку обмеження їхнього вільного руху є дискретним. Ми знаємо також, що хвильова функція електрона в ямі (якщо яма не є нескінченно глибокою) не обривається на краю, а експоненційно спадає з відстанню z від стінок ями за законом

$$\Psi = \text{const} \cdot e^{-\chi z}, \quad (12.2)$$

де

$$\chi = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}, \quad (12.3)$$

E – енергія електрона; U_0 – глибина потенціальної ями.

Експоненційний характер спадання хвильової функції веде до того, що у разі наближення потенціальних квантових ям одна до одної хвильова функція електрона однієї ями починає захоплювати область простору, що вже належить сусідній ямі. Оскільки це справедливо для будь-якої пари ям, то звідси випливає, що електрон може бути знайдений з деякою ймовірністю у будь-якій ямі, тобто ями обмінюються електронами. Зрозуміло, що обмін переважно відбувається тільки між найближчими сусідами. Дві будь-які ями обмінюються електронами завдяки послідовним обмінам сусідніх ям. Як результат, під час формування надгратки електрони не локалізуються в окремих потенціальних квантових ямах, а мають можливість переміщатися по надгратці від ями до ями завдяки обмінному ефекту.

Згідно з принципом Паулі в одному квантовому стані будь-якої системи не може бути більше від одного електрона. Під час формування надгратки ця заборона веде до того, що ефект обміну електронами між квантовими ямами зумовлює розщеплення дискретних енергетичних рівнів електронів окремих квантових ям у вузькі енергетичні смуги. Ці смуги в енергетичному спектрі носіїв зряду в надгратках називають дозволеними енергетичними мінізонами надграток. Оскільки надгратка є стабільною структурою і повинна володіти меншою енергією, ніж така сама кількість ізольованих потенціальних ям, то квантові енергетичні рівні у мінізони розщеплюються так, що мінімальна енергія електрона в смузі є меншою за енергію відповідного дискретного енергетичного рівня в ізольованій потенціальній ямі.

Величина розщеплення квантового рівня електрона в потенціальній ямі в енергетичну мінізону надгратки буде тим більшою, чим сильнішим буде перекриття хвильових функцій електронів сусідніх ям. Оскільки хвильові функції електронів з відстанню спадають тим повільніше, чим меншою є величина χ , тобто чим більшим є значення енергії рівня E в ямі завглибшки U_0 , то ширина дозволеної для електрона мінізони виявляється тим меншою, чим нижче розташована вона на шкалі енергій.

Сказане щодо електронів буде справедливим і для дірок. Тому трансформований взаємодією потенціальних ям мінізонний енергетичний спектр надгратки як одновимірної періодичної послідовності цих ям, з урахуванням того, що на єдиній енергетичній шкалі енергія електронів і дірок відраховується у протилежних напрямках, набуває вигляду, схематично показаного на рис. 3.15.

Як ми вже зазначали, формування енергетичного мінізонного спектра надграток із енергетичного спектра ізольованих потенціальних ям під час їхнього зближення за природою є аналогічним до формування зонного спектра кристала з дискретних енергетичних рівнів ізольованих атомів, коли останні утворюють періодичну структуру кристала. Відмінності мають суто кількісний характер і спричиняються тим, що період природного тривимірного періодичного потенціалу кристала є набагато меншим за період штучного одновимірного періодичного потенціалу надгратки. До того ж у природному

кристалі періодичність кристалічного потенціалу є тривимірною, внаслідок чого дискретний енергетичний спектр ізольованих атомів розпадається на зонний у будь-якому просторовому напрямку, тоді як у надгратці – тільки у напрямку, паралельному до осі її росту. У напрямках, перпендикулярних до осі росту надгратки, її енергетичний спектр залишається квазінеперервним, таким, яким він є для цих напрямків у межах зони провідності і валентної зони вихідного кристала.

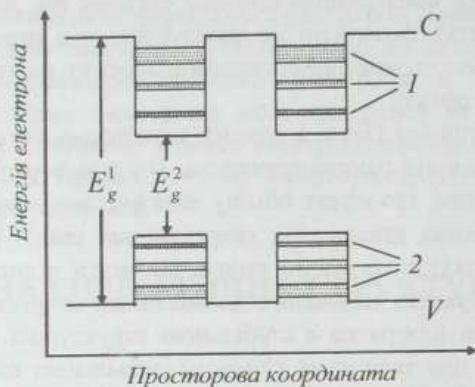


Рис. 3.15. Енергетичний мінізонний спектр надгратки:

1 – мінізони зони провідності C ; 2 – мінізони валентної зони V ; E_g^1 і E_g^2 – ширини заборонених зон вихідних напівпровідників

Реально у надгратці на мінізони дозволених і заборонених енергій розпадається не тільки той інтервал енергій квазінеперервного спектра C і V зон вихідного напівпровідника, який відповідає значенням енергій від дна до вершини потенціальної ями, а набагато ширша смуга енергій валентної зони і зони провідності (за деяких кількісних характеристик потенціальних ям і бар'єрів – можливо, й увесь діапазон енергій цих зон). Щоб підкреслити цей факт, мінізони енергій надгратки поділяють на так звані підбар'єрні і надбар'єрні. Останнє й фіксує ту обставину, що мінізони надгратки виникають не тільки у діапазоні значень енергій зони провідності і валентної зони вихідних напівпровідників, які відповідають потенціальній ямі, але і за вищих її значень. Інша річ, що, починаючи з деякого рівня енергії, відповідні мінізони можуть перекриватися і утворювати в такий спосіб неперервний енергетичний спектр, подібно до того, як формується енергетична структура металу. Але це не порушує загального принципу, а тільки відображає той факт, що остаточний результат визначається дією конкретних фізичних параметрів, які характеризують вихідні матеріали і надгратку загалом.

Виникнення надбар'єрних мінізон надгратки неможливо зрозуміти в наближенні квазізв'язаного електрона, тобто у межах трансформації енергетичного спектра потенціальних ям під час їхнього об'єднання в надгратку. Для цього потрібно розглянути загальнішу задачу трансформації енергетичного спектра вільного електрона зони провідності чи вільної дірки валентної зони тривимірного кристала під впливом одновимірного періодичного потенціалу надгратки. Інакше кажучи, у такому разі придатнішим для розгляду є наближення слабо зв'язаного електрона.

У наближенні слабо зв'язаного електрона для надгратки за нульове наближення береться розв'язок рівняння Шредінгера для вільного електрона зони провідності вихідного кристала

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}\psi(r) &= E\psi(r) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \\ V(r) &= V(r+a) \end{aligned} \right\}, \quad (12.4)$$

де $V(r)$ – потенціальна енергія електрона у кристалі, яка є періодичною з періодом ґратки кристала a . Потенціальна енергія періодичного поля надгратки з періодом $d \gg a$ $U(z) = U(z+d)$ розглядається як збурення.

У першому порядку теорії збурень поправка до енергії електрона $E'(k_z)$ визначається діагональним матричним елементом оператора збурення

$$E'(k_z) = U_{k_z, k_z} = \int \psi_{k_z}^{0*}(z) U(z) \psi_{k_z}^0(z) dz = \frac{1}{L} \int_0^L U(z) dz = \langle U \rangle \quad (12.5)$$

і дорівнює усередненому по довжині надгратки значенню потенціальної енергії U , тобто приводить до зміщення, яке не залежить від k_z .

У другому порядку теорії збурень для більшості станів поправка до енергії електрона практично дорівнює нулю. Але існують стани, для яких наявність періодичного за координатою збурення $U(z) = U(z+d)$ з періодом d приводить до поправок до енергії і хвильової функції, що перетворюються на нескінченність. Фізично це означає, що такі стани вироджуються. Вони відповідають значенням хвильового числа k_z , кратним до значення π/d . У цих точках, які є границями зон Бріллюена надгратки, енергія електрона зазнає розривів величиною $2C_b$, де C_b – коефіцієнт розкладу функції $U(z)$ у ряд Фур'є. Розрив у спектрі енергії електронів у надгратці веде до виникнення заборонених зон на фоні енергій, які належали зоні провідності незбуреного потенціалом $U(z)$ кристала – виникає мінізонний енергетичний спектр надгратки. Ширина дозволених мінізон енергії буде тим меншою, а ширина заборонених зон тим більшою, чим нижче ці зони розташовані на шкалі енергій. Схематично утворення енергетичних мінізон зони провідності надгратки показано на рис. 3.16.

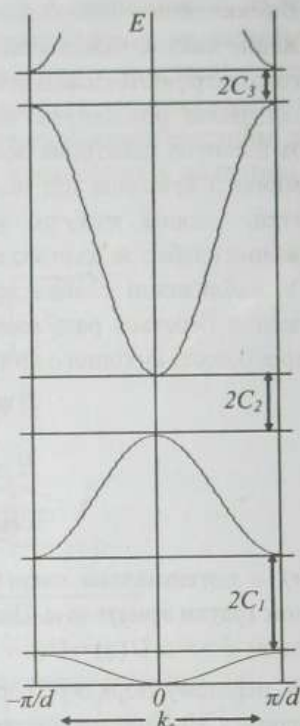
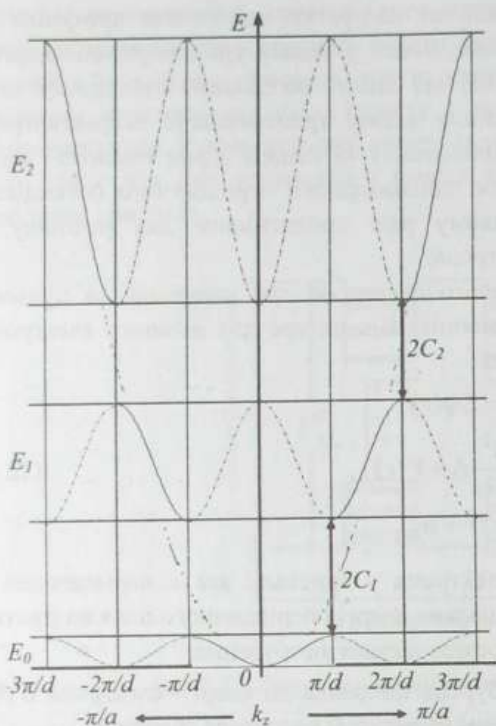


Рис. 3.16. Утворення енергетичних мінізон в зоні провідності кристала з періодом a під впливом одновимірного потенціалу надгратки з періодом d . Кількість мінізон E_n , що виникають, визначається відношенням d/a . Штриховою лінією показано параболічну залежність $E(k_z)$ у вихідному кристалі

Рис. 3.17. Спектр енергії електронів у першій мінізоні Бріллюена надгратки

Величина періоду потенціального поля кристалічної структури визначає розмір зон Бріллюена в k -просторі. Оскільки період надгратки d набагато більший за період тривимірного кристала a , то для напрямку, паралельного до осі надгратки, розмір першої зони Бріллюена надгратки по k_z від $-\pi/d$ до π/d значно менший від розмірів першої зони Бріллюена $[-\pi/a; \pi/a]$ вихідного кристала. Цю зону називають першою мінізоною Бріллюена надгратки. У межах першої мінізони Бріллюена надгратки зібрані усі фізично нееквівалентні стани надгратки, так само, як у межах першої зони Бріллюена кристала зібрані усі його фізично нееквівалентні стани.

Оскільки потенціальне поле надгратки $U(z)$ періодичне з періодом d , залежність енергії електрона від хвильового числа $E(k_z)$ в межах кожної

дозволеної мінізони енергій також є періодичною функцією з періодом $2\pi/d$, тобто

$$E(k_z + 2\pi/d) = E(k_z). \quad (12.6)$$

Періодичність функції $E(k_z)$ дає змогу встановити її вигляд для будь-якого інтервалу зміни хвильового числа k_z , тобто у межах будь-якої мінізони Бріллюена, якщо вигляд цієї залежності відомий у межах хоча б однієї із них. Для цього залежність $E(k_z)$, показану для кожної із дозволених енергетичних мінізон суцільними лініями на рис. 3.16, необхідно продовжити у сусідні мінізони Бріллюена праворуч і ліворуч, як це показано на тому самому рисунку пунктирною лінією. Це дає змогу зручно подати енергетичну мінізонну структуру надгратки, використовуючи тільки її першу мінізону Бріллюена, в якій, ще раз нагадаємо, зібрані всі фізично нееквівалентні стани електрона в надгратці. Для цього ділянки залежності $E(k_z)$, показані суцільними лініями на рис. 3.16, можуть бути перенесені у першу мінізону Бріллюена зміщенням їх на величину, кратну до періоду $2\pi/d$ функції $E(k_z)$. У результаті отримаємо спектр енергії електронів у першій мінізоні Бріллюена надгратки, показаний на рис. 3.17.

Характерною особливістю мінізонного енергетичного спектра надгратки є те, що екстремуми її енергетичних мінізон у k просторі розміщені тільки в центрі або на краях мінізони Бріллюена. Такий результат є наслідком одновимірності періодичного потенціалу надгратки. У будь-яких двох сусідніх мінізонах їхні абсолютні екстремуми рознесені у k -просторі за значенням k_z . Цю специфіку мінізонної структури надграток важливо пам'ятати, оскільки вона визначає багато особливостей їхніх фізичних властивостей, зокрема, специфіку внутрішньомінізонного оптичного поглинання надграток, про яке йтиметься нижче.

12.2. ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАДГРАТОК

Як і для будь-якої напівпровідникової кристалічної структури, важливими енергетичними характеристиками надграток, що визначають їхні основні фізичні властивості, є закон дисперсії вільних носіїв заряду та ширина забороненої зони надгратки.

Основною особливістю закону дисперсії вільних носіїв заряду надграток є його різка анізотропність. Оскільки одновимірний періодичний потенціал надгратки U не залежить від просторових координат x і y , рух носіїв заряду в площині XOY залишається вільним, тому залежність енергії носіїв від компонент хвильового числа k_x і k_y залишається такою самою, як у вихідному кристалі й у найпростішому випадку – параболічною ізотропною:

$$E(k_x, k_y) \equiv E_{II}(k_{II}) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m}, \quad (12.7)$$

де $k_{II} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ – значення хвильового числа k у площині, паралельній до шарів надгратки.

Частина енергетичного спектра, пов'язана з рухом носіїв заряду перпендикулярно до площини шарів надгратки (вздовж осі надгратки) $E(k_z) \equiv E_{\perp}(k_{\perp})$ має мінізонний характер. Відмінність характеру руху носіїв заряду паралельно і перпендикулярно до шарів надгратки і спричиняє різку анізотропію закону дисперсії $E(k)$:

$$E(k) = E(k_x, k_y) + E(k_z) = \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m} + E_{\perp}(k_{\perp}). \quad (12.8)$$

Аналitична залежність $E_{\perp}(k_{\perp})$ загалом визначається характером одновимірного періодичного потенціалу надгратки $U(z)$. Крім того, вона є різною для підбар'єрних і надбар'єрних мінізон у зв'язку з різною їхньою шириною.

Підбар'єрні мінізони, що утворюються з локальних станів у мінімумах потенціалу надгратки $U(z)$, мають малу ширину, що визначається тунельною прозорістю потенціальних бар'єрів надгратки. Вони можуть бути описані у наближенні сильного зв'язку законом дисперсії

$$E_n(k_z) = E_n^0 - (-1)^n \Delta_n \cdot \cos k_z d, \quad (12.9)$$

де E_n^0 – вихідний рівень електрона в квантовій ямі; $2\Delta_n$ – ширина n -ї мінізони; d – період надгратки; квантове число $n = 0, 1, 2, 3 \dots n_0$, тобто набуває усіх значень від нуля до максимально можливої величини n_0 .

Закон дисперсії (12.9) відповідає умові періодичності залежності енергії електрона від хвильового числа $E(k_z)$, яка задається співвідношенням (12.6). Він записаний для симетричних відносно нуля границь першої зони Бріллюена і справедливий для всього діапазону значень хвильового числа k_z у межах зони від $-\pi/d$ до $+\pi/d$. Множник $(-1)^n$ у співвідношенні (12.9) враховує той факт, що мінімуми і максимуми енергетичних мінізон на шкалі $0k_z$ по чергово міняються місцями, послідовно переходячи від мінізони до мінізони. Отже, для основної ($n = 0$) і всіх парних мінізон зони провідності абсолютний мінімум енергії відповідає центру зони Бріллюена ($k_z = 0$), а для непарних мінізон – її границям ($k_z = \pm\pi/d$).

Значення E_n^0 і Δ_n , а також кількість підбар'єрних мінізон n_0 визначаються параметрами потенціалу надгратки. E_n^0 зростає зі збільшенням амплітуди A потенціального поля $U(z)$ і зменшенням його періоду d , а Δ_n

експоненційно зменшується у разі збільшення цього періоду. Кількість підбар'єрних мінізон n_0 залежить від обох параметрів одночасно і визначається так званою "потужністю" потенціалу надгратки – величиною mAd^2/\hbar^2 .

Зважаючи на співвідношення (12.8) і (12.9), енергетичний спектр електрона у надгратці для підбар'єрних мінізон графічно можна подати так, як це показано на рис. 3.18.

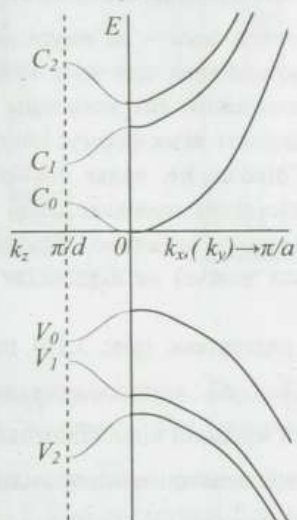


Рис. 3.18. Залежність енергії E від хвильового вектора паралельно (k_z) і перпендикулярно (k_x, k_y) до осі росту надгратки

Як і у разі дискретизації енергетичного спектра вільної частинки в одновимірній потенціальній ямі, наявність заборонених смуг енергій у спектрі надгратки для напрямку k_z перпендикулярно до шарів надгратки ще не означає, що для електрона зони провідності чи дірки валентної зони з'являються додаткові смуги заборонених енергій, оскільки в двох інших напрямках, паралельних до шарів надгратки, рух електронів і дірок залишається вільним і для цих напрямків руху енергія вільних носіїв заряду продовжує змінюватися квазінеперервно. Отже, мінізонний спектр надгратки реально означає тільки, що рух електронів і дірок у надгратці має квазидвовимірний характер (префікс квазі- підкреслює, що мінізони мають скінченну, а не нульову ширину). Додаткові значення справді забороненої для електрона енергії виникають тільки між найнижчою мінізоною зони провідності і найвищою мінізоною валентної зони.

На відміну від підбар'єрних, надбар'єрні мінізони – це широкі смуги енергій. Відповідно задати аналітично залежність $E(k_z)$ для електрона в межах всієї мінізони Бріллюена для надбар'єрних мінізон неможливо, як і для зон дозволених енергій звичайних кристалів. Це можна зробити тільки в околі мінімумів мінізон, де залежність $E(k_z)$ для вільних носіїв заряду у найпростішому випадку залишається квадратичною.

Тепер зупинимося на питанні ширини забороненої зони надграток E_g^{HG} .

За означенням заборонена зона – це смуга заборонених для електрона енергій між найнижчим дозволеним для нього енергетичним рівнем зони провідності і найвищим дозволеним енергетичним рівнем валентної зони. У потенціальних ямах, послідовність яких формує надгратку, квантово-механічна частинка, як ми знаємо, ніколи не падає на дно. Отже, доки розмірне квантування енергетичного спектра проявляє себе, ширина забороненої зони надгратки ніколи (за винятком, можливо, деяких ситуацій коваріантних надграток, про що йтиметься нижче) не відповідає ширині забороненої зони вихідного напівпровідника.

У контраваріантних надгратках (рис. 3.19) ширина їхньої забороненої зони $E_g^{HG} = E_0^C - E_0^V$, де E_0^C і E_0^V – положення дна основної мінізони провідності і вершини валентної мінізони відповідно завжди є більшою за ширину забороненої зони вузькощільниного напівпровідника E_g^0 , який формує потенціальні ями в надгратці як для електронів, так і для дірок.

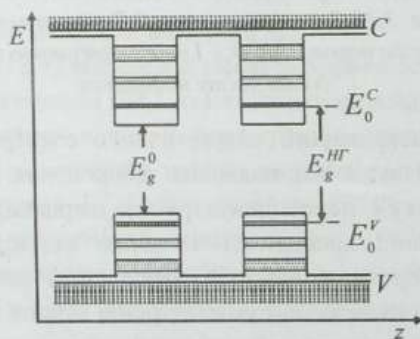


Рис. 3.19. Підбар'єрні і надбар'єрні мінізони енергетичного спектра контраваріантної надгратки

У коваріантних надгратках, в яких абсолютні екстремуми C і V зон розділені просторово, ширина забороненої зони надгратки, яка є непрямою в реальному просторі, може бути як меншою, так і більшою за ширини

заборонених зон напівпровідників E_g^1 і E_g^2 , які її формують. Усе залежить від співвідношення між спорідненостями до електрона складових надгратки, ширинами їхніх заборонених зон, а також від товщин шарів. Цю ситуацію наочно пояснюють наведені на рис. 3.20 схеми мінізонних енергетичних спектрів коваріантних надграток, виготовлених з одних і тих самих матеріалів, товщини шарів у яких істотно відрізняються.

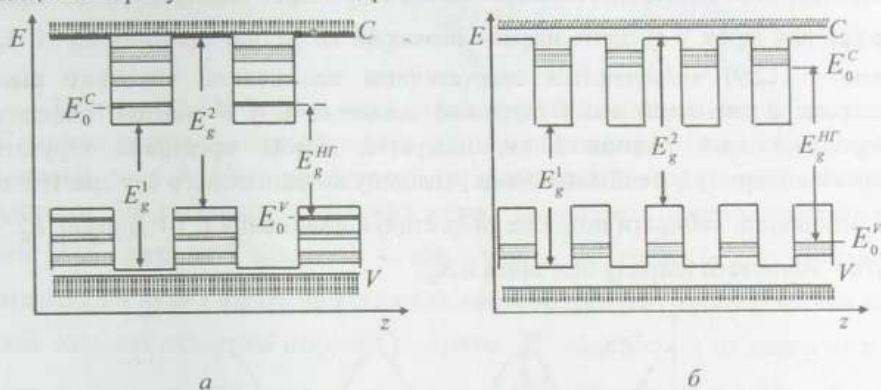


Рис. 3.20. Підбар'єрні і надбар'єрні мінізони енергетичного спектра коваріантної надгратки з "товстими" (а) і "тонкими" (б) шарами

Як бачимо з рис. 3.20, а, доки товщини шарів надгратки порівняно великі, то основні мінізони C і V зон достатньо близько розташовуються до дна потенціальних ям (внаслідок малої ширини ями) і є достатньо вузькими (у результаті невисокої прозорості товстого потенціального бар'єра). За доволі тонких шарів надгратки мінізони піднімаються вгору внаслідок звуження потенціальних ям і розширюються внаслідок зростання прозорості звужених потенціальних бар'єрів. На рис. 3.20, б показана гранична ситуація настільки вузьких ям, що в них поміщається всього по одній підбар'єрній мінізоні.

Якщо індексом "1" позначити енергетичні параметри напівпровідника, який є потенціальною ямою для електронів у коваріантній надгратці, а індексом "2" – енергетичні параметри напівпровідника, що є потенціальною ямою для дірок, то між шириною забороненої зони надгратки E_g^{HR} і цими параметрами вихідних напівпровідників можна записати таке співвідношення:

$$E_g^{HR} = E_0^C - E_0^V = E_g^2 + \Delta E_0^C + \Delta E_0^V - (\chi_1 - \chi_2), \quad (12.10)$$

де $\Delta E_0^C = E_0^C - E_C^1$, $\Delta E_0^V = E_V^2 - E_0^V$. Як бачимо, ширина забороненої зони коваріантної надгратки може бути меншою за ширину забороненої зони напівпровідника, що є потенціальною ямою для дірок у надгратці, дорівнювати

їй чи бути більшою за неї залежно від співвідношення між сумою енергій квантування $\Delta E_0^C + \Delta E_0^V$ у шарах надгратки і різницею спорідненостей до електрона $\chi_1 - \chi_2$ напівпровідників, що формують ці шари. Ширина забороненої зони напівпровідника, що є потенціальною ямою для електронів у коваріантній надгратці, не впливає безпосередньо на ширину забороненої зони надгратки, хоча опосередковано цей вплив існує через висоту потенціального бар'єра для дірок у сусідніх шарах. Зважаючи на те, що значення E_0^C і E_0^V згідно з (12.9) визначаються енергетичним положенням вихідного рівня електрона в квантовій ямі і шириною основних C і V мінізон, шириною забороненої зони композиційних надграток можна ефективно керувати, змінюючи ширину потенціальної ями і товщину потенціального бар'єра. Перше дає можливість вибирати потрібне енергетичне положення C і V мінізон $E_0^{C,V}$, друге – змінювати ширину цих мінізон Δ_0 .

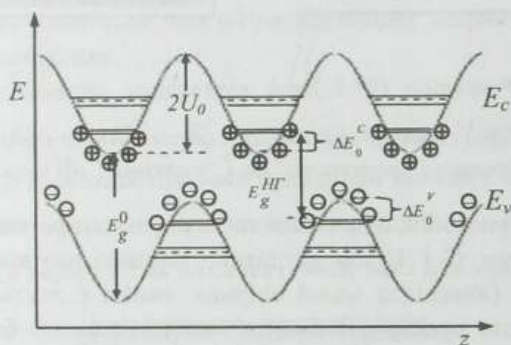


Рис. 3.21. Мінізонна енергетична структура легованої надгратки

Подібно до забороненої зони композиційної коваріантної надгратки формується і заборонена зона легованих надграток, оскільки в них абсолютні екстремуми C і V зон також просторово розділені. В енергетичному плані принципова відмінність полягає хіба що в тому, що форма потенціальних ям для легованих надграток близька не до прямокутної, як у композиційних надгратках, а до параболічної, а самі потенціальні ями і бар'єри сформовані одним і тим самим напівпровідником. Формування ширини забороненої зони легованої надгратки схематично показано на рис. 3.21. Як легко зрозуміти з рис. 3.21, ширина забороненої зони надгратки E_g^{HR} зв'язана з шириною забороненої зони напівпровідника E_g^0 співвідношенням

$$E_g^{HR} = E_g^0 - 2U_0 + \Delta E_0^C + \Delta E_0^V. \quad (12.11)$$

Якщо для простоти вважати, що у легованій надгратці товщини шарів електронної d_n і діркової d_p провідностей однакові $-d_n = d_p = d/2$, а концентрація донорів N_d у перших дорівнює концентрації акцепторів N_a у других $-N_d = N_a = N$, то згідно з (11.8) амплітуда модуляції одновимірного потенціалу надгратки U_0 буде

$$U_0 = \frac{\pi e^2 N d^2}{8\epsilon}. \quad (12.12)$$

З виразу (12.12) бачимо, що, змінюючи рівень легування шарів надгратки і її період, можна в широких межах змінювати амплітуду модуляції U_0 країв валентної зони і зони провідності на просторовій енергетичній діаграмі надгратки. Це дає змогу у широких межах зменшувати ширину забороненої зони E_g^{HF} легованої надгратки – від ширини забороненої зони вихідного матеріалу до нуля і навіть до від'ємних значень. Останнє означатиме, що вершина основної валентної мінізони надгратки E_0^V підніметься на шкалі енергій вище за дно основної мінізони провідності E_0^C . Таке взаємне розташування енергетичних мінізон створить сприятливі умови для перетікання зв'язаних електронів з валентної зони у вільні дозволені для них стани зони провідності. Як результат, у надгратці може виникати доволі висока густина двовимірних вільних носіїв заряду і вона може переходити у напівметалевий стан.

Для легованих надграток ефективна енергетична щілина між валентною зоною і зоною провідності є непрямою у реальному просторі, просторі координат. Це означає, що у таких надгратках вільні електрони і дірки просторо розділені. Екстремуми їхніх хвильових функцій зсунуті на половину періоду надгратки один стосовно іншого. Отож, вибираючи параметри легування надгратки, можна забезпечити порівняно мале перекриття їхніх хвильових функцій. А це важливо для фізичних процесів і приладів, перебіг або робота яких пов'язані з рекомбінацією носіїв заряду, оскільки час їхнього життя (час рекомбінації) можна зробити як завгодно великим. Великі часи життя дають змогу легко змінювати концентрацію нерівноважних носіїв заряду. Достатньо доволі невеликих швидкостей генерації або дуже малих інжекційних струмів, щоб зумовити значні відхилення концентрації носіїв заряду від рівноважної в усій легованій надгратці, на відміну від звичайних напівпровідників, у яких значні нерівноважні концентрації можна отримати тільки за високих рівнів збудження.

Звичайно, реальні надгратки відрізняються від описаних ідеальних моделей. Принципово важливими є дві обставини:

1. У штучно виготовлених надгратках, як правило, не відзначається ідеальної періодичності одновимірного потенціального поля $U(z)$. Якщо реальні порушення періодичності будуть доволі істотними, вони можуть спричинити порушення мінізонного характеру енергетичного спектра надгратки і призвести до локалізації вільних носіїв заряду в одному або декількох найглибших мінімумах потенціального поля $U(z)$.

2. Розсіювання носіїв заряду призводить до невизначеності їхньої енергії $\Delta E \geq \hbar/\tau$. Зменшення часу релаксації τ спричиняє збільшення цієї невизначеності, яка, врешті-решт, за значного погіршення якості структури може стати співрозмірною з енергетичним зазором між сусідніми мінізонами або й перевищити його. За такої умови носіїв заряду не може бути локалізований у межах однієї мінізони, що еквівалентно відсутності мінізонного характеру енергетичного спектра надгратки. Щоб мінізонний характер спектра проявляв себе у формуванні властивостей надгратки, потрібно, щоб виконувалось співвідношення

$$E_{n+1} - E_n \gg \hbar/\tau, \quad (12.13)$$

що еквівалентно умові $l \gg d$, де l – довжина вільного пробігу електрона.

На закінчення звернемо увагу на таку обставину. Розташування енергетичних мінізон надгратки і їхня ширина залежать від параметрів потенціальних ям і бар'єрів. Це означає, що параметрами енергетичного спектра надграток можна технологічно керувати, а отже, можна цілеспрямовано створювати багат шарові структури із заздалегідь заданими, потрібними для тих чи інших практичних потреб характеристиками і властивостями. Це є однією із вагомих причин, чому надгратки як штучні структури викликають великий інтерес. З іншими причинами такого інтересу ми ознайомимося, розглядаючи фізичні властивості надграток.

12.3. ПЕРЕХІД “НАПІВМЕТАЛ – НАПІВПРОВІДНИК” У НАДГРАТКАХ

Напівметалевий стан надгратки, як ми з'ясували вище, виникає, коли на шкалі енергій вершина валентної зони одного напівпровідника розташовується вище від дна зони провідності іншого напівпровідника, що утворює з ним гетеропару. На практиці така ситуація відстежується, наприклад, у надгратках $GaSb - InAs$, оскільки для цієї пари матеріалів співвідношення спорідненостей до електрона і ширин забороненої зони таке, що $E_V(GaSb) > E_C(InAs)$.

Схематично енергетична діаграма надгратки $GaSb - InAs$ показана на рис. 3.22.

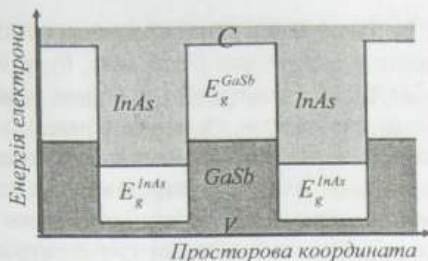


Рис. 3.22. Енергетична діаграма надгратки GaSb – InAs відповідно до значень спорідненості до електрона і ширин заборонених зон матеріалів, що утворюють гетеропару

У надгратках GaSb – InAs створюється сприятлива ситуація для перетікання електронів через межу розділу з V зони GaSb в C зону InAs. Так буде за умови, коли основна енергетична мінізона провідності надгратки виявиться на шкалі енергій нижче за її основну валентну мінізону. Ефективно керувати взаємним розміщенням C -мінізон InAs і V -мінізон GaSb можна, збільшуючи товщину шару InAs. Воно буде супроводжуватися зменшенням енергії розмірного квантування електронів провідності і за якоїсь товщини шару нижчий стан у зоні провідності InAs зрівняється за енергією з верхнім рівнем валентних електронів у шарах GaSb.

Можна оцінити товщину шару d_{InAs} , за якої відбудеться таке вирівнювання, на підставі очевидного для такої ситуації співвідношення

$$\Delta E_v^c = \Delta E_0^c + \Delta E_0^v. \quad (12.14)$$

Для оцінок вважатимемо потенціально ями надгратки прямокутними. У такому разі положення рівнів розмірного квантування без урахування їхнього розмиття у мінізоні задається співвідношенням (4.16). Тоді

$$\Delta E_v^c = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{InAs}^c d_{InAs}^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{GaSb}^h d_{GaSb}^2}. \quad (12.15)$$

Найчастіше для енергії перекриття зони провідності InAs з валентною зоною GaSb використовують значення $\Delta E_v^c = 0,15$ eВ (див. вище співвідношення (11.2)). Ефективна маса електронів у InAs $m_{InAs}^c = 0,023m_0$, дірок m_{GaSb}^h у GaSb – $0,33m_0$. Вважаючи для простоти, що $d_{InAs} = d_{GaSb}$, отримаємо критичну товщину шару $d_{InAs} \approx 108 \text{ \AA}$. Для тонших шарів InAs валентні електрони GaSb залишатимуться у своєму матеріалі, і надгратка перебуватиме у напівпровідниковому стані. Для товстіших шарів InAs валентні електрони GaSb спонтанно перетікатимуть у сусідні шари InAs, внаслідок чого виникає доволі висока густина вільних електронів і дірок, розділених між різними шарами надгратки – так званий напівметалевий стан надгратки. Перерозподіл електронів, як й у разі композиційних модульованих надграток, супроводжується вигинами країв зон, які в сусідніх шарах надграток мають протилежну кривизну.

Для того, щоб експериментально перевірити наявність переходу напівметал – напівпровідник у надгратках *GaSb-InAs*, були вирощені надгратки з різними значеннями періодів останньої і різними товщинами шарів, що контактують. Вплив цих параметрів на концентрацію вільних електронів у надгратках вивчався на підставі експериментальних досліджень ефекту Холла.

Виявилось, що концентрація електронів у надгратках мала різну чутливість до структурних параметрів потенціальних ям і бар'єрів. Товщина шарів *GaSb*, які є потенціальними бар'єрами для електронів, слабо впливала на їхню концентрацію. Водночас товщина шарів *InAs* – потенціальних ям для електронів, яку змінювали у доволі широких межах – від 50 до 1000 Å, істотно впливала на їхню концентрацію. Залежність концентрації вільних електронів n у надгратці *GaSb-InAs* від товщини шарів *InAs* показана на рис. 3.23.

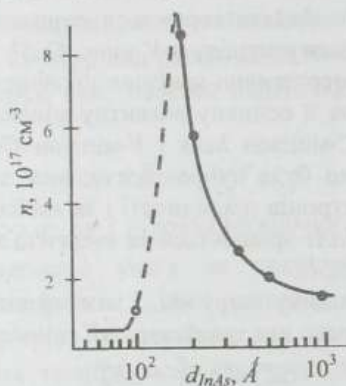


Рис. 3.23. Залежність концентрації вільних електронів у надгратці *GaSb-InAs* від товщини шару арсеніду індію (Згідно з Chang L.L., Kawai N.J., Sai-Halasz G.A. et al. *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 939)

Залежність на рис. 3.23 доволі переконливо свідчить про наявність переходу напівпровідник (штрихова лінія) – напівметал (суцільна лінія) за зміни товщини шарів *InAs* – за товщини, близької до 100 Å, концентрація електронів різко зростає практично на порядок величини щодо її значення у тонших шарах. Це зростання свідчить про початок перетікання електронів з шарів *GaSb* в шари *InAs*.

Як бачимо, результати наведеного експерименту добре узгоджуються з теоретичними оцінками, наведеними вище. Після досягнення максимуму за $100 \text{ Å} < d_{InAs} < 200 \text{ Å}$ на залежності концентрації електронів від товщини шарів спостерігалось її зменшення, і за подальшого збільшення d_{InAs} концентрація вільних електронів досягала насичення. Така поведінка концентрації електронів пов'язана з тим, що за великих d надгратку можна розглядати як систему окремих гетероконтактів, що не взаємодіють. У цьому разі провідність буде здійснюватися по поверхні розділу гетероконтактів, де будуть сконцентровані електрони і дірки.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть виникнення мінізонного енергетичного спектра надграток, виходячи з енергетичного спектра потенціальних ям, що формують надгратку.

2. Поясніть виникнення мінізонного енергетичного спектра надграток, виходячи з енергетичного спектра вільного електрона і дірки у тривимірному кристалі.

3. Поясніть, що таке підбар'єрні і надбар'єрні енергетичні мінізони надграток, охарактеризуйте їхні спільні і відмінні риси.

4. Охарактеризуйте закон дисперсії вільних носіїв заряду у підбар'єрних мінізонах надграток та чинники, які визначають параметри цього закону.

5. Зобразіть схематично енергетичну діаграму надгратки в оберненому просторі хвильових векторів для напрямків, паралельних і перпендикулярних до осі надгратки.

6. Поясніть, що таке заборонена зона надгратки і як вона пов'язана з забороненою зоною вихідних матеріалів у композиційних і легованих надграток.

7. Поясніть, що таке пряма і непряма в реальному просторі заборонені зони надгратки, за яких умов вони виникають і до яких наслідків приводять.

8. Поясніть, за допомогою яких чинників і як можна керувати шириною забороненої зони композиційних і легованих надграток.

9. Доведіть, що у композиційних коваріантних і легованих надграток технологічно можна реалізувати перехід надгратки з напівпровідникового у напівметалевий стан і навпаки і поясніть, як це можна зробити.

10. Оцініть, за якої товщини шарів вузькощілинного напівпровідника, що формують потенціальні ями для носіїв заряду в контраваріантній надгратці, її ширина забороненої зони у півтора раза перевищить ширину забороненої зони вихідного матеріалу E_g^0 , якщо $E_g^0 = 0,8$ еВ, $m_e = 0,1m_0$, $m_h = 0,5m_0$.

11. Коваріантну надгратку виготовили з напівпровідників з такими параметрами: $E_g^1 = 1,5$ еВ, $\chi_1 = 3,1$ еВ, $m_e = 0,4m_0$ і $E_g^2 = 0,9$ еВ, $\chi_2 = 2,6$ еВ, $m_h = 0,5m_0$. За якої товщини шарів ширина забороненої зони надгратки становитиме 1 еВ, якщо за умовою потенціальні бар'єри для електронів повинні бути у два рази товщі, ніж потенціальні ями для них?

12. Визначте без урахування розмиття мінізон у легованій надгратці енергетичне положення основної мінізони над дном зони провідності напівпровідника, якщо його діелектрична проникність $\epsilon = 20\epsilon_0$, ефективна маса електронів $m_e = 0,04m_0$, а рівень легування шарів надгратки донорами $N_d = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

13. Нехай у нас є легована надгратка, шари якої мають однакову товщину і рівень легування N , виготовлена з напівпровідника, ширина забороненої зони якого 0,6 еВ, діелектрична проникність $\epsilon = 20\epsilon_0$, ефективна маса електронів і дірок однакова і становить $m_e = m_h = 0,1m_0$. 1) Розрахуйте і побудуйте в діапазоні концентрацій домішок N від 10^{14} до 10^{18} см⁻³ графік залежності $E_g^{HF} = f(N)$ за умови, що період надгратки d становить: (а) 10 нм; (б) 20 нм; (в) 40 нм. 2) Розрахуйте і побудуйте в межах зміни періоду надгратки d від 10 до 100 нм графік залежності $E_g^{HF} = f(d)$ за умови: (а) $N_d = N_a = 10^{16}$ см⁻³; (б) $N_d = N_a = 10^{17}$ см⁻³; (в) $N_d = N_a = 10^{18}$ см⁻³. Результати порівняйте і проаналізуйте.

13.1. ГУСТИНА СТАНІВ У НАДГРАТКАХ

Енергетичний спектр надграток істотно анізотропний. Внаслідок цього характер руху вільних носіїв заряду перпендикулярно і паралельно до шарів надграток принципово різний. Паралельно до шарів надгратки рух є вільним. Ми вважатимемо, що закон дисперсії носіїв заряду для цього випадку залишається ізотропним параболічним, як у вихідному напівпровіднику. Перпендикулярно до шарів рух носіїв може бути вільним тільки у дуже вузьких енергетичних інтервалах, що відповідають ширинам енергетичних мінізон надгратки. Закон дисперсії вільних носіїв заряду для цього напрямку принципово непараболічний і може розглядатися як такий, що задається співвідношенням (12.9). Все сказане означає, що в тих межах значень енергії, які відповідають дозволеним енергетичним мінізонам, рух носіїв заряду необхідно розглядати як квазітривимірний, а, відповідно, густина станів реальної надгратки для цих енергетичних інтервалів повинна мати певні спільні ознаки з густиною станів для 3D систем. В енергетичних проміжках між смугами дозволених енергій мінізон надгратки рух носіїв заряду винятково двовимірний, а отже, густина квантових станів у цих енергетичних інтервалах не повинна залежати від енергії, як у двовимірних систем. Крім того, необхідно врахувати, що в різних енергетичних інтервалах внесок у результуючу густину станів надгратки робитиме різна кількість її енергетичних мінізон.

Сильна анізотропія енергетичного спектра надграток призводить до того, що знайти аналітичний вираз для енергетичної залежності густини станів вільних носіїв заряду в надгратці практично неможливо. Для того, щоб з'ясувати, як виглядає реальна енергетична залежність густини станів у надгратках, краще скористатися методом аналогій, використовуючи графічні побудови і рухаючись у напрямку від ідеалізованої моделі суто двовимірних мінізон надгратки до моделі, яка враховує їхню хоча й невелику, але скінченну ширину. Для більшої наочності подамо на одній діаграмі не тільки енергетичну залежність густини станів $\rho(E)$, але й залежність енергії двовимірних носіїв заряду від їхнього двовимірного хвильового вектора $k_{II} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ у площині (XOY) шарів надгратки $-E(k_{II})$ (рис. 3.24).

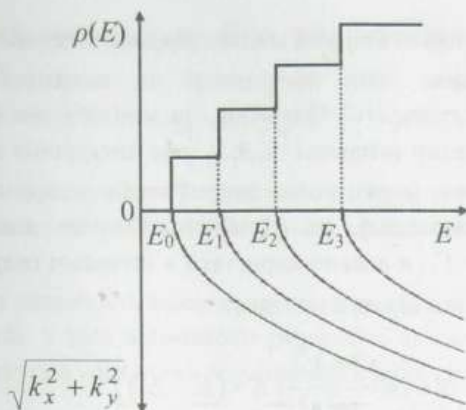


Рис. 3.24. Закон дисперсії та енергетична залежність густини станів двовимірних електронів у структурі надгратки

Оскільки у межах кожної енергетичної мінізони надгратки залежність $E(k_{||})$ ми вважаємо параболічною, то в ідеалізованому випадку суто двовимірних мінізон енергетичний розподіл густини станів $\rho(E)$ матиме східчастий характер. Східчастість залежності $\rho(E)$ спричиняється наявністю великої кількості енергетичних мінізон в енергетичному спектрі надграток. Перехід від сходинки до сходинки густини станів вільних носіїв заряду за зростання їхньої енергії відбуватиметься стрибкоподібно кожного разу, коли енергія носія досягатиме рівня дна наступної двовимірної енергетичної мінізони.

В енергетичному інтервалі $E < E_0$ дозволених станів для електронів у надгратці немає, тому в цій області енергій густина станів дорівнює нулю.

Інтервал енергій $E_0 \leq E < E_1$ доступний тільки для електронів основної, найнижчої мінізони, а отже, тільки ця двовимірна мінізона визначає густину станів усієї надгратки у цьому енергетичному інтервалі. Її внесок спричиняє появу першої сходинки у густині станів надгратки "заввишки" $m_0/\pi\hbar^2$, де m_0 – маса електрона у найнижчій мінізоні.

Енергетичний інтервал $E_1 \leq E < E_2$ доступний вже як для електронів основної, так і для першої збудженої енергетичної мінізони. Внаслідок цього до сталої густини станів основної мінізони додається стала густина станів першої мінізони $m_1/\pi\hbar^2$, де m_1 – маса електрона у цій мінізоні, і в сумарній густині станів надгратки з'являється нова сходинка. Так відбуватиметься щоразу під час досягнення енергією вільного електрона дна наступної мінізони E_n .

Унаслідок скінченної ширини мінізон реальна залежність $\rho(E)$ надгратки в енергетичних межах зони провідності чи валентної зони надгратки відрізнятиметься від східчної. Оскільки i -та мінізона має скінченну ширину $2\Delta_i$, то в енергетичному інтервалі $E_i \pm \Delta_i$ рух електронів не двовимірний, а квазітривимірний. Тому у разі зміни енергії носіїв заряду густина квантових станів повинна змінюватися не стрибкоподібно за досягнення кожного наступного значення E_i , а плавно наростати в інтервалі енергій від $E_i - \Delta_i$ до $E_i + \Delta_i$ за законом тривимірного випадку:

$$\rho(E) = \frac{(2m_i)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} [E - (E_i - \Delta_i)]^{1/2} \quad (13.1)$$

Ефективна маса m_i в (13.1) буде, звичайно, не тією, яка характеризує електрон у вихідному для створення надгратки напівпровіднику, а, очевидно, більшою. Енергетичні мінізони в надгратці дуже вузькі, набагато вужчі, ніж C і V зони вихідного напівпровідника, з яких вони формуються, а, як впливає з теорії сильного зв'язку, чим вужчою є енергетична зона, тим більша ефективна маса носіїв заряду в ній.

Нагадаємо також, що співвідношення (13.1) є справедливим для параболічного закону дисперсії носіїв заряду $E(k)$. Оскільки для вузьких енергетичних мінізон надгратки практично увесь інтервал енергій від дна мінізони до її стелі є "робочим", то параболічне наближення не може адекватно описати залежність енергії від хвильового числа у межах усїєї мінізони, що вже неодноразово зазначалося. Але воно може бути деякою мірою справедливим поблизу енергетичного мінімуму мінізони. Щоб переконатися у цьому, виразимо у параболічному наближенні ефективну масу електрона на дні основної мінізони у напрямку, перпендикулярному до шарів надгратки, через параметри E_0^0 , Δ_0 закону дисперсії (12.9) та період надгратки d . Для цього розкладемо $\cos k_z d$ у ряд по k_z в околі екстремуму $k_z = 0$ і обмежимося першим по k_z відмінним від нуля членом розкладу: $\cos k_z d \cong 1 - \frac{k_z^2 d^2}{2}$. Тоді для залежності $E_0(k_z)$ отримаємо

$$E_0(k_z) = E_0^0 - \Delta_0 + \frac{\Delta_0 k_z^2 d^2}{2} = E_0^0 - \Delta_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2 \frac{\hbar^2}{\Delta_0 d^2}} \quad (13.2)$$

У результаті маємо, що якщо в околі екстремуму мінізони скористатися параболічним наближенням для закону дисперсії по k_z , то ефективна маса

електрона в цьому напрямку m_z буде так виражатися через параметри надгратки:

$$m_z = \frac{\hbar^2}{\Delta_0 d^2}. \quad (13.3)$$

Як бачимо, ми одержали результат, про який згадували вище – чим вужча зона дозволених енергій Δ_0 , тим більша ефективна маса носіїв заряду в цій зоні.

Щоб оцінити залежність ефективної маси m_z від хвильового числа k_z , яка обов'язково виникає у разі відмінності реального закону дисперсії $E(k_z)$ від параболічного, врахуємо наступний відмінний від нуля член розкладу $\cos k_z d$ в ряд. За такого наближення $\cos k_z d \cong 1 - k_z^2 d^2 / 2 + k_z^4 d^4 / 24$. Тоді залежність $E_0(k_z)$ набуває вигляду

$$E_0(k_z) \cong E_0^0 - \Delta_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2 \frac{\hbar^2}{\Delta_0 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})}}, \quad (13.4)$$

а

$$m_z = \frac{\hbar^2}{\Delta_0 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})}. \quad (13.5)$$

Як бачимо зі співвідношення (13.5), для того, щоб виразити для надгратки залежність $E(k_z)$ у вигляді параболічного закону дисперсії, необхідно вважати, що із збільшенням хвильового числа k_z ефективна маса електрона зростає. У наближенні (13.4) повний закон дисперсії електрона в основній мінізоні можна записати так:

$$E_0(k) \cong E_0^0 - \Delta_0 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2 \frac{\hbar^2}{\Delta_0 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})}}. \quad (13.6)$$

Як бачимо, це є квадратичний анізотропний закон дисперсії, для якого дві компоненти ефективної маси є однаковими $m_x = m_y = m$ і незалежними від хвильового числа електрона, а третя компонента m_z не збігається з першими двома і зростає зі збільшенням k_z .

Як відомо, густина станів вільних електронів у разі параболічного анізотропного закону дисперсії має той самий вигляд, що й у разі параболічного ізотропного закону дисперсії з заміною ефективної маси носіїв на

ефективну масу густини станів $m_d^* = (m_x m_y m_z)^{1/3}$. Тому в наближенні закону дисперсії (13.6), використовуючи вираз (5.13), для основної мінізони провідності надгратки ми можемо записати

$$\rho_0(E) = \frac{(2m_d^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - (E_0^0 - \Delta_0)}, \quad (13.7)$$

де

$$m_d^* = \left(\frac{m^2 \hbar^2}{\Delta_0 d^2 (1 - \frac{k_z^2 d^2}{12})} \right)^{1/3}. \quad (13.8)$$

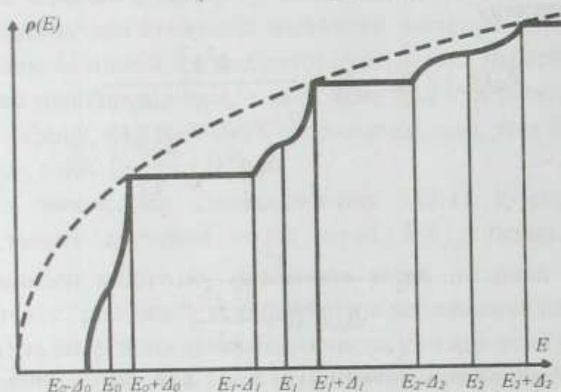


Рис. 3.25. Енергетична залежність густини електронних станів у надгратці. Штрихова лінія – густина станів у тривимірному напівпровіднику $\rho(E) \sim E^{1/2}$

Скористасмося співвідношеннями (13.7) і (13.8), щоб зрозуміти залежність густини станів вільних електронів від їхньої енергії. Користуючись для аналізу поняттям ефективної маси, ми повинні враховувати, що ефективна маса вільних носіїв заряду не є постійною, а швидко зростає під час наближення до вершини мінізони, стаючи максимальною за $E = E_i + \Delta_i$. За $k_z = \pm\pi/d$ (край першої мінізони Бріллюена, максимум енергії електрона в основній і всіх парних мінізонах) ця маса повинна стати настільки “великою”, щоб значення енергії електрона у параболічному наближенні $E(k_z) = \hbar^2 k_z^2 / 2m$ відповідало його істинному значенню згідно із законом дисперсії для вузьких підбар’єрних мінізон (12.9). Для непарних енергетичних мінізон ситуація буде такою самою, з єдиною відмінністю – маса електрона буде мінімальною на краю першої мінізони Бріллюена і максимальною в її центрі. Залежність

ефективної маси електронів від хвильового числа у відповідний спосіб трансформує вигляд кривої енергетичної залежності густини станів у надгратці від звичайної кореневої параболи $\rho(E) \sim m^{3/2} E^{1/2}$ зі сталим коефіцієнтом m до такої самої параболи зі змінним коефіцієнтом m_d^* , який сам зростає зі збільшенням енергії носіїв заряду.

Зважаючи на сказане, неважко якісно оцінити вид залежності $\rho(E)$ надгратки – він матиме вигляд, показаний на рис. 3.25. В енергетичних інтервалах від $E_i + \Delta_i$ до $E_{i+1} - \Delta_{i+1}$ рух носіїв заряду суто двовимірний. Тому в цих енергетичних проміжках густина станів надгратки постійна. А у межах самих мінізон густина станів зростає зі збільшенням енергії носіїв заряду, що відображає квазітривимірний характер їхнього руху в реальних надгратках.

На рис. 3.25 для порівняння штриховою лінією показана також енергетична залежність густини станів у тривимірному напівпровіднику. Як бачимо, із зростанням енергії електрона вплив одновимірного періодичного потенціалу надгратки на сумарну густину станів зменшується, і криві $\rho(E)$ надгратки та однорідного напівпровідника зближуються.

13.2. КОНЦЕНТРАЦІЯ ВІЛЬНИХ НОСІВ ЗАРЯДУ У НАДГРАТКАХ

Концентрацію носіїв заряду в надгратках розраховують на підставі тих самих принципів і за такими самими формулами, що й в однорідному напівпровіднику. Для того, щоб розрахувати концентрацію, потрібно знати густину квантових станів електронів у надгратці і функцію розподілу електронів за енергією. Якщо зазначені характеристики відомі, концентрація електронів n може бути розрахована як

$$n = \int \rho(E) f_o(E) dE. \quad (13.9)$$

Загалом $f_o(E)$ – це функція розподілу Фермі – Дірака:

$$f_o(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_o T}\right)}, \quad (13.10)$$

де E_f – енергія Фермі.

Однак кінцеві співвідношення, які описують статистичні властивості носіїв заряду в надгратках, мають інший, ніж в однорідних напівпровідниках, характер, оскільки сильна анізотропія енергетичного спектра надграток приводить до дуже специфічного, як ми показали, вигляду функції їхньої густини станів.

Підставляючи у (13.9) функцію розподілу Фермі – Дірака (13.10), матимемо

$$n = \int \frac{\rho(E)dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_o T}\right)}. \quad (13.11)$$

Подати аналітично залежність густини станів $\rho(E)$ надгратки від енергії, зображену на рис. 3.25, дуже важко. У зв'язку з цим розрахувати у загальному випадку інтеграл (13.11) не вдається. Але на практиці це і не завжди потрібно. Часто важливіше знати діапазон концентрацій, для яких носії заряду будуть заповнювати тільки найнижчу мінізону енергетичного спектра надгратки, а також мати концентраційний критерій, коли під час розрахунків можна користуватися невинродженою статистикою, що значно спрощує такі розрахунки.

Очевидно, умова заповнення тільки найнижчої мінізони визначатиметься не лише концентрацією носіїв заряду в надгратці, а й температурою, оскільки теплове розмиття функції Фермі – Дірака призводитиме до того, що навіть за загальною невисокої концентрації носії заряду будуть розмиті у широкій енергетичній смузі дозволених для них енергій. Тому температурну умову заповнення носіями однієї найнижчої енергетичної мінізони можна сформулювати так:

$$E_1 - E_0 \gg k_o T. \quad (13.12)$$

Концентраційний критерій заповнення тільки найнижчої мінізони можна сформулювати, враховуючи такі міркування. У разі двовимірних енергетичних мінізон загальна кількість електронних квантових станів, які припадають на енергетичний інтервал $E_1 - E_0$, що розділяє найнижчі мінізони, може бути визначена як добуток густини станів на величину цього енергетичного інтервалу $\rho(E)(E_1 - E_0)$, оскільки густина станів не залежить від енергії. Оскільки ширина найнижчої дозволеної мінізони енергій 2Δ набагато менша за ширину забороненої енергетичної щілини $E_1 - E_0$ між нею і першою збудженою мінізоною, то справедливою буде нерівність $2\rho(E)\Delta \ll \rho(E)(E_1 - E_0)$, і тоді для повністю заповненої основної мінізони $n_s \ll \rho(E)(E_1 - E_0)$, де n_s – густина 2D носіїв. Якщо ж урахувати квазітривимірний характер носіїв заряду в мінізонах надгратки і перейти до об'ємної їхньої концентрації n , то необхідно перенормувати густину станів двовимірних електронів на одиницю об'єму надгратки з урахуванням скінченного значення її періоду d . Для цього нормоване на одиницю площі значення густини станів $m/\pi\hbar^2$ потрібно поділити на величину d . Тоді шуканий концентраційний критерій набуде вигляду

$$n \ll \frac{m(E_1 - E_0)}{\pi d \hbar^2}. \quad (13.13)$$

Співвідношення (13.12) і (13.13) формулюють температурний і концентраційний критерії, задовольняючи які, вільні носії заряду заповнюватимуть тільки найнижчу енергетичну мінізону напівпровідникової надгратки. Якщо взяти типові для надграток значення їхніх енергетичних і структурних параметрів $E_1 - E_0 \cong 0,1eB$, $m \cong 0,1m_0$, а $d \cong 10^{-6}$ см, то отримаємо, що ця умова виконується практично за усіх температур аж до кімнатної, і концентрацій носіїв заряду, що не перевищують 10^{18} см⁻³.

Щоб знайти приблизний критерій невинродженості носіїв заряду в надгратці, необхідно знати хоча б приблизний вираз концентрації носіїв заряду, яка задається (13.11). Це можна зробити, якщо газ вільних носіїв заряду вважати двовимірним. У задачах статистики електронний газ можна вважати двовимірним, якщо ширина мінізони набагато менша хоча би за один із трьох параметрів – енергію Фермі E_f , теплову енергію k_0T чи енергію невизначеності, спричинену розсіюванням носіїв заряду з часом релаксації $\tau - \hbar/\tau$, тобто коли виконується нерівність

$$|\Delta_f| \ll \max\{E_f, k_0T, \hbar/\tau\}. \quad (13.14)$$

Співвідношення (13.14) часто є справедливим внаслідок малої ширини підбар'єрних мінізон. Його виконання дає змогу вважати вільні електрони рівномірно розподіленими по мінізоні і під час розрахунків прийняти $\Delta_f = 0$. Наближення $\Delta_f = 0$ фактично означає, що для розрахунку концентрації носіїв в одній заповненій мінізоні ми можемо для густини станів у (13.11) скористатися виразом для густини станів 2D системи, нормованої на одиницю об'єму: $\rho(E) = m/\pi\hbar^2d$. Тоді матимемо

$$n = \frac{m}{\pi\hbar^2d} \int_{E_0}^{\infty} \frac{dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_0T}\right)} = \frac{mk_0T}{\pi\hbar^2d} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_0}{k_0T}\right) \right]. \quad (13.15)$$

Носії заряду, як відомо, є невинродженими чи винродженими залежно від того, якою функцією розподілу вони описуються. Щоб розподіл по мінізоні міг бути описаний статистикою Максвелла-Больцмана, тобто щоб носії були невинродженими, потрібно, щоб рівень Фермі розташовувався нижче від дна основної мінізони хоча б на $5k_0T$. Тоді виконуватиметься співвідношення

$$\ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_0}{k_0T}\right) \right] \ll 1, \quad (13.16)$$

а отже, умова невинродженості носіїв заряду в мінізоні матиме вигляд

$$\frac{\pi\hbar^2nd}{mk_0T} \ll 1. \quad (13.17)$$

З отриманого співвідношення зрозуміло, що невинродженості носіїв заряду в надгратці, як і в звичайному кристалі, сприяють мала їхня концентрація, велика ефективна маса і висока температура. За малої концентрації електронів перекриття їхніх хвильових функцій незначне, а, відповідно, прояви квантових особливостей їхньої поведінки приглушені. За високої температури сумарна теплова енергія системи велика і, відповідно, можливі квантування енергії електронів на такому фоні є неістотними, що також приглушує квантові особливості поведінки системи. З тієї самої причини за більших мас квантові особливості проявляються слабше, оскільки квантова механіка – це механіка мікрочастинок.

У разі сильного виродження рівень Фермі розміщений у дозволеній мінізоні на висоті хоча би $5k_oT$ над її дном E_o . Тепер уже

$$\ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_o}{k_oT}\right) \right] \approx \frac{E_f - E_o}{k_oT} \quad (13.18)$$

і

$$n = \frac{m}{\pi \hbar^2 d} (E_f - E_o). \quad (13.19)$$

З останнього співвідношення маємо, що за сильного виродження носіїв заряду в надгратці у наближенні двовимірних мінізон рівень Фермі лінійно зростає із збільшенням концентрації носіїв:

$$E_f = E_o + \frac{\pi \hbar^2 d}{m} n, \quad (13.20)$$

тоді як для об'ємних кристалів $E_f \sim n^{2/3}$ (див. (B.5)). Внаслідок меншої густини станів і сильнішої залежності $E_f(n)$, ніж в об'ємних кристалах, умова сильного виродження носіїв заряду не потребує екстремально високих концентрацій носіїв заряду і низьких температур і часто реалізується в умовах експерименту.

Для того, щоб розрахувати або оцінити концентрацію вільних носіїв заряду в надгратці за (13.11) чи (13.15), необхідно знати положення рівня Фермі E_f . Для його визначення, як звичайно, використовують рівняння електро-нейтральності.

В області домішкової провідності, коли існує тільки один тип вільних носіїв заряду, наприклад, електрони, рівняння електро-нейтральності має вигляд

$$n = N_d^+, \quad (13.21)$$

де n – концентрація вільних електронів; N_d^+ – концентрація іонізованих донорів. Концентрація іонізованих донорів

$$N_d^+ = N_d - n_d, \quad (13.22)$$

де N_d – загальна концентрація донорів; n_d – концентрація електронів на донорних центрах. Концентрації n_d і N_d зв'язані між собою співвідношенням

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_{d0} - E_f}{k_o T}\right)}, \quad (13.23)$$

де E_{d0} – енергія донорного рівня у кристалі. Формула (13.23) передбачає, що початок відліку енергії суміщений з дном зони провідності напівпровідника.

Щодо надгратки ситуація є аналогічною, але потребує двох застережень. Перше зводиться до того, що в надгратці енергія донорного рівня E_d повинна загалом відраховуватися від дна основної мінізони. Відповідно у двовимірному наближенні величина E_{d0} повинна бути замінена на $E_0^0 + E_i$, де E_i – енергія іонізації домішки. Друге застереження полягає в тому, що енергія іонізації домішки може залежати від її положення в надгратці. Це є наслідком того, що одновимірний періодичний потенціал надгратки $U(z)$ може істотно змінювати енергію іонізації домішкового центра E_i в матеріалі надгратки. Характер цього впливу різний залежно від співвідношення між енергією E_i і зміною потенціалу надгратки ΔU на довжині радіуса домішкового стану r_i , який для багатьох напівпровідників досягає десятків ангстремів.

Якщо $E_i \ll \Delta U$, то потенціал домішки фактично спотворює тільки рух носіїв в площині XOY , оскільки рух вздовж осі надгратки OZ визначається потужнішим потенціалом $U(z)$. Домішковий стан стає якби двовимірним, внаслідок чого енергія його іонізації істотно змінюється порівняно з енергією іонізації домішки у вихідному кристалі E_{i0} . Оцінки показують, що для таких найпоширеніших у кристалах домішок, як водневоподібні, вона зростає у 4 рази.

В іншому граничному випадку $E_i \gg \Delta U$, який реалізується за достатньо плавних або малих потенціалів надгратки, енергія домішки залишається практично такою, що дорівнює E_{i0} . Однак якщо водночас з умовою $E_i \gg \Delta U$ виконується ще й умова $r_i \ll d$, то значення E_{i0} для домішки, яка розміщена у деякій точці простору, повинно відраховуватися від краю зони у цій самій точці. Але оскільки край зони модулюється потенціалом надгратки, положення рівнів відносно основної мінізони буде різним. Отже, загалом необхідно враховувати можливу залежність енергії іонізації домішкового стану E_i від координати z і, відповідно, різну концентрацію електронів на домішкових центрах у різних точках надгратки. Усереднене на періоді надгратки її значення буде

$$\bar{n}_d = \frac{N_d}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{E_0^0 - E_i(z) - E_f}{k_o T}\right]}. \quad (13.24)$$

Відповідно рівняння електронейтральності в області домішкової провідності надгратки, яке враховує можливу залежність енергії іонізації домішки від її положення в надгратці, остаточно можна записати так:

$$\frac{mk_oT}{\pi\hbar d} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_o^0}{k_oT}\right) \right] = N_i \left\{ 1 - \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{E_o^0 - E_i(z) - E_f}{k_oT}\right]} \right\}. \quad (13.25)$$

Якщо всі характеристики надгратки відомі, числовий розв'язок цього рівняння дає змогу визначити положення рівня Фермі і його температурну залежність, а відтак і величину та температурну залежність концентрації вільних двовимірних електронів у надгратці.

13.3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДГРАТОК

За взаємодії електромагнітного випромінювання з кристалічною напівпровідниковою матрицею його енергія може передаватися як зв'язаним електронам валентної зони, що практично повністю заповнена електронами, так і вільним електронам зони провідності, яка порівняно з валентною зоною практично порожня. Поглинувши квант світла енергією $\hbar\omega$, електрон повинен піднятися вгору по шкалі енергій на висоту, що відповідає енергії цього кванта. Звідси випливає, що електрони валентної зони можуть поглинати тільки такі світлові кванти, енергія яких близька до ширини забороненої зони або більша за неї. Квазіімпульс електрона у квантовому стані, з якого починається перехід, і в квантовому стані, в якому цей перехід закінчується, фактично один і той самий, оскільки квазіімпульс фотона $P_f = \hbar\omega/c$ близький до нуля. Оскільки густина зайнятих станів валентної зони, звідки починаються міжзонні переходи, і вільних станів зони провідності, де вони закінчуються, велика, міжзонне поглинання світла дуже інтенсивне.

У межах зони провідності дозволені квантові стани розташовуються квазінеперервно. Тому енергії будь-якого кванта світла $\hbar\omega$ достатньо, щоб перевести електрон на вищий незайнятий енергетичний рівень. Але згідно із законом дисперсії для вільних електронів $E = P^2/2m$, щоб поглинути квант енергії $E = \hbar\omega$, електрон повинен отримати імпульс $P = \sqrt{2m\hbar\omega}$. Для будь-якого значення енергії фотона $\hbar\omega$ – це достатньо значна величина, яка набагато перевищує його імпульс – $\sqrt{2m\hbar\omega} \gg \hbar\omega/c \approx 0$. Отже, будучи спроможним забезпечити виконання закону збереження енергії за внутрішньо-

зонного переходу електрона під час поглинання світла, фотон водночас не здатний забезпечити виконання закону збереження імпульсу. Відповідно безпосереднє поглинання світла вільними електронами без стороннього сприяння неможливе. Для забезпечення закону збереження імпульсу за внутрішньозонного поглинання світла електроном обов'язковою є участь у взаємодії третьої квазічастинки. Такою квазічастинкою може бути дефект кристалічної структури, стороння домішка, фонон тощо, на якій вільний електрон розсіюється, отримуючи імпульс, якого йому не вистачає для переходу на вищий енергетичний рівень зони провідності.

Серед двох зазначених механізмів поглинання світла (яких насправді набагато більше) внутрішньозонне поглинання домінує в області малих енергій останнього $\hbar\omega < E_g$, за яких міжзонне поглинання світла є неможливим. За великих енергій кванта світла $\hbar\omega > E_g$ ситуація кардинально змінюється. Оскільки міжзонне поглинання світла можливе за участі у переході з нижчого на вищий енергетичний рівень двох квазічастинок (йдеться про прямозонні напівпровідники, для яких абсолютні екстремуми C і V зон містяться в одній і тій самій точці зони Бріллюена), а внутрішньозонне – трьох, оскільки концентрація електронів, зв'язаних у валентній зоні, значно перевищує концентрацію вільних електронів у зоні провідності, то в цьому енергетичному діапазоні домінує міжзонне поглинання світла.

Для реалізації внутрішньозонного поглинання світла вільними носіями заряду принципово необхідне їхнє розсіювання на нерегулярностях кристалічної ґратки. Тому характер спектрів цього поглинання $\alpha(\omega)$ (α – коефіцієнт поглинання світла, який числово дорівнює оберненій віддалі, на якій інтенсивність світла зменшується у e разів) визначається механізмами розсіювання носіїв заряду. В області низьких частот $\omega \ll \omega_0$, де ω_0 – частота зіткнень носіїв з центрами розсіювання, коефіцієнт поглинання світла вільними носіями не залежить від частоти світла ω . У цьому частотному діапазоні механізм розсіювання вільних носіїв заряду впливає тільки на рівень поглинання світла через значення частоти ω_0 . В області високих частот, коли $\omega \gg \omega_0$, спектр поглинання світла вільними носіями заряду має вигляд степеневі функції $\alpha \sim \omega^{-\beta}$, де показник степеня $\beta = 3/2$ за розсіювання вільних носіїв заряду на акустичних фонах, $\beta = 5/2$ – за розсіювання носіїв на оптичних фонах, $\beta = 7/2$ – за розсіювання на іонах домішок. Важливо акцентувати увагу, що у високочастотному діапазоні коефіцієнт внутрішньозонного поглинання світла вільними носіями зменшується із збільшенням енергії кванта світла.

Коли йдеться про міжзонне поглинання світла, то одним із основних чинників, який його визначає, є енергетичний розподіл густини квантових станів у системі, яка поглинає світло. Чому так відбувається?

Для того, щоб фотон з енергією, більшою за ширину забороненої зони, міг бути поглинутим, потрібно, щоб стан, з якого здійснюється перехід, був зайнятий, аби фотон було чому поглинути. А стан, в який може бути здійснений перехід, повинен бути вільний, щоб електрон мав куди перейти. У зв'язку з цим характер міжзонного поглинання напряму залежить від кількості квантових станів V і C зон, задіяних у міжзонному переході, а його спектр – від виду енергетичної залежності густини станів, яка визначається вимірністю системи і законом дисперсії носіїв заряду.

У квантовій механіці коефіцієнт поглинання світла визначається як імовірність поглинання фотона на одиничному шляху, а також доводиться, що в першому порядку теорії збурень для міжзонного переходу ця ймовірність W_{CV} пропорційна до квадрата матричного елемента взаємодії C і V зон $P_{CV}(k)$ у точці k зони Бріллюена, в якій здійснюється міжзонний перехід, і комбінованій густині станів $\rho(\hbar\omega)$ валентної зони й зони провідності, які зв'язуються міжзонним переходом на енергії $\hbar\omega$ у точці k :

$$W_{CV} = \frac{2\pi}{h} |P_{CV}(k)|^2 \rho(\hbar\omega). \quad (13.26)$$

В окремо взятих валентній зоні і зоні провідності напівпровідника, як ми бачили, $\rho(E) \sim E^{1/2}$, якщо енергія носія заряду відраховується від екстремуму відповідної зони дозволених енергій, тому для прямозонного напівпровідника $\rho(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$.

Матричний елемент $P_{CV}(k)$ формує так звані квантово-механічні правила відбору для міжзонних переходів. Він може бути розкладений у ряд Тейлора в околі екстремальної точки k_0 валентної зони і зони провідності:

$$P_{CV}(k) = P_{CV}(k_0) + a(k - k_0) + \dots \quad (13.27)$$

Якщо в екстремальній точці $P_{CV}(k_0) \neq 0$, то в першому наближенні матричний елемент $P_{CV}(k) \cong P_{CV}(k_0)$ і не залежить від хвильового числа k . Такі міжзонні переходи називають дозволеними. Якщо ж в екстремумі $P_{CV}(k_0) = 0$, то у першому наближенні матричний елемент $P_{CV}(k)$ в околі цього екстремуму може бути поданий лінійною функцією від k : $P_{CV}(k) \cong a(k - k_0)$, а самі міжзонні переходи називають забороненими. Поняття забороненого переходу не означає, що в такому разі міжзонне поглинання світла напівпровідником неможливе, воно означає тільки, що такі переходи неможливі між екстремумами зон. В інших точках зони Бріллюена вони можуть відбуватися.

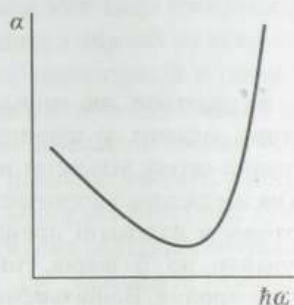


Рис. 3.26. Типовий спектр поглинання світла напівпровідником за умови, що він формується внутрішньозонним поглинанням вільними носіями заряду і міжзонними переходами

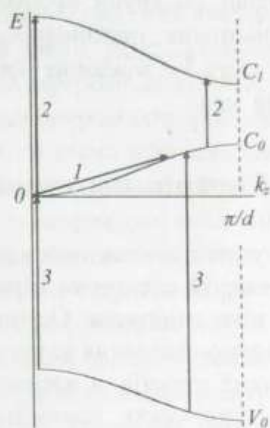


Рис. 3.27. Структура першої мінізони Бріллюена надгратки і можливі переходи електрона в надгратці під дією світла

Підсумовуючи подані вище короткі відомості про характер міжзонного і внутрішньозонного поглинання світла у кристалах, які потрібні нам для того, щоб краще зрозуміти особливості оптичних властивостей надграток і їхні причини, наведемо типовий вигляд спектра поглинання напівпровідника в околі його забороненої зони, що формується цими двома механізмами поглинання світла, якщо впливом інших механізмів поглинання можна знехтувати (рис. 3.26).

Зважаючи на попередні зауваження, логічно очікувати, що основні специфічні властивості оптичних спектрів поглинання надграток будуть пов'язані зі специфікою їхнього мінізонного енергетичного спектра та залежності густини квантових станів електронів від енергії.

З погляду впливу мінізонного енергетичного спектра на оптичні властивості надграток корисно пригадати вигляд їхньої першої мінізони Бріллюена (рис. 3.27). Структура цієї мінізони важлива у тому розумінні, що дає змогу наочно уявити ті енергетичні інтервали, в яких взаємодія носіїв заряду зі світлом буде визначатися чи їхніми переходами між квантовими станами всередині фіксованої мінізони (переходи типу 1), чи переходами між квантовими станами різних мінізон у межах зони провідності або валентної зони (переходи типу 2), чи переходами між квантовими станами, що належать V і C зонам вихідного матеріалу (переходи типу 3, рис. 3.27).

Перші дві групи процесів (переходи типу 1 і 2) формують так зване внутрішньозонне поглинання світла, зумовлене вільними носіями заряду, процеси типу 3 – міжзонне поглинання, викликане електронами, зв'язаними у валентній зоні.

13.3.1. Внутрішньозонні переходи

Внутрішньозонні переходи у надгратках – це переходи, що виникають в області енергій електромагнітного випромінювання, менших за ширину забороненої зони надгратки. Оскільки у разі поглинання світла вільними носіями енергія випромінювання витрачається фактично на збудження височастотних електричних струмів, а характер протікання струму в надгратці принципово різний у напрямках паралельно і перпендикулярно до її шарів, то внутрішньозонне поглинання у надгратках істотно анізотропне. Воно залежить від того, як вектор напруженості E електричного поля електромагнітної хвилі, яке збуджує височастотний електричний струм, орієнтований щодо осі росту надгратки. Зважаючи на це, різну просторову орієнтацію вектора E електромагнітної хвилі потрібно розглядати окремо.

1. \vec{E} перпендикулярне до осі росту надгратки.

За такої орієнтації вектора напруженості електричного поля електромагнітної хвилі стосовно осі росту надгратки воно прискорює носії заряду в площині XOY . У цій площині носії заряду можуть рухатися вільно. Внаслідок цього спектр поглинання світла має типовий, притаманний вільним носіям заряду в напівпровідниках, степеневий характер $\alpha \sim (\hbar\omega)^{-\beta}$, де в області низьких частот $\omega \ll \omega_0$ показник степеня $\beta = 0$, а в області високих частот $\omega \gg \omega_0$ визначається механізмом розсіювання носіїв у надгратці. За значної концентрації вільних носіїв заряду в надгратці поглинання такого випромінювання буде достатньо інтенсивним, і надгратка буде практично непрозорою для складової електромагнітної хвилі, вектор напруженості електричного поля якої паралельний до площини її шарів.

2. \vec{E} паралельне до осі росту надгратки.

Характер процесів, які відповідають цій просторовій орієнтації вектора напруженості електричного поля електромагнітної хвилі, принципово залежить від того, яке співвідношення між енергією кванта світла $\hbar\omega$, шириною енергетичних мінізон 2Δ і заборонених енергетичних проміжків між ними (рис. 3.27), оскільки за такої поляризації можливі два різні види поглинання – поглинання світла вільними носіями у межах енергетичних мінізон і поглинання, зумовлене переходами між різними мінізонами у межах зони провідності чи валентної зони.

Для підбар'єрних мінізон надгратки їхня ширина, як правило, значно менша за енергетичний проміжок між мінізонами. Тому низькоенергетичне (довгохвильове) випромінювання, квант енергії якого $\hbar\omega < 2\Delta$, може спричиняти тільки внутрішньомінізонні переходи. Внутрішньомінізонне поглинання буде слабоінтенсивним, що пов'язано з характером оптичних переходів електрона між енергетичними рівнями мінізони. У таких процесах електрони переходять з нижчих на вищі енергетичні рівні в межах фіксованої мінізони. За типових концентрацій вільних носіїв заряду у напівпровідникових надгратках основна мінізона буде майже повністю заповнена, збуджені мінізони – майже порожні. Внаслідок цього в основній мінізоні верхні енергетичні рівні будуть майже повністю зайняті, у результаті чого кількість станів, які міг би зайняти електрон під час переходу, зумовленого поглинанням світла, буде невеликою. У збуджених мінізонах ситуація зворотна – у них майже немає електронів, які могли би поглинати світло. Це і спричиняє незначну інтенсивність внутрішньомінізонного поглинання надгратки. Ця інтенсивність додатково знижується ще й тим, що для реалізації внутрішньомінізонного поглинання необхідна участь третьої (крім електрона і фотона) квазічастинки, яка б забезпечувала виконання під час переходу електрона з нижчого енергетичного рівня на вищий закону збереження імпульсу, а ймовірність тричастинкового процесу значно менша, ніж двочастинкового.

У разі зростання енергії світлового кванта, коли остання досягає рівня, за якого виконується умова $\hbar\omega \geq [(E_1 - \Delta_1) - (E_0 + \Delta_0)]$ (рис. 3.27), електромагнітне випромінювання стає спроможним викликати міжмінізонні переходи. Інтенсивність поглинання, пов'язаного з такими переходами, різко зростає щодо інтенсивності внутрішньомінізонного поглинання. По-перше, у найнижчій енергетичній мінізоні, звідки здійснюється перехід, є велика кількість електронів, здатних поглинати світло. По-друге, в першій збудженій мінізоні є багато незайнятих квантових станів, отож, електрону є куди переходити. Крім того, міжмінізонні переходи в оберненому просторі хвильових чисел можуть відбуватися практично без зміни квазіімпульсу електрона. А це означає, що для їхньої реалізації достатньо участі тільки двох, а не трьох, як у попередньому випадку, квазічастинок – електрона і фотона, внаслідок чого ймовірність процесу міжмінізонного поглинання фотона електроном різко зростає порівняно з процесом внутрішньомінізонним.

Смуга інтенсивного міжмінізонного поглинання буде продовжуватися, доки енергія кванта світла не досягне величини $\hbar\omega = [(E_1 + \Delta_1) - (E_0 - \Delta_0)]$ (рис. 3.27). За подальшого зростання $\hbar\omega$ міжмінізонні переходи електронів з основної мінізони унеможливаються, оскільки на такій висоті над основною мінізоною для них немає дозволених квантових станів у енергетичному спектрі

надгратки. Тому світло такої енергії поглинатися не буде. Це триватиме доти, доки енергія кванта світла не зросте настільки, щоб закинути електрон у наступну збуджену мінізону, переходи в яку дозволені правилами відбору. Після цього міжмінізонне поглинання повториться.

Можна показати, що у разі виконання умови двовимірності електронного газу в надгратці (13.14) спектральна залежність коефіцієнта міжмінізонного поглинання для поляризації світла паралельно до осі надгратки має вигляд

$$\alpha(\omega) = \begin{cases} \frac{4\pi n e^2 \omega}{Nc} |Z_{0i}|^2 \frac{1}{\sqrt{\Delta_{0i}^2 - (\hbar\omega - E_{0i})^2}}, & |\hbar\omega - E_{0i}| \leq |\Delta_{0i}| \\ 0, & |\hbar\omega - E_{0i}| > |\Delta_{0i}|, i=1,3\dots \end{cases}, \quad (13.28)$$

де n – концентрація вільних двовимірних носіїв заряду в надгратці; N – показник заломлення вихідного кристала; Z_{0i} – матричний елемент взаємодії основної та i -ї мінізони, $\Delta_{0i} = \Delta_i - \Delta_0$, $E_{0i} = E_i - E_0$.

Зі співвідношення (13.28) випливає, що в області низьких частот поглинання відмінне від нуля лише у вузьких смугах, ширина яких визначається ширинами відповідних дозволених мінізон. На краях смуг залежність $\alpha(\omega)$ повинна мати особливості. Реально розсіювання носіїв ліквідує ці особливості і коефіцієнт поглинання має мінімум всередині смуги і максимуми поблизу її країв. У результаті спектр внутрішньозонного поглинання світла вільними носіями за \vec{E} , паралельного до осі росту надгратки, набуває яскраво вираженого смугастого вигляду, смуги інтенсивного поглинання в якому розділені смугами, де таке поглинання майже відсутнє (рис. 3.28).

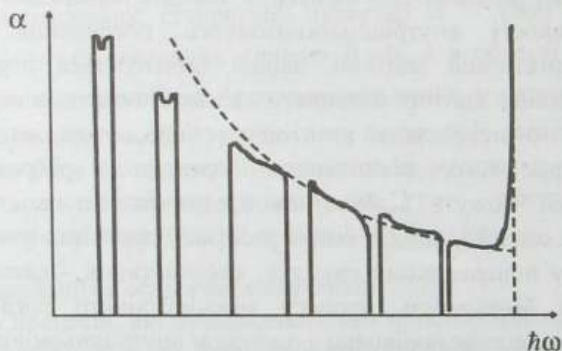


Рис. 3.28. Спектр оптичного поглинання надгратки у разі, коли вектор напруженості електричного поля електромагнітної хвилі паралельний до осі її росту.

Різке зростання $\alpha(\omega)$ з правого боку рисунка зумовлене появою власного поглинання світла. Штриховою лінією (зліва) зображено асимптотичну залежність вигляду

$$\alpha \sim (\hbar\omega)^{-\beta}, \text{ притаманну поглинанню світла вільними носіями}$$

Для правильного трактування поглинання світла у надгратках потрібно врахувати також квантово-механічні правила відбору. Для надграток ці правила зводяться до того, що міжмінізонні переходи допускаються не між будь-якими мінізонами. Правила відбору особливо жорсткі для підбар'єрних мінізон, тобто для енергій, за яких міжмінізонний перехід розпочинається і закінчується в одній із підбар'єрних мінізон. Квантово-механічний розрахунок показує, що за таких умов дозволеними є лише переходи між станами різної парності, тобто із основної мінізони ($i = 0$) у першу, третю і т. д., чи з першої мінізони в другу, четверту тощо.

Високочастотне випромінювання, таке, що $\hbar\omega > A - E_0$, але $\hbar\omega < E_g$, де A – енергетична глибина ями одновимірного періодичного потенціалу надгратки, закидає електрони в надбар'єрні мінізони. За таких умов правила відбору пом'якшуються і допускають переходи в будь-які стани, за винятком деяких вузьких областей поблизу країв мінізон. За високих частот далеко від країв смуг поглинання залежність $\alpha(\omega)$ залишається типовою для вільних носіїв заряду – $\alpha(\omega) \sim \omega^{-\beta}$, як свідчить асимптотична крива на рис. 3.28.

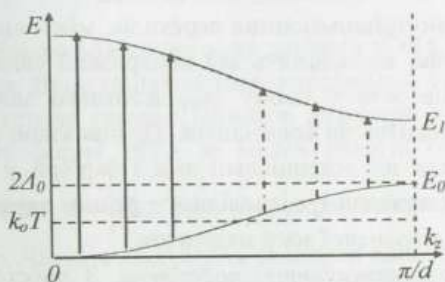


Рис. 3.29. За $k_0T < 2\Delta_0$ в основній мінізоні заповнені лише стани з малими значеннями k_x і міжмінізонні оптичні переходи, позначені пунктирними стрілками, не спостерігаються

Співвідношення (13.28) справедливе за умови двовимірності основної мінізони надгратки. Якщо ж ширина мінізони є більшою за теплову енергію k_0T , енергію Фермі E_f чи енергію невизначеності \hbar/τ , то за теплової рівноваги носії заповнюють лише стани з малими k_x . Унаслідок цього світло зумовлюватиме електронні переходи не по всій мінізоні Бріллюєна, а тільки поблизу її центра. Це наочно ілюструє рис. 3.29 – оптичні переходи, позначені на рисунку пунктирними стрілками, не спостерігаються. Такий характер переходів веде до звуження смуг міжмінізонного поглинання. Оскільки диспер-

сійні залежності $E(k_z)$ для підбар'єрних мінізон різної парності мають протилежну кривизну, низькочастотні смуги поглинання будуть урізані з боку низьких частот і тим сильніше, чим нижчою є температура. Смуги поглинання, що відповідають переходам у надбар'єрні мінізони, обрізаються за рахунок цього ефекту почергово, – то з низькочастотного, то з високочастотного боку.

Як бачимо, надгратка помітно пропускає тільки електромагнітне випромінювання, поляризоване вздовж її осі, й до того ж тільки в певних частотних інтервалах. Така анізотропія поглинання електромагнітного випромінювання надгратками дає можливість використовувати їх як ефективні поляризатори світла. Положення і ширина частотних смуг пропускання визначаються характером мінізонного спектра надгратки $E(k_{\perp})$. Звідси випливає, що змінюючи технологічно параметри її одновимірного потенціалу, можна створювати поляризатори електромагнітного випромінювання на різні, заздалегідь задані, спектральні діапазони.

13.3.2. Міжзонні переходи

На відміну від внутрішньозонних переходів, міжзонне поглинання світла у надгратках практично не залежить від поляризації світла, як і в об'ємних напівпровідниках. Але зате у цьому разі істотного значення набуває тип надгратки – контраваріантна чи коваріантна. Це пов'язано з різним характером поділу шарів надграток на потенціальні ями і бар'єри у контраваріантних і коваріантних їхніх різновидах і, відповідно, з різним характером формування ефективної ширини забороненої зони надграток.

Композиційні контраваріантні надгратки. З просторової енергетичної діаграми композиційної контраваріантної надгратки (рис. 3.30) бачимо (про це йшлося вище), що заборонена зона такої надгратки є прямою в реальному просторі координат, а ширина забороненої зони надгратки більша за ширину забороненої зони вузькощілинного напівпровідника E_g^B , який формує потенціальну яму для електронів і дірок у контраваріантній надгратці – $E_g^{HH} = E_g^B + \Delta E_0^C + \Delta E_0^V$. Тому мінімальна енергія, яка необхідна для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності контраваріантної надгратки, більша за енергію, яка потрібна для забезпечення міжзонного переходу в об'ємному напівпровіднику. Внаслідок цього край міжзонного поглинання у контраваріантній надгратці зсувається у короткохвильову область спектра щодо краю власного поглинання вузькощілинного напівпровідника (рис. 3.30).

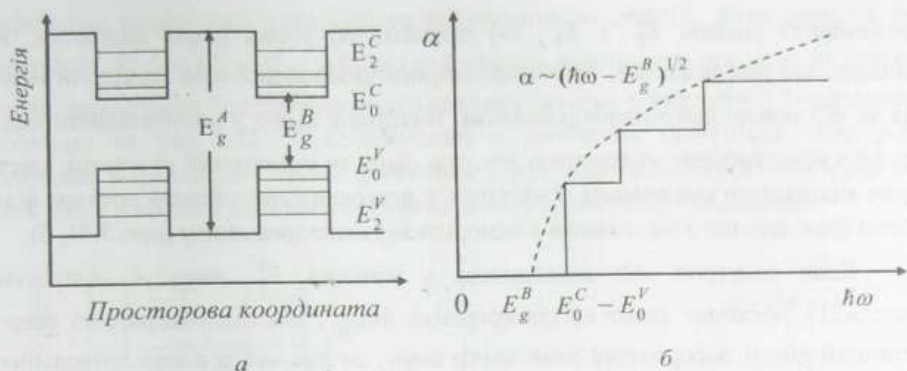


Рис. 3.30. а – просторова енергетична діаграма композиційної контраваріантної надґратки; б – край власного поглинання композиційної контраваріантної надґратки (суцільна лінія). Штриховою лінією показано край власного поглинання вузькощілинного напівпровідника, який формує потенціальні ями для електронів і дірок у надґратці. E_i^C, E_i^V – мінізони С і V зон; E_g^A, E_g^B – заборонені зони вихідних напівпровідників

Іншою специфікою міжзонного поглинання у надґратках є форма краю власного поглинання. Вона зумовлюється особливістю характеру енергетичної залежності їхньої густини станів. Найнижчі дозволені мінізони мають доволі малу ширину, тому форма $\rho(E)$ за малих енергій близька до східчастої.

Завдяки цьому, оскільки $\alpha \sim |P_{CV}(k)|^2 \rho(\hbar\omega)$, край власного поглинання теж має східчастий характер. Частота слідування сходинок одної за одною визначається двома чинниками: величиною енергетичних зазорів між мінізонами та квантово-механічними правилами відбору. Розрахунок засвідчує, що у контраваріантній надґратці дозволеними є переходи між тими мінізонами V і C зон, для яких порядковий номер i та i' не змінюється, або змінюється на число, кратне двом. Інакше кажучи, за контраваріантної модуляції V і C зон можливі тільки переходи, коли $i^C = i^V$; $i^C = i^V \pm 2$; $i^C = i^V \pm 4$ тощо.

Композиційні коваріантні і леговані надґратки. В енергетичному розумінні спільною ознакою композиційних коваріантних і легованих надґраток є те, що електрони і дірки в них просторово розділені між різними шарами надґратки, тобто шари, які є потенціальними ямами для електронів, є водночас потенціальними бар'єрами для дірок, і навпаки. З просторової енергетичної діаграми композиційної коваріантної надґратки (рис. 3.31, а) бачимо, що мінімальна енергія фотона $\hbar\omega_{\min}$, здатна викликати міжзонний перехід у такій (або легованій) надґратці, визначається різницею енергій

двовимірних мінізон E_0^C і E_0^V , які належать до різних шарів надгратки. У випадку, що розглядається, ефективна ширина забороненої зони надгратки менша за E_g^0 однорідного напівпровідника. Внаслідок цього у композиційній надгратці з коваріантною модуляцією зон, так само, як у легованій надгратці, хвіст краю міжзонного поглинання зсувається у довгохвильову область спектра відносно краю власного поглинання в однорідному напівпровіднику (рис. 3.31, б).

Коли електрон, що знаходиться у мінізоні E_0^V шару A надгратки (рис. 3.31), поглинає квант світла енергією $\hbar\omega_{\min}$, він піднімається на енергетичний рівень забороненої зони цього шару, де для нього немає дозволених квантових станів. Такі стани на цьому енергетичному рівні є ліворуч і праворуч від шару A у шарах B . Проникнути в ці шари електрон може тунелюванням. Тому міжзонний перехід у композиційній коваріантній чи легованій надгратках є непрямим у реальному просторі і реалізується двостадійним процесом – поглинанням кванта світла і тунелюванням крізь потенціальний бар'єр. Оскільки ймовірність двостадійних процесів менша, ніж одностадійних, а ймовірність тунелювання залежить від товщини потенціального бар'єра, то за інших однакових умов міжзонне поглинання світла коваріантною надграткою повинно бути слабшим, ніж контраваріантною.

Оскільки енергетична залежність густини станів у надгратці визначається двовимірністю (чи квазидвовимірністю) енергетичних мінізон і не залежить від того, є надгратка контраваріантною чи коваріантною, легованою чи композиційною, то її зовнішній вигляд спектра поглинання коваріантної надгратки буде подібним до такого у контраваріантній надгратці, тобто буде східчастим. Проте є і певні відмінності. Квантово-механічний розрахунок показує, що правила відбору для коваріантної надгратки є менш жорсткими, ніж для контраваріантної, й уможливають переходи між будь-якими мінізонами V і C зон. Тому плато у спектрах поглинання $\alpha(\hbar\omega)$ коваріантної надгратки повинні бути коротшими, ніж у контраваріантній надгратці, а сходинки між плато повинні частіше слідувати одна за одною.

Розглянута модель міжзонного поглинання світла надгратками є ідеалізованою, оскільки ґрунтується на припущенні про суто двовимірний характер енергетичних мінізон надграток. Реально мінізони мають скінченну ширину. Крім того, вони додатково розширюються за рахунок процесів зіткнення носіїв з центрами розсіювання. Це веде до того, що сходинка спектра поглинання, яка відповідає переходу в i -ту мінізону, буде розмита на величину, близьку до того параметра, який більший – Δ_i чи \hbar/τ . Крім зазначених чинників, східчастий характер спектра міжзонного поглинання надграток видозмінюється під впливом квазидвовимірних екситонів. Їхня наявність

спричиняє появу піків екситонного поглинання за енергій, дещо менших за величину $E_i^{C,V} = E_i^C - E_i^V$. Модельний спектр міжзонного поглинання світла контраваріантною надграткою з урахуванням впливу екситонного поглинання показано на рис. 3.32. У коваріантних і легованих надгратках внаслідок непрямої в реальному просторі зонної структури ймовірність формування екситонів, а відтак і виникнення екситонного поглинання, є невисокою.

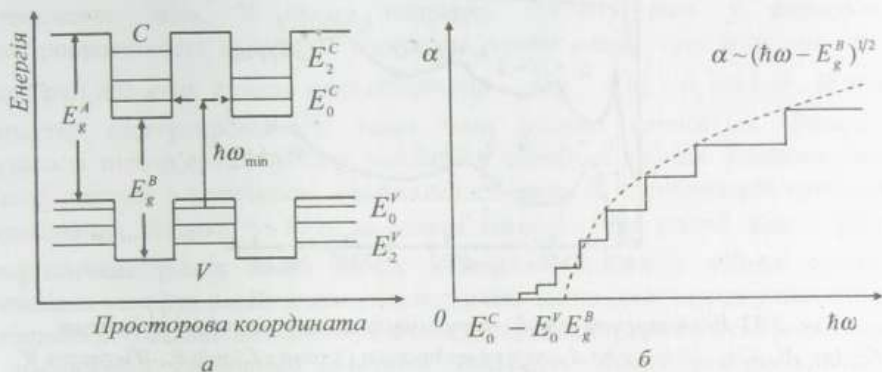


Рис. 3.31. а – просторова енергетична діаграма композиційної коваріантної надгратки; б – край власного поглинання композиційної коваріантної надгратки (суцільна лінія). Штриховою лінією показано край власного поглинання вихідного напівпровідника В. E_i^C, E_i^V – енергетичні мінізони С і V зон; E_g^A, E_g^B – заборонені зони вихідних напівпровідників. Вертикальною стрілкою ліворуч показано прямий перехід у реальному просторі на віртуальний рівень у забороненій зоні напівпровідника А, горизонтальною – тунелювання на рівень E_0^C у зоні провідності напівпровідника В

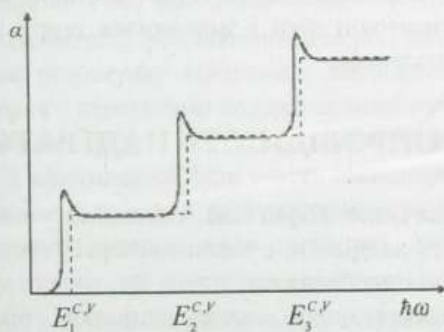


Рис. 3.32. Схематична залежність коефіцієнта міжзонного поглинання $\alpha(h\omega)$ в композиційних контраваріантних надгратках (суцільна лінія). Штрихова крива ілюструє модельну залежність без урахування екситонних ефектів

Експериментальні дослідження підтверджують теоретичні передбачення щодо поведінки спектрів поглинання надграток – спостерігається і східчаста структура спектрів, й екситонні піки. На прикладі надграток $GaAs - Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ це ілюструють результати, наведені на рис. 3.33.

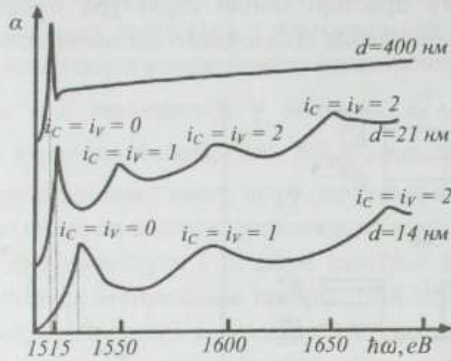


Рис. 3.33. Експериментальний спектр міжзонного поглинання надгратки: $GaAs - Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ при 2 К; d – період надгратки. (Згідно з Dingle R., Wiegmann W., Henry C.H. *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 827)

Положення екситонних піків поглинання надгратки на шкалі енергій залежить від її періоду – в разі зменшення періоду надгратки піки екситонного поглинання зміщуються у високоенергетичну область спектра. Фізично так відбувається тому, що за зменшення періоду надгратки настає момент, коли ширина потенціальної ями (товщина шару $GaAs$) зрівнюється або стає меншою за борівський радіус екситона в кристалі $GaAs$. Це веде до просторового обмеження хвильової функції екситона, який стає все більш двовимірним. Результатом такого обмеження є істотне зростання енергії зв'язку екситона, внаслідок чого екситонні піки і зміщуються вгору на шкалі енергій у разі звуження шарів надгратки.

13.4. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НАДГРАТОК

Як і для звичайного кристала, основними чинниками, які визначають електропровідність надгратки, є закон дисперсії, густина квантових станів та розсіювання вільних носіїв заряду.

Оскільки енергетичний спектр надгратки різко анізотропний, такий самий анізотропний характер має й електропровідність надгратки – характер руху носіїв заряду паралельно і перпендикулярно до шарів надгратки є істотно різним. Під час руху у напрямку $\vec{k}_{\parallel} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j}$ паралельно до площини

шарів надгратки вільні носії заряду завжди залишаються поблизу енергетичного мінімуму широких у цьому напрямку мінізони провідності чи валентної мінізони, де добрим наближенням для закону дисперсії залишається параболічне $E(k_{\parallel}) = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$. Тому для цього напрямку не виникає ніяких принципових особливостей у поведінці електропровідності надгратки щодо електропровідності звичайних тонких квантово-розмірних плівок.

Для напрямку, перпендикулярного до площини шарів надгратки, ситуація принципово інша. У цьому напрямку основну роль у формуванні електропровідності надгратки відіграють вузькі підбар'єрні мінізони, закон дисперсії для яких істотно непараболічний $E(k_{\perp}) = E_i^0 - \Delta_i \cos k_{\perp} d$. Відтак і характер електропровідності такої зони істотно змінюється. Внаслідок вузькості підбар'єрних мінізон важливого значення набуває співвідношення їхньої ширини з величиною невизначеності енергії, спричиненою процесами розсіювання. Якщо $\Delta_i \gg \hbar/\tau$, то можна говорити про різний внесок різних енергетичних рівнів носіїв заряду в межах мінізони у фізичні процеси, внаслідок чого рух носіїв вздовж осі надгратки можна розглядати у класичному наближенні. Реально це означає, що електропровідність може бути розрахована у наближенні класичного рівняння Больцмана. Якщо ж справедливою є зворотна нерівність $\Delta_i \ll \hbar/\tau$, то енергетичні рівні носіїв заряду в межах мінізони стають нерозрізними і заряд переноситься електронними переходами між окремими зонами, які вироджені майже в рівні. У зв'язку з цим електропровідність являє собою абсолютно неklasичне явище і тому вимагає винятково квантово-механічного розгляду.

Наявність в енергетичному спектрі надграток неперервної компоненти, зв'язаної з вільним рухом в площині XOY , веде до того, що існують квантові стани електронів у надгратках, які належать різним енергетичним мінізонам, але мають одну і ту саму енергію. Тому електрони з енергією $E > E_1 - \Delta_1$ навіть за пружного (зі збереженням енергії) розсіювання можуть здійснювати міжмінізонні переходи. Під час розрахунку кінетичних коефіцієнтів такі переходи потрібно враховувати поряд з переходами внутрішньомінізонними. Водночас за реальних концентрацій носіїв заряду в надгратці, які становлять приблизно 10^{15} – 10^{18} см^{-3} , у формуванні її властивостей бере участь насамперед тільки основна, найнижча мінізона. Через це її внесок в електропровідність надгратки є визначальним. Надалі розглянемо випадок, коли заповнена лише одна, основна енергетична мінізона. Це означає, що електрони з енергією $E > E_1 - \Delta_1$ відсутні і тому пружне міжмінізонне розсіювання носіїв заряду неможливе.

Для розрахунку електропровідності вздовж осі надгратки σ_{zz} у слабких електричних полях, коли виконується закон Ома, у класичному наближенні $\Delta_0 \gg \hbar/\tau$ використовують звичайне рівняння Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{e}{\hbar} (\Delta_{\vec{k}} f, \vec{E}) + \frac{f - f_0}{\tau(k)} = 0, \quad (13.29)$$

де f – нерівноважна; f_0 – рівноважна функція розподілу Фермі.

Підхід до розв'язання рівняння Больцмана для надгратки по відношенню до тривимірних кристалів має певну специфіку. Передовсім, оскільки закони дисперсії носіїв заряду, що рухаються паралельно і перпендикулярно до осі надгратки, принципово різні, немає підстав очікувати, що час релаксації носіїв у надгратці, як у звичайних напівпровідниках, залежить тільки від енергії носія. Загалом він повинен бути функцією двох незалежних аргументів – енергії в площині XOY $E_{x,y}$ і компоненти хвильового числа k_z . Як і будь-яка інша фізична величина в надгратці, час релаксації $\tau(k)$ є періодичною функцією k_z з періодом $2\pi/d$. Крім того, внаслідок особливого характеру густини станів у надгратках величина τ відрізняється від часу релаксації τ_0 однорідного напівпровідника за того самого механізму розсіювання, причому, як показує розрахунок, $\tau < \tau_0$.

З урахуванням усіх вищезазначених особливостей у наближенні пружного розсіювання у разі нехтування залежністю часу релаксації носіїв заряду τ від їхнього хвильового числа k і за припущення, що концентрація n носіїв заряду в надгратці така, що є заповненою тільки одна, найнижча мінізона, розрахунок дає такий вираз для питомої електропровідності надгратки вздовж її осі:

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2 m \Delta^2 \tau d}{2\pi \hbar^4} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi n d \hbar^2}{m k_0 T}\right) \right]. \quad (13.30)$$

Як бачимо, електропровідність вздовж осі надгратки σ_{zz} для вузьких підбар'єрних мінізон принципово залежить від їхньої ширини і прямує до нуля, коли мінізона звужується до нуля. Це відображає той факт, що квазівільний рух у межах мінізони можливий тільки за умови, що вона має відмінну від нуля ширину. У протилежному випадку мінізона вироджується у дискретний рівень, і реакція надгратки на прикладене вздовж її осі електричне поле зводиться не до переміщення електронів у реальному просторі, а до їхніх переходів між дискретними енергетичними рівнями.

Цікаво також, що електропровідність по підбар'єрних мінізонах σ_{zz} зменшується із підвищенням температури, причому це зменшення відбувається за законом експоненти. Справді, з підвищенням температури експонента у виразі (13.30) прямує до одиниці, відтак вираз у квадратних дужках прямує до нуля, а, отже, до нуля прямує і σ_{zz} (звичайно, реальний характер температурної залежності σ_{zz} можуть дещо видозмінити можливі залежності від температури концентрації вільних носіїв заряду n і часу релаксації τ , які також визначають величину σ_{zz}).

Фізична причина зменшення електропровідності σ_{zz} надгратки з підвищенням температури полягає в тому, що останнє зумовлює рівномірніший розподіл носіїв заряду мінізоною. Таке вирівнювання зменшує середній струм, що тече в надгратці. Це, своєю чергою, є наслідком специфічної ознаки явищ перенесення у вузьких енергетичних зонах – їхньої залежності від ступеня заповнення зон. Зокрема, за рівномірного заповнення вузької зони густина струму, який переносять носії такої зони, дорівнює нулю. Останнє зумовлюється тим, що кривизна зони дозволених енергій поблизу мінімуму і максимуму, яка визначає ефективну масу носіїв заряду, має протилежний знак, а отже, протилежний знак має і ефективна маса електронів у мінімумі і максимумі зони провідності. Оскільки у вузьких енергетичних зонах практично усі стани зони провідності першої мінізони Бріллюена беруть участь у перенесенні струму (у разі широких енергетичних зон участь у цьому процесі беруть тільки стани, близькі до мінімуму C зони), то електрони у станах поблизу мінімуму і максимуму зони в одному і тому самому електричному полі прискорюються у протилежних напрямках і за рівномірного заповнення вузької зони взаємно компенсують внесок один одного в електричний струм, унаслідок чого усереднене значення останнього і дорівнює нулю.

Коли температура зростає настільки, що теплова енергія k_0T досягне того самого порядку, що й енергетичний зазор між мінізонами $E_1 - E_0$, формула (13.30) втрапить чинність. За таких температур почнеться зростання електропровідності надгратки за рахунок закидання носіїв у вищі мінізони, які характеризуються вищою рухливістю носіїв внаслідок своєї більшої ширини.

За умови невинороженості носіїв заряду (13.17) співвідношення (13.30) спрощується і набуває вигляду

$$\sigma_{zz} \cong \frac{e^2 \Delta^2 d^2 \tau}{2 \hbar^2 k_0 T} n, \quad (13.31)$$

тобто електропровідність зростає пропорційно до концентрації носіїв заряду.

Якщо справедлива нерівність, зворотна до (13.17), тобто носії заряду сильно вироджені, то співвідношення (13.30) набуває вигляду

$$\sigma_{zz} \cong \frac{e^2 m \Delta^2 d \tau}{2 \pi \hbar^4}. \quad (13.32)$$

й електропровідність надгратки вздовж її осі від концентрації вільних носіїв заряду не залежить.

13.5. ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАДГРАТОК

Вольт-амперна характеристика (ВАХ) надгратки – це залежність сили струму, який тече через надгратку, від прикладеної до неї напруги $I = f(U)$, або залежність густини струму від напруженості прикладеного електричного поля

$j = f(E)$. Як і багато інших фізичних характеристик надграток, їхні ВАХ істотно анізотропні і залежать від того, паралельно чи перпендикулярно до шарів надгратки накладено зовнішнє електричне поле.

Коли електричне поле \vec{E} накладено паралельно до шарів надгратки, електрони поводять себе, як вільні, і ВАХ надгратки не має жодних специфічних особливостей – у не надто сильних електричних полях, які не викликають розігрівання електронного газу, вона описується звичайним законом Ома: $j = \sigma E$.

Коли електричне поле \vec{E} накладено перпендикулярно до шарів надгратки, ситуація кардинально змінюється. Починає проявлятися те, що надгратка являє собою резонансно-тунельну структуру з великою кількістю потенціальних бар'єрів, розділених потенціальними ямами квантових розмірів. А резонансно-тунельним структурам, як ми уже зазначали в п. 4.8, притаманні ВАХ зі спадними ділянками, на яких диференційний опір $R_d = dV/dI$ є від'ємним. Загалом, для такої геометрії електричного поля, коли його напруженість змінюється у широкому діапазоні значень, ВАХ надгратки стає немонотонною – на ній з'являються спадні N -подібні ділянки. Власне такі N -подібні ВАХ є однією з найважливіших у прикладному аспекті характеристик надграток і одним з найпотужніших стимулів для розроблення і досліджень цих штучних структур, оскільки наявність спадних ділянок ВАХ дає змогу використовувати надгратки як ефективні підсилювачі або генератори електромагнітних хвиль, поляризованих у напрямку осі надгратки.

Теорія передбачає два типи спадних ділянок на ВАХ надграток, які лежать у різних діапазонах значень напруженості електричного поля і для реалізації яких необхідні різні зовнішні умови. Для того, щоб з'ясувати характер ВАХ надграток, розглянемо особливості руху електронів у них під впливом електричного поля.

Нагадаємо насамперед відомий результат, який зводиться до того, що під час накладання на кристал однорідного електричного поля напруженості E виникає ефект Штарка – зони дозволених енергій електрона у кристалі розділяються на сукупність еквідистантних рівнів, відстань між якими дорівнює eEa , де a – параметр кристалічної ґратки у напрямку E . Цю відстань прийнято називати штарківською енергією електрона в кристалі й позначати $\hbar\Omega$. Відповідну їй частоту Ω називають штарківською частотою електрона в кристалі і визначають співвідношенням $\Omega = eEa/\hbar$.

У природних кристалічних структурах період ґратки становить величину у декілька одиниць ангстремів, тому в реально доступних електричних полях розщеплення енергетичних рівнів eEa є дуже малим порівняно з тепловою енергією носіїв заряду $k_B T$ і ефект Штарка здебільшого себе не проявляє.

Справді, для того, щоб розщеплення квазінеперервної смуги дозволених значень енергії зони провідності на дискретні енергетичні рівні Штарка в електричному полі перевищило їхнє теплове розмиття, наприклад, за порівняно легкодоступної температури рідкого гелію 4,2 К і “середньостатистичного” значення параметра кристалічної ґратки напівпровідників $a = 5 \text{ \AA}$, необхідно, щоб E перевищувало щонайменше $8 \cdot 10^5 \text{ В/см}$. Як бачимо, поле повинно бути дуже сильним. А за звичайних температур, близьких до кімнатної, це значення E повинно бути ще на два порядки більшим.

Ситуація принципово змінюється у штучних періодичних структурах типу надґратки, період d яких лежить у межах від сотень до тисяч ангстремів. Для таких структур електричне поле, під час накладання якого ефект Штарка може реально себе проявити, буде на два – три порядки нижчим. Штарківська частота електрона в надґратці Ω у цьому разі визначається співвідношенням $\Omega = eEd / \hbar$.

Крім того, що накладання електричного поля паралельно до осі росту надґратки може спричинити відчутну дискретизацію електронного спектра енергетичних мінізон надґратки, воно може також і руйнувати його мінізонний характер. Справді, мінізонний характер енергетичного спектра надґратки є наслідком періодичності її штучного одновимірного потенціалу, який задовольняє умову $U(z) = U(z + d)$, де d – період одновимірного потенціалу надґратки. Під час накладання електричного поля на надґратку з’являється одновимірна, неперіодична, лінійна по координаті добавка до потенціальної енергії електрона eEz . Це означає, що в електричному полі результуюче одновимірне потенціальне поле надґратки у напрямку осі її росту $V(z)$ набуває вигляду

$$V(z) = U(z) + eEz. \quad (13.33)$$

Воно перестає бути періодичним, оскільки порушується умова періодичності по z потенціальної енергії електрона:

$$V(z + d) = U(z + d) + eE(z + d) = U(z) + eEz + eEd = V(z) + eEd \neq V(z). \quad (13.34)$$

Як зрозуміло з останнього співвідношення, за зміни координати на величину періоду надґратки, тобто під час переходу від однієї до іншої потенціальної ями, які формують надґратку, потенціальна енергія електрона змінюється на величину eEd , яка збігається з величиною штарківської енергії електрона в надґратці. Інакше кажучи, унаслідок накладання зовнішнього електричного поля виникає енергетичний розбаланс між сусідніми потенціальними ямами надґратки, величина якого визначається напруженістю прикладеного поля і періодом надґратки.

До яких наслідків може привести поява такого розбалансу енергії мінізон надґратки в електричному полі? Відповідь залежить від того, яким є спів-

відношення між величиною розбалансу eEd і шириною мінізони Δ_n . Ситуацію пояснює рис. 3.34.

Доки виконується умова слабкого електричного поля $eEd < \Delta_n$ і ширина мінізони переважає розбаланс сусідніх мінізон, зберігається більше чи менше перекриття енергій мінізон сусідніх потенціальних ям надгратки. Завдяки цьому зберігається можливість резонансного тунелювання електронів між шарами надгратки, а отже, згідно з принципом Паулі, енергетичні рівні сусідніх квантових ям будуть розщеплятися у мінізони, як і за відсутності зовнішнього електричного поля.

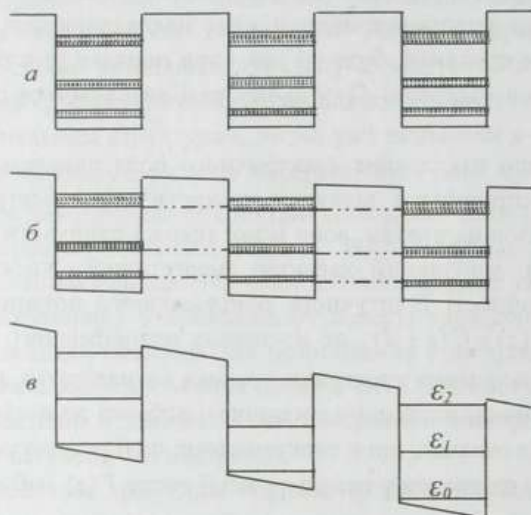


Рис. 3.34. Енергетичний спектр надгратки в електричному полі різної напруженості: а – $E = 0$; б – $E < \Delta_0/ed$; в – $E > \Delta_0/ed$

Коли ж напруженість зовнішнього електричного поля стає настільки великою, що справедливою стає зворотна нерівність $eEd > \Delta_n$, розбаланс енергії сусідніх потенціальних ям перевищує ширину енергетичних мінізон. За таких умов зникає можливість резонансного тунелювання електронів між шарами надгратки, а отже, зникає фізична причина для розщеплення дискретних рівнів на мінізони. У таких електричних полях мінізонний спектр надгратки трансформується у дискретний – хвильові функції електронів локалізуються у межах одного вузла, а енергетичний спектр надгратки являє собою сукупність потенціальних ям, рознесених по енергіях на величину eEd , кожна з яких має систему дискретних рівнів ϵ_s . Необхідно акцентувати також на тому, що в електричному полі не тільки порушується умова періодичності одновимірного потенціалу надгратки, але й змінюється форма ями. Останнє, як

ми знаємо, впливає на характер взаємного розташування квантових рівнів електрона в ямі. Тому значення ϵ_s залежать від напруженості електричного поля (рис. 3.34).

Розглянемо спочатку ситуацію, за якої мінізонна енергетична структура надгратки залишається справедливою, тобто коли $\Delta_n \gg \hbar/\tau, eEd$. У такому разі ситуація є квазікласичною і розраховувати густину струму j можна у наближенні рівняння Больцмана. Аналітичний вигляд ВАХ надгратки вдається отримати, якщо основна мінізона є настільки вузькою (нагадаємо, що ми розглядаємо внесок у провідність тільки від найнижчої мінізони провідності), що виконується нерівність $\Delta \ll k_o T$, а носії заряду описуються невідродженою статистикою. Тоді

$$j = \frac{ne^2 \Delta_o^2 d^2 \tau}{2\hbar^2 k_o T} \frac{E}{\left(\frac{eEd\tau}{\hbar}\right)^2 + 1}. \quad (13.35)$$

Привертає увагу той факт, що у наведеному виразі для ВАХ надгратки напруженість електричного поля входить як у чисельник, так і в знаменник, і до того ж у різних степенях. А це означає, що на залежності густини струму від напруженості, прикладеного вздовж осі росту надгратки електричного поля існує екстремум. Значення E , за якого j досягає максимального значення, можна визначити з умови рівності нулю першої похідної dj/dE . У результаті знаходимо, що $j = j_{\max}$, якщо

$$E = E_{\max} = \frac{\hbar}{ed\tau}. \quad (13.36)$$

Останнє співвідношення можна переписати як

$$eE_{\max} d \equiv \hbar \Omega_{\max} = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (13.37)$$

Отже, доходимо висновку, що в діапазоні електричних полів $eEd < \Delta_n$, які не руйнують мінізонного характеру надгратки, її ВАХ має немонотонний характер з максимумом на залежності $j = f(E)$ в електричному полі, штарківська енергія $\hbar \Omega_{\max}$ для якого зрівнюється з величиною невизначеності енергії електрона \hbar/τ , зумовленої розсіюванням останнього. Це так званий класичний максимум ВАХ надгратки.

Фізично найважливішим в отриманому результаті є те, що у формуванні струму через надгратку під час прикладання електричного поля паралельно до осі її росту остаточний результат визначається взаємодією двох процесів – квантування енергії електрона у мінізонах під впливом електричного поля і його розсіювання на недосконалостях кристалічної структури надгратки.

Якщо штарківська енергія $\hbar\Omega$ значно менша за невизначеність енергії електрона \hbar/τ , то тоді $eEd\tau/\hbar \ll 1$ і першим доданком у знаменнику (13.35) порівняно з одиницею можна знехтувати. Тоді

$$j = \frac{ne^2\Delta_0^2 d^2 \tau}{2\hbar^2 k_0 T} E \quad (13.38)$$

і відповідно до (13.31) ми приходимо до звичайного закону Ома

$$j = \sigma_{zz} E. \quad (13.39)$$

Електричні поля, в яких виконується закон Ома (13.39), називають слабкими полями. Отже, критерій слабого поля для надгратки формулюється як

$$E \ll \frac{\hbar}{ed\tau}. \quad (13.40)$$

У слабких полях ВАХ надгратки має вигляд прямої, що наростає, і характеризується доволі великими значеннями густини струму, які визначаються напруженістю прикладеного електричного поля, і характеристиками надгратки, які формують її провідність.

У полях, для яких штарківська енергія $\hbar\Omega$, навпаки, значно більша за невизначеність енергії електрона \hbar/τ , перший доданок у знаменнику (13.35) починає домінувати над одиницею ($eEd\tau/\hbar \gg 1$) і останньою можна знехтувати. Тоді $j \sim E^{-1}$, тобто на ВАХ надгратки з'являється спадна ділянка з від'ємним диференціальним опором, коли під час зростання напруженості прикладеного електричного поля струм, що тече під впливом цього поля через надгратку, зменшується. Цей діапазон електричних полів називають класично сильними електричними полями.

Мала ширина мінізон і великі значення періоду надгратки дають змогу спостерігати спадну ВАХ у порівняно невеликих електричних полях. Наприклад, за середньостатистичних параметрів надгратки $d = 10^{-6}$ см і $\tau = 10^{-13}$ с умова $eEd\tau/\hbar > 1$ виконується уже в полях $E > 600$ В/см, що цілком доступно експериментально.

Чому таким важливим є співвідношення між штарківською енергією електрона і невизначеністю його енергії, зумовленою розсіюваннями, або іншими словами, між періодом штарківських коливань і часом релаксації електрона для формування ВАХ надгратки?

Річ у тім, що за відсутності процесів розсіювання носіїв заряду ($\tau \rightarrow \infty$, а, отже, $\hbar\Omega \gg \hbar/\tau$ у будь-якому електричному полі) струм через надгратку взагалі був би відсутній. Справді, в періодичному потенціальному полі надгратки енергія їхнього руху вздовж осі надгратки згідно з (12.9) є періодичною функцією квазіімпульсу з періодом $2\pi\hbar/d$. Під впливом однорідного електричного поля E квазіімпульс носіїв заряду лінійно зростає з часом:

$$p_z(t) \equiv \hbar k_z(t) = p_z(t_0) - eE(t - t_0). \quad (13.41)$$

Через кожен проміжок часу $t = T$, що задовольняє умову

$$\frac{eETd}{\hbar} = 2\pi, \quad (13.42)$$

значення енергії носія заряду повторюється. Повторяється також і швидкість електрона $v_z = dE(p_z)/dp_z$. А це означає, що як енергія, так і швидкість електрона в електричному полі, паралельному до осі росту надгратки, осцилюють з періодом:

$$T = \frac{2\pi\hbar}{eEd} = \frac{2\pi}{\Omega}. \quad (13.43)$$

Внаслідок цього за відсутності розсіювання середня за період швидкість електронів дорівнює нулю, їхній рух є суто коливним, і струм через надгратку також дорівнює нулю. Точки повороту в русі електрона під впливом електричного поля відповідають так званим бреггівським відбиттям на границі мінізони Бріллоена надгратки.

Якщо електричне поле слабе, то штарківська частота Ω є малою, а період штарківських коливань T відповідно великим. Тоді за умови $eEd\tau/\hbar \ll 1$ час релаксації τ є набагато меншим за T . Це означає, що зіткнення з центрами розсіювання постійно руйнують коливання носіїв заряду і утримують їх в області малих значень квазіімпульсу поблизу мінімуму мінізони. У результаті не виникає бреггівських відбивань, а отже, зворотного перенесення заряду, що й забезпечує відмінний від нуля і доволі істотний струм через надгратку. До речі, саме з цієї причини в масивних зразках, як і в надгратках, у напрямках, паралельних до їхніх шарів, такі коливання носіїв заряду не спостерігаються, оскільки умова $\tau < T$ тут виконується завжди унаслідок малості штарківської енергії, зумовленої малістю періоду кристалічної ґратки.

За умови $eEd\tau/\hbar \gg 1$ частота зіткнень носіїв заряду з центрами розсіювання є малою порівняно зі штарківською. Тому чим сильнішим є електричне поле, тим слабше процеси розсіювання можуть перешкоджати бреггівським відбиттям носіїв від границь мінізон, тим яскравіше вираженим стає їхній коливний рух зі штарківською частотою Ω , тим менший струм тече через надгратку.

Перейдемо тепер до квантово сильних електричних полів, які задовольняють співвідношення $eEd > \Delta_s$. У таких полях надгратку необхідно розглядати як сукупність окремих потенціальних ям (рис. 3.34, в). За такої умови електричний струм у надгратці можливий тільки за рахунок тунелювання електрона у сусідню потенціальну яму з одночасним віддаванням надгратці надлишкової енергії eEd під час акту розсіювання. Ймовірність тунелювання у поєднанні з розсіюванням є малою, а відповідно і струм, що проходить через надгратку, також дуже малий.

Ситуація принципово змінюється, коли напруженість електричного поля зростає настільки, що виконується умова $eEd = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. За такого співвідношення енергія основного рівня у довільній потенціальній ямі надгратки збігається з енергією першого збудженого рівня у наступній ямі. Між цими квантовими станами уможливується резонансне тунелювання носіїв заряду, що приводить до різкого зростання струму надгратки за такого значення напруженості електричного поля.

Резонансне поле, за якого спостерігається максимум струму через надгратку, становить $E_r = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/ed$. Це відповідає полям значно більшої напруженості, ніж та, яка необхідна для спостереження спадної ВАХ "класичного" виду (13.35). Для типових значень характеристичних параметрів надграток $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \cong 0,1$ eВ і $d = 10^{-6}$ см одержимо напруженість резонансного поля $E_r \sim 10^5$ В/см.

Резонансний збіг енергетичних рівнів ε_0 і ε_1 у різних потенціальних ямах надгратки не спричиняє їхнього розщеплення на мінізони, як у разі однотипних рівнів, оскільки у цьому разі, маючи однакові енергії, ці рівні відповідають різним квантовим станам системи, а отже, принцип Паулі не забороняє займати їх різним електронам.

Якщо продовжувати збільшувати напруженість електричного поля, то у разі досягнення значення E , за якого $eEd = \varepsilon_2 - \varepsilon_0$, сформується умови, сприятливі для тунелювання електронів з першого енергетичного рівня однієї потенціальної ями на третій енергетичний рівень сусідньої ями, і на ВАХ надгратки з'явиться наступний пік. Отже, в області сильних електричних полів, коли $eEd > \Delta$, ВАХ надгратки матиме вигляд кривої, що монотонно зростає, на фоні якої спостерігаються різкі піки густини струму, коли значення електричного поля задовольняє умову $eEd = \varepsilon_j - \varepsilon_0$ ($j = 1, 2, 3, \dots$), і N -подібні спадні ділянки у деякому діапазоні електричних полів. Наявність цих спадних ділянок може бути використана для підсилення і генерації електромагнітних хвиль надграткою. Схематично загальний вигляд вольт-амперної характеристики надгратки для електричного поля, спрямованого паралельно до осі її росту, показаний на рис. 3.35.

Закінчуючи розгляд питання щодо характеру протікання електричного струму паралельно до осі росту надгратки звернемо увагу на дві обставини.

Перша обставина стосується умови спостереження максимуму j_{sc} на вольт-амперній характеристиці надгратки. Він спостерігається тільки тоді, коли ширина мінізони більша за невизначеність енергії, пов'язаної з розсіюванням носіїв заряду. Коли ж виконується зворотна нерівність $\Delta < \hbar/\tau$, класичний максимум на ВАХ надгратки відсутній, оскільки у такому разі практично неможливо вже говорити про її мінізонний енергетичний спектр.

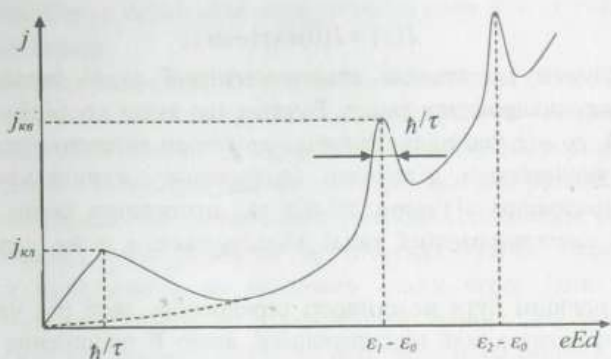


Рис. 3.35. Вольт-амперна характеристика надгратки. Суцільна крива – класичний випадок $\frac{\hbar}{\tau} \ll \Delta$; пунктирна – квантовий випадок $\frac{\hbar}{\tau} > \Delta$.
Якщо $eEd > \Delta$, обидві криві збігаються

Друга обставина стосується того факту, що реальні надгратки не є абсолютно періодичними. Тому виникає питання – якими можуть бути відхилення реального одновимірного потенціалу надгратки від періодичного, щоб на ВАХ надгратки все-таки були спадні ділянки. Відповідь є різною для класичного і квантового максимумів. Оскільки перший потребує резонансного розташування однотипних мінізон у сусідніх ямах, то неоднорідність повинна бути такою, щоби розбаланс енергетичних мінізон у сусідніх ямах не переважав їхньої ширини. Квантовий максимум на ВАХ надгратки спостерігатиметься завжди, якщо довжина вільного пробігу носіїв значно переважає період надгратки, оскільки дві потенціальні ями, розділені бар'єром, за такої умови завжди мають ВАХ у вигляді піків.

13.6. ВИСОКОЧАСТОТНА ПРОВІДНІСТЬ НАДГРАТОК У СИЛЬНОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ. ПІДСИЛЕННЯ І ГЕНЕРУВАННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ

Розглядаючи вольт-амперні характеристики надграток, ми встановили, що в певних діапазонах значень напруженості прикладеного вздовж осі росту надгратки електричного поля ці характеристики мають спадні ділянки залежності $j(E)$. Унаслідок цього надгратки можуть підсилювати або генерувати електромагнітні хвилі, поляризовані у напрямку осі їхнього нарощування.

Відомо, що під час поширення у будь-якому середовищі інтенсивність електромагнітної хвилі змінюється за законом Бугера – Ламберта:

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x), \quad (13.44)$$

де α – коефіцієнт поглинання електромагнітної хвилі середовищем; x – відстань, на яку поширилася хвиля. Бачимо, що якщо коефіцієнт поглинання α – додатний, то під час поширення середовищем інтенсивність електромагнітної хвилі зменшується, а значить, середовище поглинає хвилю. Коли ж, навпаки, α середовища від'ємне, то під час поширення таким середовищем інтенсивність електромагнітної хвилі збільшується, а отже, середовище підсилює хвилю.

Якими повинні бути властивості середовища, щоб під час поширення ним електромагнітна хвиля підсилювалася, якщо її поширення визначається взаємодією електричного і магнітного полів хвилі з вільними носіями заряду? Для того, щоб відповісти на це питання, скористаємося відомим співвідношенням Крамерса – Кроніга між коефіцієнтом поглинання електромагнітної хвилі і провідністю середовища, яке можна отримати, розв'язуючи систему рівнянь Максвелла:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{n\epsilon_0 c}, \quad (13.45)$$

де n – показник заломлення середовища; ϵ_0 – діелектрична стала вакууму; c – швидкість світла у вакуумі; $\sigma_1(\omega)$ – дійсна частина високочастотної електропровідності середовища $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$. Оскільки всі величини, які стоять у знаменнику виразу (13.45), принципово додатні, то коефіцієнт поглинання α може бути від'ємним, а під час поширення електромагнітна хвиля буде не поглинатися, а підсилюватися, тільки за умови, що від'ємною є дійсна частина високочастотної електропровідності σ_1 . Щоб кількісно оцінити ефект підсилення або сформулювати умови генерації, необхідно розрахувати високочастотну провідність $\sigma_{zz}(\omega)$ надгратки.

Розглянемо спочатку слабкі електричні поля, коли виконуються співвідношення \hbar/τ , $eEd \ll \Delta$. За таких умов, як уже зазначалося, можна користуватися класичними наближеннями і здійснювати розрахунки за рівнянням Больцмана. Необхідно тільки мати на увазі, що для задачі, яка розглядається тепер, електричне поле, в якому знаходиться надгратка, є суперпозицією постійного і високочастотного полів $\vec{E}_\Sigma = \vec{E} + \vec{E}_1 \exp(-i\omega t)$.

Розв'язок рівняння Больцмана приводить до такого виразу для високочастотної провідності:

$$\sigma_{zz}(\omega) = \frac{\sigma_{zz}}{1 + (\Omega\tau)^2} \frac{1 - i\omega\tau - (\Omega\tau)^2}{(\Omega\tau)^2 + (1 - i\omega\tau)^2}, \quad (13.46)$$

де σ_{zz} – лінійна провідність надгратки у постійному електричному полі, яка задається співвідношенням (13.30); ω – частота високочастотного електромагнітного поля; Ω – штарківська частота, яка, як зазначалося вище,

визначається постійною складовою електричного поля $E - \Omega = eEd/h$; τ – час релаксації носіїв заряду.

Як зазначалося вище, і як видно зі співвідношення (13.46), у змінному електричному полі електропровідність стає величиною комплексною. Це зумовлено такими обставинами. За відсутності зовнішнього електричного поля носії заряду в певний спосіб розподілені за енергією, і цей розподіл описується функцією Фермі–Дірака. Накладення електричного поля змінює енергію носіїв заряду і відповідно їхній розподіл за енергією також. Перехід системи електронів від початкового до кінцевого стану через їхню інерційність потребує певного часу. Якщо електричне поле змінне, перерозподіл носіїв заряду за енергією, викликаний полем, не встигає за його змінами. Як наслідок, між змінами високочастотного електричного поля і змінами розподілу носіїв заряду за енергією виникає зсув по фазі. Цей зсув буде тим більшим, чим більшою буде частота поля. Математично наявність зсуву фаз виражається у комплексному характері функції розподілу носіїв заряду за енергією, а отже, і в комплексному характері електропровідності системи, яка безпосередньо залежить від функції розподілу.

У діапазоні електричних полів, що розглядаються, на статичній ВАХ, яка задається співвідношенням (13.35), спадна ділянка з від'ємним диференціальним опором спостерігається за умови $\Omega\tau \gg 1$. Щоб оцінити відгук надгратки за таких умов на прикладене зовнішнє високочастотне електричне поле певної частоти ω , необхідно виділити дійсну частину високочастотної електропровідності (13.46) $\text{Re}\sigma_{zz}(\omega)$ і визначити її знак на частоті електромагнітної хвилі ω . Якщо цей знак буде додатним, то це означатиме, що енергія високочастотного електромагнітного випромінювання поглинається надграткою – вона витрачатиметься на подолання її опору. Якщо знак $\text{Re}\sigma_{zz}(\omega)$ виявиться від'ємним, то надгратка підсилуватиме електромагнітну хвилю такої частоти.

Щоб виділити дійсну частину $\sigma_{zz}(\omega)$, необхідно позбутися уявної одиниці у знаменнику виразу (13.46). Для цього помножимо і поділимо останній на комплексно-спряжене значення знаменника. У результаті одержимо

$$\text{Re}\sigma_{zz}(\omega) = \frac{\sigma_{zz}}{1+(\Omega\tau)^2} \frac{(\Omega\tau)^4 \left[\frac{1}{(\Omega\tau)^4} + \frac{(\omega\tau)^2}{(\Omega\tau)^2} - 3 \frac{(\omega\tau)^2}{(\Omega\tau)^4} - 1 \right]}{\left[1+(\Omega\tau)^2 - (\omega\tau)^2 \right]^2 + 4(\omega\tau)^2}. \quad (13.47)$$

Знаменник отриманого виразу завжди додатний, тому знак $\text{Re}\sigma_{zz}(\omega)$ визначатиметься знаком чисельника. Оскільки нас цікавить діапазон постійних електричних полів, що задовольняють умову $\Omega\tau \gg 1$, то перший доданок у квадратних дужках у чисельнику (13.47) нехтовно малий, а

$3(\omega\tau)^2 / (\Omega\tau)^4 \ll (\omega\tau)^2 / (\Omega\tau)^2$. Отже, знак чисельника фактично визначається співвідношенням між доданком $(\omega\tau)^2 / (\Omega\tau)^2$ та одиницею. Звідси випливає, що $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$ буде від'ємною в області частот високочастотного електричного поля $\omega < \Omega$. А це означає, що в області електричних полів, які відповідають класичній спадній ділянці ВАХ надгратки, електромагнітні хвилі з частотою, меншою від штарківської частоти Ω , будуть підсилюватися.

Важливо, що ми можемо цілеспрямовано змінювати штарківську частоту Ω , змінюючи технологічно параметр надгратки d або напруженість постійного електричного поля E , прикладеного до неї, а отже, цілеспрямовано налаштовувати надгратку на підсилення електромагнітних хвиль потрібного частотного діапазону.

Розглянемо тепер випадок сильних електричних полів, коли виконується зворотнє до розглянутого співвідношення $eEd > \Delta$. При цьому, як уже зазначалося, надгратка є періодичною послідовністю сукупності окремих потенціальних ям з дискретним енергетичним спектром вздовж осі росту надгратки.

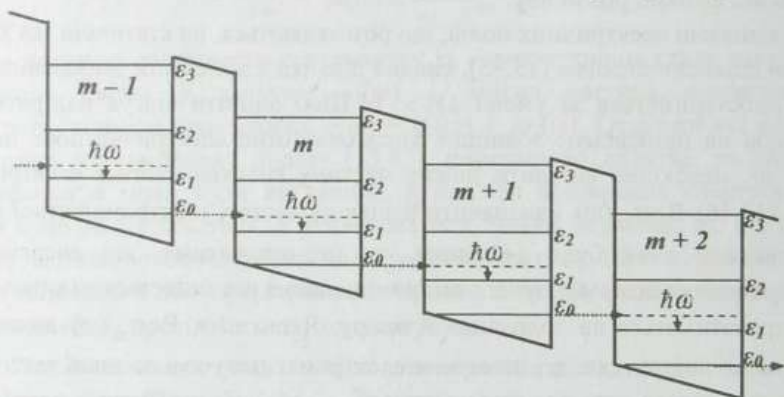


Рис. 3.36. Схематичне зображення стану активного середовища надгратки, який забезпечує підсилення і генерацію електромагнітного випромінювання з частотою $\omega = [eEd - (\epsilon_1 - \epsilon_0)] / \hbar$ внаслідок процесів тунелювання електронів крізь потенціальні бар'єри надгратки (горизонтальні стрілки) і їхнього переходу з виртуального (показаного умовно штриховою лінією) на перший збуджений енергетичний 2D рівень в ямі

Основне у практичному сенсі, чого можна домогтися, прикладаючи постійне сильне електричне поле вздовж осі надгратки, полягає в тому, що за певних напруженостей прикладеного поля надгратку можна перевести в стан активного середовища з інверсною заселеністю енергетичних рівнів. Інверсна заселеність досягається, коли напруженість електричного поля E починає задовольняти нерівності $eEd > \epsilon_1 - \epsilon_0$. Тоді заповнений електронами основний

енергетичний рівень будь-якої m -ї ями ε_0 буде розташовуватися вище на шкалі енергії, ніж перший збуджений енергетичний рівень ε_1 у сусідній $m+1$ ямі, який є фактично порожнім. А це і є інверсна заселеність енергетичних рівнів надгратки. Вона може забезпечити реалізацію підсилення і генерації когерентного випромінювання через процеси тунелювання і люмінесценції. Схематично реалізація такої можливості показана на рис. 3.36.

Тунелюючи, як показано на рис. 3.36 за допомогою горизонтальних стрілок, крізь бар'єр в сусідню яму, електрон потрапляє у віртуальний стан, схематично показаний на тому самому рисунку штриховою лінією. Віртуальний стан не може існувати довше ніж це дозволяє принцип невизначеності Гейзенберга для енергії $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Протягом часу Δt електрон повинен перейти в дозволений енергетичним спектром квантовий стан. Це може бути перехід на енергетичний рівень ε_1 , на якому є вільні квантові стани електрона. Надлишкова над рівнем ε_1 енергія електрона $eEd - (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$ буде виділена у вигляді кванта світла $\hbar\omega$ з частотою $\omega = [eEd - (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)]/\hbar$. Цей квант світла стимулюватиме випромінювання іншого кванта такої самої енергії, внаслідок чого електромагнітна хвиля буде підсилюватися надграткою, а за наявності зворотного зв'язку й генеруватися нею. Наскільки ефективним буде підсилення, залежить від прозорості бар'єрів, що розділяють потенціальні ями надгратки. Чим вищою є ця прозорість, тим більшим є підсилення. Важливою особливістю цього процесу є те, що частоту, на якій відбувається підсилення світла заданою надграткою, можна змінювати у доволі широкому діапазоні, змінюючи величину прикладеного до неї електричного поля.

Оскільки за наявності належних незайнятих кінцевих квантових станів імовірність стимульованих переходів електронів з випромінюванням і поглинанням світла є рівновеликою, то підсилення, зумовлене переходами електронів між сусідніми потенціальними ямами надгратки, не повинно компенсуватися поглинанням електромагнітних хвиль за рахунок переходів електронів між енергетичними рівнями всередині окремих потенціальних ям. Це означає, що енергія кванта світла $\hbar\omega = eEd - (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$ повинна бути далекою від резонансу з енергетичним зазором $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Розрахунок показує, що підсилення може домінувати над поглинанням за умови достатньої тунельної прозорості енергетичних бар'єрів. Особливо ефективно підсилюються низько-частотні коливання, які задовольняють умову $\hbar\omega \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_0$.

Розглянутий механізм підсилення електромагнітних хвиль надгратками за рахунок наявності спадних ділянок ВАХ може мати велике практичне значення. Його ефективність на порівняно низьких частотах дає змогу сподіватися на створення на основі надграток підсилювачів і генераторів у діапазоні довжин хвиль 100–1000 мкм, який досі залишається практично недоступним ні для наявних лазерів, ні для генераторів НВЧ випромінювання.

Контрольні запитання і завдання

1. Охарактеризуйте густину станів вільних електронів у надгратці з погляду її спільних і відмінних рис з густиною станів вільних електронів у квантових шарах і об'ємних кристалах.

2. У скільки разів повинна зрости ефективна маса електрона на краю мінізони Бріллюена порівняно з її значенням у центрі зони, щоб адекватно описати закон дисперсії $E_n(k_z) = E_n^0 - (-1)^n \Delta_n \cdot \cos k_z d$, якщо для опису цього закону скористатися наближенням ефективної маси.

3. Відтворіть на якісному рівні і поясніть енергетичну залежність густини станів вільних електронів у надгратці.

4. Сформулюйте й обґрунтуйте умови, у разі виконання яких носії заряду будуть заповнювати тільки найнижчу енергетичну мінізону надгратки.

5. У наближенні нескінченно вузьких енергетичних мінізон сформулюйте й обґрунтуйте умови невиродженості і сильного виродження вільних носіїв заряду в надгратці.

6. Зробіть аналіз внутрішньозонного поглинання світла надграткою під кутом зору можливих механізмів такого поглинання і його наслідків для прозорості надгратки.

7. Поясніть, яку роль і в яких випадках відіграють квантово-механічні правила відбору у формуванні спектрів поглинання світла надгратками.

8. Проаналізуйте можливий вплив поляризації світла на характер його поглинання надграткою залежно від співвідношення між енергією світлового кванта і характеристичними енергетичними параметрами надгратки.

9. Доведіть, що надгратка може бути ефективним поляризаційним фільтром електромагнітного випромінювання.

10. Оцініть червону межу поглинання контраваріантної надгратки з товщиною шарів 20 нм, якщо червона межа поглинання вузькощілинного напівпровідника, що є компонентом надгратки, відповідає довжині хвилі 1,24 мкм, а ефективні маси електронів і дірок у ньому рівні між собою і дорівнюють $0,2 m_0$.

11. Виконайте порівняльний аналіз електропровідності надгратки для напрямків паралельно і перпендикулярно до її шарів та поясніть залежність електропровідності надгратки вздовж її осі від ширини мінізони і температури.

12. Поясніть причини і наслідки трансформації енергетичного спектра надграток в електричному полі, паралельному до осі надгратки.

13. Розрахуйте і побудуйте графічно температурні залежності напруженості електричного поля, за якого може спостерігатися ефект Штарка в надгратках з періодом d 10, 30 і 100 нм. Проаналізуйте отримані результати.

14. Поясніть фізичні причини виникнення N -подібної ВАХ надгратки в електричному полі, паралельному до її осі, і природу спадних ділянок ВАХ.

15. Проаналізуйте ВАХ надгратки в електричному полі, паралельному до її осі, в області слабких і класично сильних електричних полів і доведіть, що вони можуть бути використані для підсилення електромагнітних хвиль. Покажіть, хвилі яких частот можуть бути реально підсилені.

16. Доведіть можливість створення в надгратці активного середовища за допомогою сильного електричного поля та використання надграток для генерації височастотного електромагнітного випромінювання.

Розділ IV

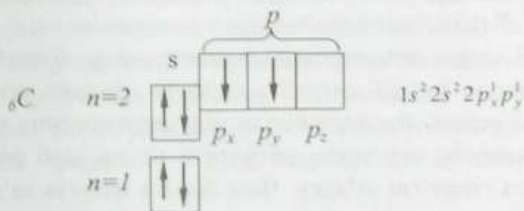
СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ

Глава 14

ДЕЯКІ ВСТУПНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВУГЛЕЦЬ І ЙОГО СТРУКТУРИ

14.1. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ

Вуглець – це елемент четвертої групи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва, порядковий номер 6, електронна конфігурація в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2$. Схематично її зображують так:



На цій схемі n – головне квантове число, кожна клітинка символізує електронну s - чи p -орбіталь, стрілка – електрон, напрям стрілки – напрям спіну електрона.

Просторовий розподіл заряду електрона у s -стані сферично симетричний, тому s -орбіталі мають вигляд сфери. У p -стані просторовий розподіл заряду електрона має гантелеподібний вигляд. Відповідно таку саму витягнуту гантелеподібну форму мають p -орбіталі. p -орбіталь, орієнтована у напрямку осі OX – це p_x -орбіталь, у напрямку осі OY – p_y -орбіталь, в напрямку осі OZ – p_z -орбіталь. Осі p_x , p_y і p_z -орбіталей є взаємно перпендикулярними, як показано на рис. 4.1.

Основний стан вуглецю $1s^2 2s^2 2p^2$ відповідає валентності “2”, оскільки у цьому стані на зовнішній електронній оболонці атома ($n=2$) містяться тільки два неспарені p -електрони, а саме кількість неспарених електронів на зовнішній оболонці і визначає валентний стан атома. Орбіталь, заповнена двома спареними електронами з протилежно спрямованими спінами, не може прийняти

ще один електрон (не може бути валентною, здатною взяти участь у формуванні хімічного зв'язку), оскільки цього не допускає принцип Паулі.

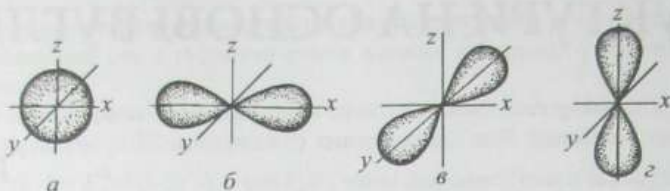
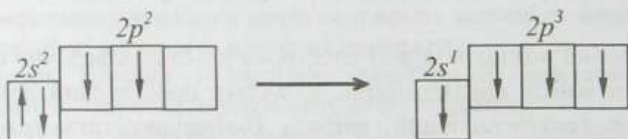


Рис. 4.1. Схема s - і p -орбіталей: а – s -орбіталь; б – p_x -орбіталь; в – p_y -орбіталь; г – p_z -орбіталь

Відомий із досліду валентності вуглецю "4" відповідає збуджений стан атома. Він виникає, коли один із s -електронів за рахунок енергії ззовні з перевертанням спіну переходить на вільну орбіталь $2p$ -підрівня. У результаті в атома вуглецю на зовнішній оболонці з'являються чотири неспарені електрони в конфігурації $2s^1 2p^3$. Така конфігурація дає змогу вже чотирьом електронам (одному s -електрону і трьом p -електронам) утворювати хімічні зв'язки, а отже, атом переходить у чотиривалентний стан. Енергія збудженого атома в конфігурації $1s^2 2s^1 2p^3$ більша, ніж його енергія в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2$. Але це збільшення енергії атома при переході s -електрона у збуджений p -стан компенсується зниженням повної енергії молекули під час утворення атомами хімічного зв'язку. Енергія, яка виділяється під час утворення хімічного зв'язку, або, що те саме, енергія, яку треба витратити на те, щоб розірвати хімічний зв'язок, називається енергією зв'язку. Чим більша енергія зв'язку, тим зв'язок міцніший.

Перехід атома вуглецю з основного у збуджений стан ілюструє наведена нижче схема.

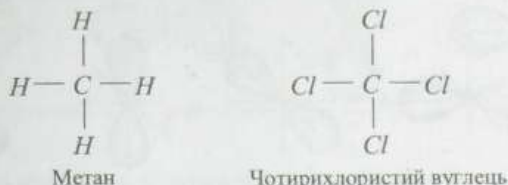


Основний стан атома вуглецю

Валентний стан атома вуглецю

Із наведеної конфігурації зовнішньої електронної оболонки атома вуглецю у валентному (збудженому) стані випливає, що не всі чотири валентності вуглецю (не всі валентні електрони) мали б бути рівнозначними під час формування хімічного зв'язку, оскільки три зв'язки вуглецю з яким-небудь атомом будуть забезпечуватися трьома p -електронами, а четвертий зв'язок – s -електроном. Однак такий висновок суперечить дослідним даним, які однозначно свідчать, що у симетричних сполуках вуглецю, таких, наприклад, як

метан CH_4 , чотирихлористий вуглець CCl_4 тощо, всі $C-H$ зв'язки, так само, як і зв'язки $C-Cl$, однакові між собою.



Еквівалентність хімічних зв'язків у симетричних сполуках вуглецю знаходить пояснення у концепції гібридизації. В атомі вуглецю відмінність енергій між $2s$ - і $2p$ -рівнями дуже мала, що дає змогу хвильовій функції $2s$ -стану змішуватися з однією чи декількома хвильовими функціями $2p$ -стану. Ненормалізована хвильова функція ψ валентного стану може бути записана у вигляді

$$\psi = s + \lambda p, \quad (14.1)$$

де p означає суміш p_i орбіталей, а λ – відносний коефіцієнт змішування s - і p -станів. Змішування хвильових функцій електронів вихідних s - і p -станів означає, що в молекулах вуглецю електрони розподіляються не по чистих s - і p -орбіталях, а формують нові, так звані гібридні орбіталі. За такої гібридизації напрямки пелюстків p -орбіталей і кути між ними змінюються. Величини кутів між гібридними орбіталями залежить від значення відносного коефіцієнта змішування λ . Крім того, гібридні sp -орбіталі відрізняються від вихідних s - і p -орбіталей своєю формою – вони мають вигляд неправильних вісімок (рис. 4.2).

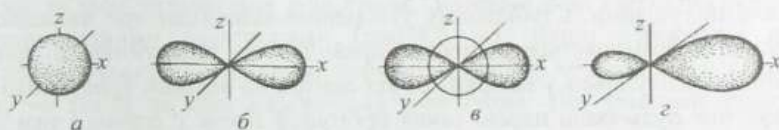


Рис. 4.2. Схема утворення гібридної sp_x -орбіталі: а – s -орбіталь; б – p_x -орбіталь; в – “змішування” s - і p_x -орбіталей; г – sp_x -гібридна орбіталь

Якщо у формуванні гібридних орбіталей беруть участь всі чотири зовнішні електрони вуглецю, тобто їх утворюють один s -електрон і три p -електрони, то виникає так звана sp^3 -гібридизація. Оскільки sp^3 -орбіталі формуються чотирма зовнішніми електронами, то за sp^3 -гібридизації на кожен атом вуглецю припадає чотири такі орбіталі. Це означає, що такий тип гібридизації виникає, коли атом вуглецю з'єднується з чотирма найближчими сусідами, як, наприклад, у показаних вище молекул метану і чотирихлористого вуглецю. Показане схематично плоске розташування атома вуглецю в центрі квадрата, а чотирьох його sp^3 -орбіталей – вздовж діагоналей квадрата, хоча і

задовольняє умову симетричного розташування у вершинах квадрата атомів, що повинні б об'єднуватися такими орбітальми в молекулу, насправді не відповідає мінімуму вільної енергії такої системи, а тому є нестабільним.

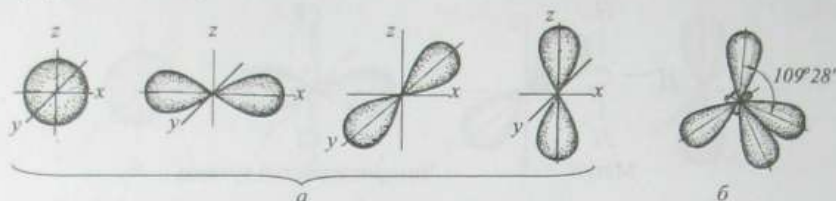


Рис. 4.3. Схема утворення sp^3 -гібридних орбіталей вуглецю: а – негібридні s - і p -орбіталі атома вуглецю; б – орбіталі атома вуглецю у стані sp^3 -гібридизації

Стабільна конфігурація sp^3 -орбіталей відповідає такому їхньому просторовому розташуванню, коли атом вуглецю розміщується у центрі тетраедра, а чотири sp^3 -орбіталі орієнтуються у напрямках від центра до вершин тетраедра. Кут між будь-якою парою таких орбіталей є одним і тим самим і дорівнює $109^\circ 28'$ (рис. 4.3). sp^3 -гібридизація спостерігається, наприклад, під час формування кристалів алмазу.

Якщо гібридні орбіталі утворені одним s -електроном і двома p -електронами, – це так звана sp^2 -гібридизація. На кожен атом вуглецю у такому разі припадають три гібридні sp^2 -орбіталі, оскільки їх формують три зовнішні електрони. Третя $2p$ -орбіталь зберігає свою форму, оскільки не бере участі у гібридизації. Вона розташовується у площині, перпендикулярній до площини гібридних зв'язків.

sp^2 -гібридизація виникає, якщо атом вуглецю з'єднується з трьома найближчими сусідами. Стабільному утворенню відповідає той випадок, коли атом вуглецю розміщується у центрі правильного трикутника, а три його sp^2 -орбіталі орієнтуються у напрямках від центра до вершин трикутника. При цьому кут між будь-якою парою таких орбіталей також є одним і тим самим, але дорівнює вже 120° (рис. 4.4). sp^2 -гібридизація електронних станів вуглецю характерна для його поверхневих утворень, наприклад, у разі формування моноатомних шарів графіту.

Якщо гібридні орбіталі утворені одним s -електроном і одним p -електроном, це так звана sp -гібридизація, коли на один атом вуглецю припадають дві гібридні орбіталі. Мінімуму енергії відповідає ситуація, коли орбіталі розташовані на одній прямій та орієнтовані у взаємно протилежних напрямках, тобто валентний кут між ними становить 180° (рис. 4.5). Дві $2p$ -орбіталі атома вуглецю, які не беруть участі в гібридизації, розташовані у взаємно перпендикулярних площинах. sp -гібридизація виникає тоді, коли атоми вуглецю, що формують структуру, з'єднуються з двома найближчими сусідами, утворюючи ланцюжки атомів.

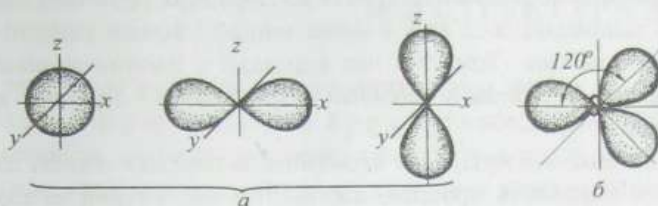


Рис. 4.4. Схема утворення sp^2 -гібридних орбіталей вуглецю: а – негібридні s - і p -орбіталі атома вуглецю; б – орбіталі атома вуглецю у стані sp^2 -гібридизації

Основним типом хімічного зв'язку у сполуках вуглецю є ковалентний зв'язок. Він формується за рахунок колективізації зовнішніх електронів двох атомів, що взаємодіють. З погляду квантової механіки така колективізація виникає як результат перекриття електронних орбіталей неспарених одиничних електронів різних атомів.

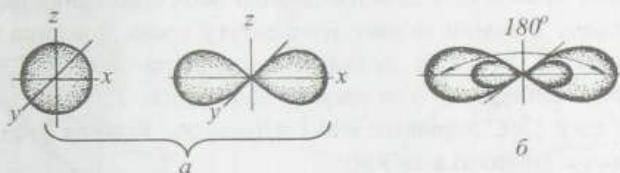


Рис. 4.5. Схема утворення sp^1 -гібридних орбіталей вуглецю. а – негібридні s - і p -орбіталі атома вуглецю; б – орбіталі атома вуглецю в стані sp^1 -гібридизації

Якщо атомні орбіталі перекриваються по прямій, що з'єднує ядра атомів, то такий зв'язок називається σ -зв'язком. Зазвичай σ -зв'язок здійснюється s - і sp -гібридизованими електронами (рис. 4.6, а). Якщо перекриття атомних орбіталей відбувається у площині, перпендикулярній до прямої, що з'єднує ядра атомів, то такий зв'язок називається π -зв'язком. Він зазвичай утворюється перекриттям $2p$ -орбіталей (рис. 4.6, б).

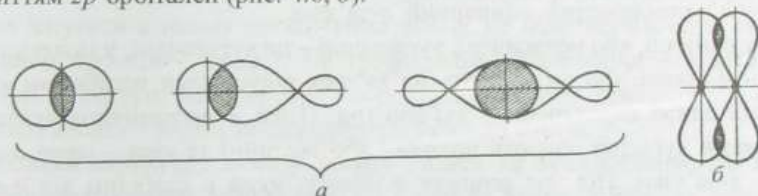


Рис. 4.6. Схема утворення σ - (а) і π -зв'язків (б)

Незалежно від типу зв'язку, чим сильніше перекриваються атомні орбіталі, тим більша електронна густина у просторі між ядрами, тим міцніший хімічний зв'язок. Площа перекриття $2p$ -електронних орбіталей при утворенні

π -зв'язку менша щодо площі перекриття sp -гібридних орбіталей при утворенні σ -зв'язків, і, відповідно, π -зв'язок є менш міцний і більше здатний до участі в реакціях, ніж σ -зв'язок. Тому під час взаємодії з іншими атомами π -зв'язки вуглецю реагують першими – першими розриваються і першими вступають у взаємний обмін.

Якщо зв'язок між сусідніми атомами здійснюється однією парою електронів, то його називають простим, або одинарним, і такий зв'язок завжди є σ -зв'язком. Приклад σ -зв'язку, утвореного за рахунок орбіталей двох s -електронів, – зв'язок у молекулі водню (рис. 4.6, *a*, область перекриття орбіталей заштрихована). Простий вуглець-вуглецевий зв'язок утворюється за рахунок перекриття sp -гібридизованих електронних орбіталей сусідніх атомів вуглецю. Якщо зв'язок між сусідніми атомами вуглецю здійснюється двома і більше парами електронів, то він називається кратним хімічним зв'язком: у разі двох пар електронів – подвійним $C=C$, у разі трьох пар електронів – потрійним $C\equiv C$. Кратні зв'язки утворюються одним σ -зв'язком і одним або двома π -зв'язками.

Подвійний зв'язок не є простою сумою двох одинарних зв'язків. Про це свідчать дані щодо довжини зв'язку, його енергії тощо. Довжина простого $C-C$ зв'язку дорівнює 0,154 нм, а довжина подвійного зв'язку $C=C$ становить 0,134 нм; енергія одинарного σ -зв'язку $C-C$ дорівнює 350 кДж/моль, а енергія подвійного зв'язку $C=C$ дорівнює 606,1 кДж/моль. Різниця 256,1 кДж/моль є приблизною мірою міцності π -зв'язку.

Важливою характеристикою зв'язків у молекулах, що містять атоми вуглецю, насамперед сполук вуглецю з воднем – вуглеводнів, є насиченість (граничність) вуглецевих зв'язків. Насиченість зв'язків між N атомами вуглецю означає, що на їхнє формування затрачено необхідний і достатній мінімум валентних електронів. Усі інші валентності, вільні від безпосереднього зв'язування атомів вуглецю у молекулу, насичуються (заповнюються) іншими атомами, у молекулах вуглеводнів – воднем. Отже, у молекулах граничних (насичених) вуглеводнів кожен атом вуглецю витрачає на з'єднання з сусіднім подібним атомом по одній валентності (одному зовнішньому електрону), утворюючи з ним простий, одинарний σ -зв'язок.

Неграничні, або ненасичені, вуглеводні – це вуглеводні, у молекулах яких є вуглецеві атоми, що витрачають на зв'язок з сусідніми подібними атомами більше від однієї валентності – дві або три. Отже, в неграничних вуглеводнях між атомами вуглецю існують подвійні або потрійні зв'язки – один σ -зв'язок, решта – π -зв'язки. Під час розриву π -зв'язку, який є слабшим від σ -зв'язку, звільняються валентності вуглецевих атомів, які здатні до приєднання атомів різних реагентів. Це означає, що неграничні сполуки вуглецю реакційно активніші, ніж граничні. Неграничні вуглеводні називають ненасиченими, оскільки вони містять меншу кількість атомів водню порівняно з граничними вуглеводнями з тією самою кількістю атомів вуглецю в молекулі.

14.2. СТРУКТУРА АЛМАЗУ

Різні типи sp -гібридизації електронних станів атомів вуглецю наочно проявляють себе у формуванні різних його алотропних модифікацій. Алотропія – це властивість хімічного елемента існувати у вигляді двох або більше простих речовин з відмінними фізичними і хімічними властивостями. Яскравим проявом в дії sp^3 -гібридизації є формування однієї із двох найвідоміших алотропних модифікацій вуглецю – алмазу. У структурі алмазу атоми вуглецю, утворюючи з кожним із своїх найближчих сусідів чотири sp^3 -зв'язки, формують тетраедри. Чотири такі тетраедри формують куб, як показано на рис. 4.7. Така елементарна комірка алмазу є найменшою з усіх можливих, що, як кристалічна ґратка алмазу загалом, володіє кубічною симетрією. Елементарна кубічна комірка алмазу – непримітивна, на неї припадає 8 атомів вуглецю. Параметр кристалічної ґратки алмазу $a = 0,357$ нм, координаційне число (кількість найближчих сусідів) $Z = 4$.

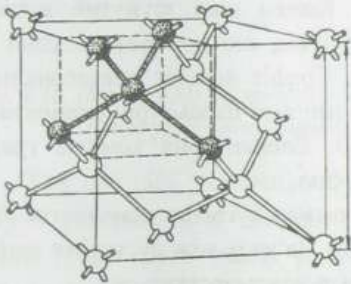


Рис. 4.7. Елементарна комірка алмазу

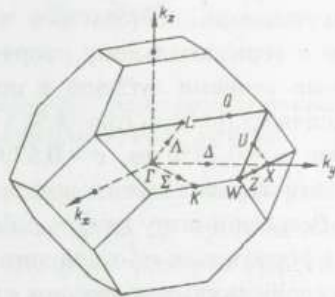


Рис. 4.8. Перша зона Бріллюєна структури типу алмаз

Кристали алмазу зазвичай мають форму октаедра, ромбододекаедра, куба або тетраедра. За нормальних умов алмаз знаходиться в метастабільному стані, але може існувати в ньому нескінченно довго, не перетворюючись на стійку модифікацію вуглецю – графіт. На графіт алмаз перетворюється за високих температур у вакуумі чи інертній атмосфері, минаючи стадію плавлення, у присутності кисню – згорає за температури близько 870°C .

Оскільки структуру алмазу можна подати як суперпозицію двох однакових гранецентрованих кубічних (ГЦК) ґраток Браве, зміщених одна щодо одної вздовж діагоналі куба на одну чверть її довжини, то зона Бріллюєна алмазу, як і ГЦК ґратки, має форму октаедра зі зрізаними вершинами, яких у нього шість (рис. 4.8).

Найважливішими симетричними точками зони Бріллюєна є її центр – точки Γ з координатами $\Gamma(0,0,0)$, а також різні точки високої симетрії на границі

першої зони Бріллюена – точка X з координатами $X(0, 0, 2\pi/a)$, точка L з координатами $L(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$, точка W з координатами $W(\pi/a, 0, 2\pi/a)$ і точка K з координатами $K(3\pi/2a, 3\pi/2a, 0)$.

За своєю електронною структурою алмаз є діелектриком з непрямою в оберненому k -просторі забороненою зоною, ширина якої за гелієвих температур становить 5,47 еВ.

14.3. СТРУКТУРА ГРАФІТУ

sp^2 -гібридація електронних станів вуглецю яскраво проявляє себе під час формування іншої його алотропної модифікації – графіту, яка є найстійкішою за звичайних умов. Графіт має шарувату структуру, в якій атомні площини складаються з шестикутників і слабо зв'язані одна з іншою. Атоми вуглецю кожного шару розташовані проти центрів шестикутників, що формують сусідні шари – верхній і нижній. Положення шарів, сформованих вуглецевими шестикутниками, повторяється через один. Кожен шар зсунутий відносно іншого в горизонтальному напрямку на 0,1418 нм, що дорівнює віддалі між сусідніми атомами вуглецю в шарі графіту. Графіт володіє гексагональною кристалічною ґраткою (рис. 4.9) з такими значеннями параметрів елементарної комірки: $a = 0,2456$ нм, $c = 0,67079$ нм, $Z = 3$. Елементарна комірка графіту непримітивна, вона містить чотири атоми вуглецю.

Всередині шару графіту зв'язки між атомами вуглецю ковалентні. Вони якраз і формуються sp^2 -гібридними орбітальями. Зв'язок між сусідніми шарами графіту здійснюється за рахунок слабких ван-дер-ваальсівських сил.

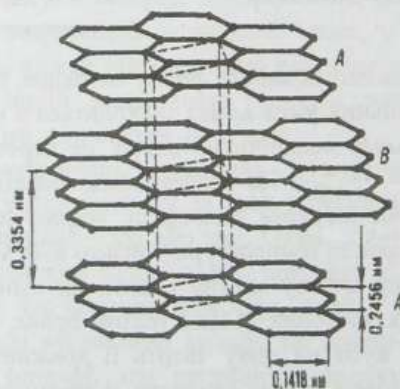


Рис. 4.9. Кристалічна ґратка графіту. А, В – вуглецеві шари.

Пунктирними лініями показана елементарна комірка кристалічної структури

Атоми вуглецю в одиничному гексагональному шарі графіту знизу і зверху абсолютно оголені. Утворюючи хімічні зв'язки з найближчими сусідами, що розміщуються у площині, вони майже несприйнятливі до утворення інших зв'язків. Отже, у графіті проявляється природою закладена здатність вуглецю до утворення у тривимірному світі хімічно стабільних двовимірних мембран завтовшки в один атом.

У межах одного шару графіту елементарна комірка містить два нееквівалентні атоми, а зона Бріллюена є шестикутником, показаним на рис. 4.10.

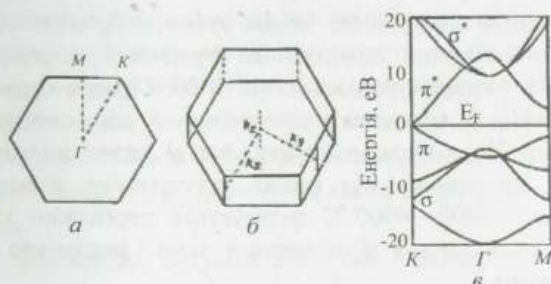


Рис. 4.10. Перша зона Бріллюена одноатомного шару (а) і тривимірного кристала (б) графіту; в – енергетичний спектр одноатомного шару графіту

Три орбіталі, утворені з функцій s -, p_x - і p_y -симетрії, лежать у площині шару й утворюють σ -зв'язки між атомами вуглецю. σ -орбіталі повністю зайняті і не беруть участі у провідності. Четвертий електрон має хвильову функцію p_z -симетрії. Орбіталі цих електронів спрямовані перпендикулярно до атомного шару і утворюють π -зв'язки. Саме π -електрони відповідають за провідність графіту.

За своєю електронною структурою окремий плоский шар графіту є напівметалом або напівпровідником з нульовою шириною забороненої зони – його валентна зона і зона провідності формуються заповненою і порожньою π -смугами, які стикаються у шестикратно виродженій точці K на краю зони Бріллюена. Точка K відповідає кутам зони, яка має форму шестикутника. Оскільки в цій точці відбувається розділення між заповненими і вільними станами електронів, то значення хвильового вектора електрона в точці K відповідає значенню хвильового вектора електрона на рівні Фермі при 0 К. В околі точки K енергія носіїв заряду лінійно залежить від їхнього хвильового числа $|k - k_0|$. На поверхні Фермі діаграма густини станів має вузол, тому графіт – не надто добрий провідник. Саме зі специфікою густини станів, зумовленою гексагональною структурою кристалічної ґратки графіту, пов'язані не надто високі його провідні характеристики.

За високих температур – понад $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря графіт окиснюється киснем O_2 , перетворюючись на вуглекислий газ CO_2 . Температура початку реакції окиснення тим вища, чим досконаліша кристалічна структура графіту. Окиснення прискорюється у присутності Fe , V , Na , Cu та інших металів.

14.4. ЛІНІЙНІ СТРУКТУРИ І МОНОЦИКЛІЧНІ КІЛЬЦЯ

sp^1 -гібридація електронних станів вуглецю проявляється під час формування його одновимірних структур. За високих температур усі речовини випаровуються. За температур, вищих від $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, пара будь-якого елемента Періодичної таблиці є переважно одноатомною або двоатомною. Виняток становить вуглець. Його пара, що перебуває у термодинамічній рівновазі з твердою фазою, на відміну від інших тугоплавких елементів, навіть за температур близько $3000\text{--}4000\text{ }^{\circ}\text{C}$ формується переважно кластерами C_n – структурами, що складаються зі скінченної, хоча і порівняно невеликої, кількості зв'язаних атомів.

Вміст невеликих кластерів у рівноважній вуглецевій парі настільки значний, що істотно впливає на результати вимірювання теплоти пароутворення вуглецю, яка є одним з найважливіших параметрів хімічної термодинаміки. Квантово-механічні розрахунки вуглецевих структур, що визначають властивості пари (кластерів із кількістю атомів до 20), показали, що дрібні кластери від C_2 до C_{10} мають форму лінійних ланцюжків, тоді як більші формують моноциклічні кільця. Сукупність хімічно не зв'язаних між собою лінійних вуглецевих ланцюжків називають ще карбінами.

Отже, вуглець володіє фактично унікальною властивістю формувати кластери, які є настільки стабільними, що навіть за дуже високих температур є домінуючою складовою пари – їхня концентрація переважає концентрацію моноатомного вуглецю C_1 . Координаційне число атомів C у межах таких кластерів дорівнює двом. Це означає, що хімічний зв'язок із “сусідами” утворюється не у тривимірному, а в одновимірному або квазіодновимірному просторі. Він реалізується якраз за допомогою sp^1 -гібридних орбіталей вуглецю, які шикуються у прямі (кластери – ланцюжки) або замкнуті (кластери – моноциклічні кільця) лінії.

У ланцюжку атомів вуглецю гібридні sp -орбіталі двох сусідніх атомів, що розташовані на одній прямій, утворюють одинарний σ -зв'язок між цими атомами. Кожна із $2p$ -орбіталей одного атома вуглецю перекривається з однією з двох $2p$ -орбіталей сусідніх атомів вуглецю праворуч і ліворуч, утворюючи з ними π -зв'язки. В такий спосіб у межах ланцюжка між атомами вуглецю формуються подвійні хімічні зв'язки – один σ -зв'язок і один π -зв'язок. На краях ланцюжка залишається по одній вільній p - і sp -орбіталі (рис. 4.11).

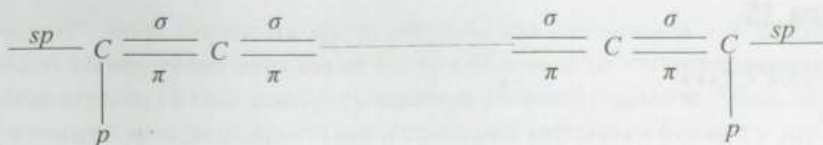


Рис. 4.11. Схематичне зображення лінійного ланцюжка атомів вуглецю

Обірваний зв'язок – це збільшення сумарної енергії системи. Її можна зменшити, зімкнувши кінці ланцюжка. При цьому, однак, з'являється додаткова енергія, зумовлена пружною деформацією хімічних зв'язків під час згинання прямої лінії в кільце. Якщо програш в енергії системи ланцюжка атомів внаслідок появи деформації його згину переважає вииграш в енергії у результаті утворення хімічного зв'язку між крайніми атомами ланцюжка, такого замикавання не відбувається і ланцюжок залишається лінійним. Згин тим істотніший, чим коротший ланцюжок. Тому кластери з малою кількістю атомів утворюють лінійні ланцюжки.

У довгих ланцюжках ситуація зворотна – вииграш в енергії внаслідок утворення хімічного зв'язку між крайніми атомами ланцюжка переважає програш в енергії системи через деформацію згину ланцюжка. Тому кластери з більшою кількістю атомів утворюють моноциклічні кільця.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть, що таке електронні орбіталі та які з них і чому реалізуються в атомі вуглецю.
2. Поясніть суть та умови реалізації ефекту гібридизації електронних орбіталей, дайте визначення sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизації і обґрунтуйте її роль у формуванні хімічних сполук і структур на основі вуглецю.
3. Дайте визначення σ -зв'язку, π -зв'язку, порівняйте міцність цих зв'язків і поясніть, яку роль у їхньому формуванні відіграють чисті s -, p - і гібридизовані sp -орбіталі.
4. Поясніть, що таке одинарний, кратний хімічний зв'язок між атомами і яку роль у їхньому формуванні відіграють σ - і π -зв'язки.
5. Поясніть, що таке насиченість і ненасиченість хімічних зв'язків атомів вуглецю в їхніх сполуках і структурах і яку роль вони відіграють у хімічній стійкості таких сполук і структур.
6. Дайте характеристику алмазу з погляду його просторової структури, хімічних зв'язків між атомами вуглецю і стабільності.
7. Дайте характеристику графіту з погляду його просторової структури, хімічних зв'язків між атомами вуглецю і стабільності.
8. Дайте характеристику лінійних ланцюжків і моноциклічних кілець вуглецю з погляду хімічних зв'язків між атомами та їхньої стабільності.

15.1. ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ ФУЛЕРЕНІВ

У 1984 р., досліджуючи на високочутливому мас-спектрометрі склад атомних агрегатів нанометрового діапазону, що утворюються у надзвукових пучках пари вуглецю, які формують лазерним випаровуванням вуглецевої мішені у потоці гелію, Е. Ролфінг (E. A. Rohlring), Д. Кокс (D. M. Cox) і А. Калдор (A. Kaldor) отримали мас-спектр, показаний на рис. 4.12.

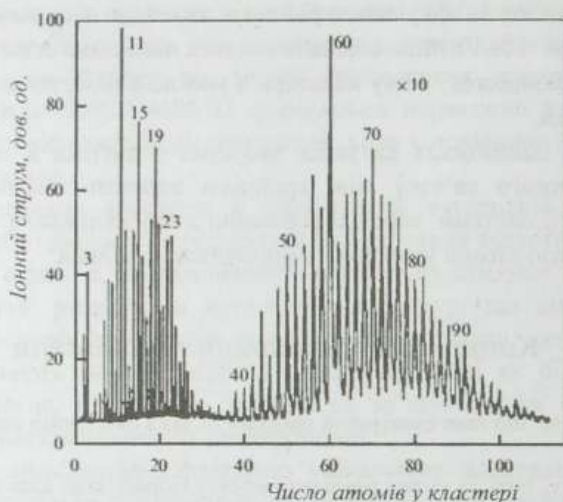


Рис. 4.12. Мас-спектр кластерів вуглецю у надзвуковому пучку, що утворюється під час лазерного випаровування вуглецевої мішені в імпульсному надзвуковому соплі в атмосфері гелію. (Згідно з Rohlring E. A., Cox D. M., Kaldor A. J. *Chem. Phys.*, 81 (1984) 3322)

Важливість цього спектра полягала в тому, що він вперше зафіксував існування в дослідженому діапазоні мас вуглецевих кластерів трьох характерних областей. Перша – добре відома раніше область малих кластерів, які містять менше ніж 25 атомів на кластер і складаються з лінійних ланцюжків та моноциклічних кілець. Друга область – область “провалу”, яка відповідає складам від 25 до 35 атомів на агрегат і в якій спостерігається дуже незначна кількість кластерів. Найважливішим, справді революційним і новим, результатом виявилось існування масивних агрегатів вуглецю, які слідують за

“провалом”. Вони формують третю область, що починається від кластерів з кількістю атомів, трохи меншою за 40, простягається до значень більш ніж 150 атомів на агрегат, і в якій домінують кластери з парною кількістю атомів. Мабуть, це був перший крок до відкриття нової стабільної алотропної форми вуглецю, яка в майбутньому отримала назву фулерена. Та для самого відкриття знадобився ще один, надзвичайно важливий, крок, який готувало дуже багато науковців і наукових груп, але найбільший внесок у який, як визнав у 1996 р. Нобелівський комітет присудженням Нобелівської премії з хімії, здійснили Р.Ф. Керл (Robert F. Curl), Р.Е. Смоллі (Richard E. Smalley) і Г. Крото (Harold Kroto).

Як видно з наведеного на рис. 4.12 мас-спектра, імовірність існування кластерів з різними масовими числами не є однаковою. Для деяких із цих чисел вона є помітно вищою відносно сусідів. Такі числа часто називають “магічними”. Згідно з даними рис. 4.12 до “магічних” кластерів можна зарахувати кластери C_{11} , C_{15} , C_{19} , C_{60} . За визнанням самих авторів відкриття фулеренів, воно розпочалося з того, що було виявлено, що за певних умов одержання пучків пари вуглецю кластер C_{60} у пучку може стати “супермагічним”, тобто інтенсивність піка C_{60} в її розподілі за розмірами кластерів може дуже сильно переважати інтенсивність піків усіх інших кластерів.

Принцип дослідження, який використовувався під час піонерських робіт з вивчення кластерів вуглецю в широкому діапазоні масових чисел (від двох до двохсот), ілюструє рис. 4.13, на якому показано поперечний розріз стрижневого елемента експериментальної установки, розробленої Р. Смоллі для дослідження сполук і кластерів тугоплавких елементів – джерела надзвукового молекулярного пучка з лазерним випаровуванням.

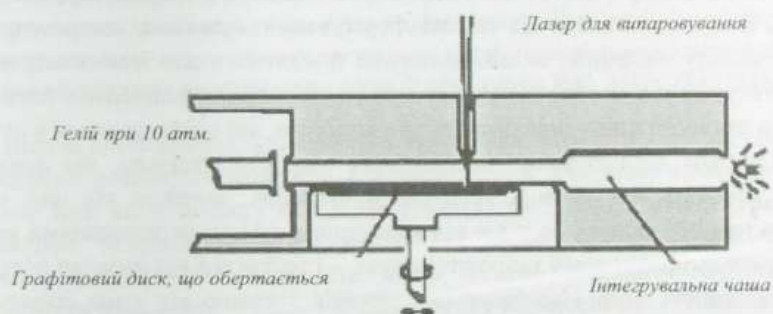


Рис. 4.13. Джерело для отримання кластерних молекулярних пучків тугоплавких елементів методом лазерного випаровування. Інтегровану чашу можна знімати. В експериментах з вуглецем як мішень використовували графітовий диск, що повільно обертався. Це забезпечувало збереження високої якості поверхні, що опромінювалася. Для опромінення використовувався лазер з довжиною хвилі 532 нм, тривалістю імпульсу 5 нс і енергією 30–40 мДж

За допомогою магнітного клапана гелій, тиск якого на вході міг змінюватися у широких межах аж до 10 атм., через отвір діаметром в 1 мм подається в канал, де міститься графітова мішень, яка обдувається газовим потоком. Гелій подається імпульсно, тривалість імпульсу близько 1 мс. Приблизно посередині імпульсу газового потоку вмикається лазер, що працює у режимі модуляції добротності. Промінь лазера фокусується на графітовий диск, випаровуючи струмінь пари вуглецю. Диск обертається і переміщається у своїй площині, щоб запобігти утворенню поверхневих раковин під час випаровування. Багатофотонна іонізація і нагрівання плазми, що утворюється, обмежують кількість матеріалу, що утворюється за один постріл лазерної гармати. Це гарантує формування початкової пари з окремих атомів або дуже дрібних молекул типу C_2 або C_3 .

Випаруваний вуглець захоплюється потоком гелію, змішується з ним і в результаті охолоджується. Охолоджуючись, пара починає конденсуватися в кластери. Ступінь кластеризації можна регулювати, змінюючи тиск гелію, момент увімкнення лазерного імпульсу щодо середини газового імпульсу, а також довжину і геометрію каналу поза графітовим диском. У кінці газового каналу могла розміщатися інтегрувальна чаша, роль якої зводилася до того, щоб збільшувати час кластеризації й інших реакцій, які проходять у пучку пари вуглецю перед початком його надзвукового розширення.

Після кластеризації пучок через сопло зазнає надзвукового розширення у велику вакуумну камеру. Оскільки таке розширення є адіабатичним, компоненти газового пучка охолоджуються до декількох кельвінів. Після того як внаслідок розширення діаметр газової хмаринки в декілька десятків разів перевищить діаметр сопла, зіткнення між частинками в потоці газу, що розширяється, сходять нанівець. Це сприяє формуванню вузького, гостро спрямованого розподілу частинок, за швидкостями придатного для мас-спектроскопічного детектування, яке дає змогу встановити розподіл компонентів пари за масами, що дає дуже цінну інформацію про кластери, які сформувалися у пучку.

Детальні дослідження інтенсивності піка C_{60} показали, що вона дуже сильно залежить від умов кластеризації вуглецю. Залежно від цих умов її перевага над інтенсивністю піків від кластерів з сусідніми значеннями масових чисел може змінюватися у широких межах – приблизно від двох до п'ятдесяти разів. Залежність виду мас-спектрів кластерів вуглецю від умов їхнього формування показано на рис. 4.14.

Як можна бачити, інтенсивність піка кластера C_{60} стає тим більшою, чим більше часу залишається для високотемпературних (за кімнатної температури і вище) зіткнень між кластерами вуглецю. Основний висновок, який випливає з цього результату, полягає в тому, що не всі об'єднання вуглецю, які виникають під час кластеризації, є однаково стабільними, однаково "живучими". З-поміж

них найстабільнішим є кластер C_{60} , оскільки саме він “виживає” у разі збільшення кількості хімічно активних зіткнень, про що свідчить інтенсивність його піка. Достатньо “живучим”, як бачимо, є також кластер C_{70} .

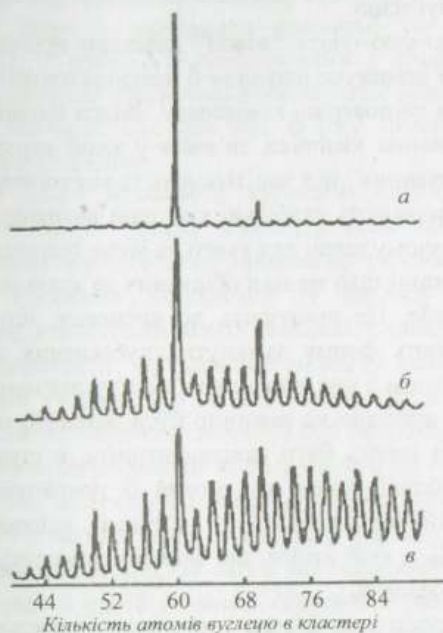


Рис. 4.14. Мас-спектри вуглецевих кластерів в околі C_{60} , що ілюструють зростання відносної інтенсивності піка C_{60} при зміні умов кластеризації: а – максимальний тиск гелію в каналі для формування пучка пари вуглецю, наявна інтегрувальна чаша; б – максимальний тиск гелію в каналі для формування пучка пари вуглецю, відсутня інтегрувальна чаша; в – тиск гелію в каналі для формування пучка пари вуглецю невеликий, відсутня інтегрувальна чаша (Згідно з Керл Р.Ф. УФН, 168 (1998) 331)

Іншою особливістю мас-спектрів, показаних на рис. 4.14, є те, що всі три із наведених розподілів фіксують кластери тільки з парною кількістю атомів вуглецю, тоді як в області кластерів з кількістю атомів, меншою від 25, з порівнянною інтенсивністю фіксуються як парні, так і непарні кластери (рис. 4.12). Експерименти показали: якщо істотно зменшити час, упродовж якого можуть проходити хімічні реакції в пучку пари вуглецю, то можна знайти такі умови кластеризації, за яких як парні, так і непарні кластери з порівнянною інтенсивністю будуть спостерігатися й в околі кластера C_{60} . Це ще раз свідчить, що кластери, які за певних технологічних умов формуються в паровій фазі з атомів вуглецю, мають різну стабільність щодо впливу хімічно активних зіткнень. Великі кластери з непарною кількістю атомів є набагато менш стабільними за парні кластери і зникають під час взаємодії внаслідок зіткнень.

Стабільність вуглецевих структур, як і будь-якої іншої структури, залежить передовсім від наявності обірваних хімічних зв'язків – чим їх менше, тим структура стабільніша. Це дає один із ключів до розгадки можливої структури виявлених кластерів вуглецю.

Якби атоми, що формують “важкі” кластери вуглецю, володіли тривимірним оточенням, то неминуче існували б нееквівалентні позиції цих атомів у структурі – в об'ємі та на поверхні комплексу. Звідси випливала би неминучість певної кількості обірваних хімічних зв'язків у такій структурі, а отже, невисокій ступінь її “виживання” під час зіткнень із аналогами. Тому логічно вважати, що атоми, які формують стабільні кластери вуглецю, найімовірніше розміщуються в моноатомному шарі, для якого не існує поняття об'єму і поверхні.

Щоби моноатомний шар не мав обірваних зв'язків на краях, він повинен замикатися сам на себе. Це приводить до висновку, що за своєю будовою виявлені кластери мають форму замкнутих вуглецевих каркасних структур. Оскільки найстабільнішим з них є кластер C_{60} , то у відповідній йому каркасній структурі з 60 атомів вуглецю не повинно бути жодного обірваного хімічного зв'язку, позиції атомів мають бути еквівалентними, в структурі повинні бути відсутні будь-які особливі точки, що могли б зумовлювати її підвладність хімічному впливу. Найповніше всі ці вимоги задовольняє молекулярна структура кластера C_{60} , в якій атоми, що формують молекулу, розміщуються у вершинах зрізаного ікосаедра.

Ікосаедр – це просторова фігура з двадцяти правильних трикутників, які сходяться у дванадцяти вершинах (рис. 4.15). Якщо ці вершини зрізати площинами на відстані від них, що дорівнює одній третій сторони трикутника, то отримаємо зрізаний ікосаедр, який показано на рис. 4.16. Ребра зрізаного ікосаедра і формують каркас фулерена C_{60} .



Рис. 4.15. Правильний ікосаедр



Рис. 4.16. Зрізаний ікосаедр

Як бачимо, зрізаний ікосаедр – це фігура, обмежена 20 правильними шестикутними гранями (гексагонами) та 12 правильними п'ятикутними гранями (пентагонами), яка нагадує футбольний м'яч. Атоми молекули C_{60}

розташовуються на поверхні сфери у вершинах зрізаного ікосаедра, займаючи абсолютно еквівалентні позиції, мають кожен трьох найближчих сусідів, утворюючи з ними два одинарні C–C та один подвійний C=C зв'язки. У п'ятикутниках і шестикутниках хімічні зв'язки між атомами вуглецю нееквівалентні: перші – одинарні, другі – по чергово одинарні та подвійні. Кожен із шестикутників межує з трьома п'ятикутниками і трьома шестикутниками. П'ятикутники безпосередньо між собою не межують, кожен із них межує лише з шестикутниками. Фулерен C_{60} , що має форму зрізаного ікосаедра, часто називають бакмінстерфулереном.

Загалом фулеренами називають вуглецеві багатоатомні молекули із загальною формулою C_n (n – парне число), в яких атоми розміщуються на поверхні випуклого замкненого багатогранника сферичного або сфероїдального типу. Зображують фулерени по-різному: у вигляді зрізаного ікосаедра, показаного вище, між вершинами якого наведено одинарні й подвійні хімічні зв'язки; у вигляді каркаса з кульками-атомами у вершинах; за допомогою хмаринок електронної густини або за допомогою діаграм Шлегеля. Діаграма Шлегеля – це подання молекули сферичного або сфероїдного типу на площині, де всі атоми вуглецю пронумеровані за годинниковою стрілкою, починаючи з шестикутника. Умовно діаграму Шлегеля фулерена можна отримати, проколовши будь-який його багатокутник у центрі й розтягнувши дірку, що утворилася, до кола такого діаметра, за якого всі вершини просторового багатогранника розташуються в одній площині. Звичайно, багатокутники і довжини їхніх сторін будуть сильно деформовані, але зате залишиться основне – наочне зображення взаємного розташування усіх атомів вуглецю у молекулі-фулерені. Зовнішнім багатокутником, який обрамляє діаграму Шлегеля фулерена, є п'ятикутник або шестикутник. На прикладі молекули C_{60} всі чотири варіанти подання фулеренів показано на рис. 4.17.

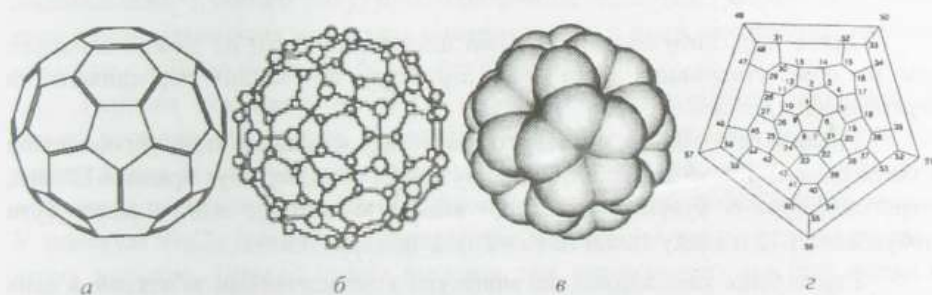


Рис. 4.17. Схематичне зображення фулерена C_{60} : а – як ікосаедра з відзначенням подвійних зв'язків; б – кульками атомів у вершинах, з'єднаних стержнями; в – у вигляді електронної хмаринки; г – діаграмою Шлегеля з пронумерованими атомами вуглецю

Сьогодні доведено існування величезної кількості різних фулеренів: так званих нижчих фулеренів (C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{30} , C_{32}), середніх фулеренів (C_{50} , C_{60} , C_{70}), гіперфулеренів (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{102} , C_{106} , C_{110}), а також фулеренів-гігантів (C_{240} , C_{540} , C_{960}).

15.2. СТРУКТУРА ФУЛЕРЕНІВ

Найефективнішим способом отримання кластерів C_{60} є випаровування графіту. Основною особливістю графіту як кристалічної структури є, як зазначалося, формування його з хімічно стабільних двовимірних мембран завтовшки в один атом. Розірвати мембрану доволі важко, але відділити мембрани одну від одної, зважаючи на те, що вони зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсівськими силами, легко – пригадайте, як легко пише олівець з графітовим стержнем. Тому природно допустити, що саме такі мембрани повинні відігравати істотну роль у формуванні кластерів.

Двовимірна мембрана графіту – це плоска періодична структура, у кожному вузлі якої дотикаються три гексагональні комірки, як показано на рис. 4.18.

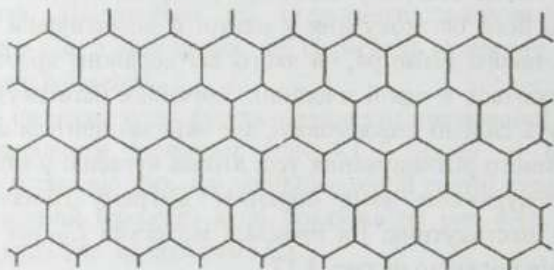


Рис. 4.18. Гексагональна кристалічна структура шару графіту

Однак шар, вибудований самими шестикутниками, не можна замкнути сам на себе, утворивши просторову структуру без зайвих перекривань чи незаповнених ділянок.

З математики відомо, що такого результату можна досягти, упровадивши в гексагональний шар дванадцять п'ятикутників. Як стверджує правило Ейлера, жорстка фігура з будь-якою парною кількістю вершин $n \geq 24$ може бути побудована з 12 п'ятикутників та $(n - 20)/2$ шестикутників.

З органічної хімії відомо, що молекули з ненасиченими зв'язками, в яких п'ятичленні кільця межують одне з одним, є дуже нестабільними.

Із зазначених даних математики і хімії випливає, що:

1. Замкнуті вуглецеві каркаси можуть бути вибудовані з шестикутників і п'ятикутників.

2. Замкнуті вуглецеві каркаси з шестикутників і п'ятикутників будуть володіти парною кількістю вершин і різним ступенем стабільності: стабільнішими із цих структур будуть ті, в яких буде менша кількість п'ятикутників, що межують між собою.

У сукупності ці два висновки безпосередньо пояснюють як домінування кластерів вуглецю з парною кількістю атомів, так і розподіл цих кластерів у їхніх мас-спектрах у поняттях вуглецевих молекулярних каркасних структур, оскільки саме такі молекули не мають обірваних зв'язків і тому повинні бути порівняно (і при тому у різному ступені) хімічно інертними.

З правила Ейлера, яке вимагає дванадцяти п'ятикутників для замикання гексагонального шару, безпосередньо випливає, що для того, щоб такі п'ятикутники не мали жодної спільної точки, структура повинна містити щонайменше $5 \times 12 = 60$ атомів. Якщо ці 60 вершин об'єднати за допомогою двадцяти шестикутників (кожен шестикутник матиме по одній спільній стороні з трьома іншими, тому в середньому на один шестикутник припадуть три вершини), то і отримаємо молекулу вуглецю C_{60} . Отже, секрет стабільності фулерена C_{60} виявляється надзвичайно простим.

Відповідно до сказаного, чим менше атомів у фулерені, тим більша питома частка п'ятикутників у його структурі, тим менша стабільність фулерена. Найменший фулерен, який міг би існувати відповідно до правила Ейлера, — це замкнута фігура, яка складається з дванадцяти правильних п'ятикутників — додекаедр. Оскільки у кожній вершині додекаедра сходяться три п'ятикутники, то кожна із вершин належить п'ятикутнику тільки на третину, а отже, кожен п'ятикутник поставляє замкнутій фігурі $5/3$ вершин. А дванадцять з них вносять $12 \times 5/3 = 20$ вершин, тобто найменшим фулереном може бути молекула C_{20} . Але внаслідок дуже високого ступеня викривленості і високої реакційної здатності така молекула вуглецю мала би бути дуже нестабільною. З іншого боку, проблематичним видається і формування молекули C_{20} , оскільки вона не містить шестикутників, а отже, шестикутні графітові кільця не є доброю вихідною базою для її формування.

Першим доказом можливості існування додекаедричної структури на основі вуглецю був синтез молекули Ti_8C_{12} , яка є аналогом молекули C_{20} , оскільки має ту саму структуру. У молекулах фулерена атоми вуглецю розміщуються на замкнутій поверхні і кожен із них має трьох найближчих сусідів. У молекулі Ti_8C_{12} кожен атом титану теж має сусідні три однотипні атоми — атоми вуглецю. Позиції атомів вуглецю теж еквівалентні: два їхні сусіди — атоми титану, один — атом вуглецю. Пізніше вдалося синтезувати та виділити і сам фулерен C_{20} , використовуючи як вихідний матеріал гідрогенізовану форму вуглецю $C_{20}H_{20}$, заміщаючи в ній атоми водню на атоми брому, які слабше зв'язуються з вуглецем, з кінцевою газофазною дебрмінізацією сполуки.

Технологічні експерименти показують, що під час формування кластерів замкнених каркасних структур C_n спостерігаються певні “магічні” значення масового числа n . Такими “магічними” числами є $n = 50$ і 28 – в окремих дослідях спостерігалися мас-спектри, в яких сигнали від C_{50} і C_{28} конкурували із сигналом від C_{60} .

Вважається, що “магічність” певних значень масових чисел n зв’язана з принциповими змінами у взаємному розташуванні п’ятикутників і шестикутників у складі фулеренів, які відбуваються за цих n .

У найменших із можливих фулеренів п’ятикутники абсолютно домінують, маючи велику кількість спільних і вершин, і ребер. Коли n досягає значення 28 , п’ятикутники фулерена вперше можуть розімкнутися на трійки, спільна вершина яких не має ребер, які би з’єднували її з аналогічними вершинами інших трійок п’ятикутників. Таких трійок п’ятикутників, зрозуміло, є чотири. Відповідно є чотири шестикутники, які у найсиметричнішій молекулі C_{28} просторово розташовуються навпроти спільних вершин трійок п’ятикутників. Між собою трійки п’ятикутників межують за допомогою спільних ребер. Оскільки у таких трійках протилежних до спільної вершини п’ятикутників “зовнішніх” ребер є також три і кожне із них є спільним для двох трійок п’ятикутників, що дотикаються на цьому ребрі, то таких ребер дотику між різними трійками п’ятикутників є шість.

Наступним “магічним” значенням масового числа n є 50 . Молекула C_{50} є найменшим фулереном, в якому п’ятикутники можуть бути розділені на пари, що не межують між собою.

“Наймагічнішим”, як уже зазначалося, є масове число $n = 60$: фулерен C_{60} є найменшою молекулою, в якій п’ятикутники на поверхні сфери можуть бути розділені повністю. Діаграми Шлегеля найсиметричніших ізомерів фулеренів C_{28} , C_{50} і C_{60} показані на рис. 4.19.

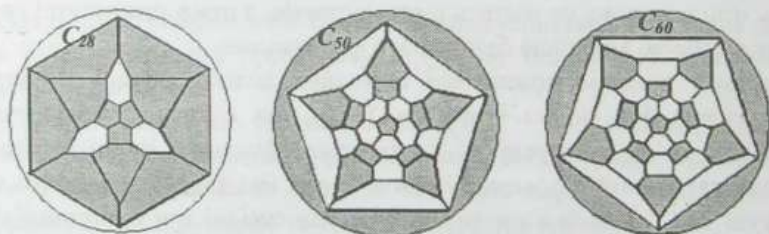


Рис. 4.19. Діаграми Шлегеля найсиметричніших ізомерів фулеренів C_{28} , C_{50} , C_{60}

Як можна звернути увагу, ми не говоримо про те, що в тій чи іншій молекулі п’ятикутники розділені, а про те, що вони можуть бути розділені. Цим підкреслюється той факт, що взаємні конфігурації п’ятикутників і

шестикутників за заданої кількості атомів у фулерені можуть бути різними. Ці різні конфігурації відповідають різним ізомерам фулерена. А кількість таких ізомерів може бути дуже великою. Так, наприклад, один тільки фулерен C_{60} має 1812 ізомерів. Три із них показані на рис. 4.20. Найстабільнішим серед ізомерів є той, який володіє найменшою вільною енергією. Для молекули C_{60} – це фулерен у вигляді зрізаного ікосаедра.

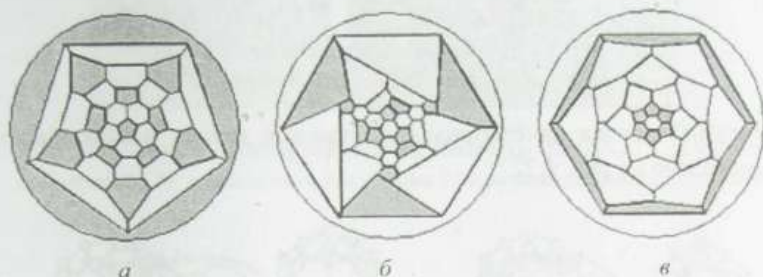


Рис. 4.20. Діаграми Шлегеля деяких можливих ізомерів фулерена C_{60} :
а – найстабільніший ізомер, що має вигляд зрізаного ікосаедра

Якщо вважати, що для побудови фулерена, відповідно до правила Ейлера, необхідно 12 п'ятикутників і певна кількість шестикутників, і зауважити, що кожен поверхневий атом має трьох найближчих сусідів, то легко встановити зв'язок між кількістю атомів у молекулі фулерена C_n і кількістю поверхневих шестикутників у ній m :

$$n = 20 + 2m. \quad (15.1)$$

З (15.1), зокрема, легко бачити, що для молекули фулерена C_{60} кількість шестикутників становить 20. Для побудови молекули фулерена C_{70} , сигнал якої в мас-спектрах з домінуванням фулерена C_{60} практично завжди є другим за інтенсивністю в діапазоні мас C_{40} – C_{90} , потрібно вже 25 шестикутників. Правдоподібно, що найстабільнішим для фулерена C_{70} є ізомер, структуру якого можна отримати введенням пояса, що складається з додаткових п'яти шестикутників, в екваторіальну область фулерена C_{60} . Щоби побудувати цю структуру, зорієнтуємо молекулу C_{60} так, щоби зверху і знизу в центрі півкулі були розміщені п'ятикутники. Крім центрального п'ятикутника, у кожній із них міститиметься ще по п'ять п'ятикутників, орієнтованих вершинами до нього. Якщо тепер розрізати C – C зв'язки, що з'єднують верхню і нижню півсфери, відділити їх одну від одної, повернути одну із півсфер відносно іншої на $1/10$ оберту, ввести в екваторіальну область струну з десяти атомів вуглецю і знову з'єднати півсфери так, щоби кожен атом вуглецю мав трьох найближчих сусідів, то отримаємо фулерен C_{70} . Його діаграма Шлегеля показана на рис. 4.21.

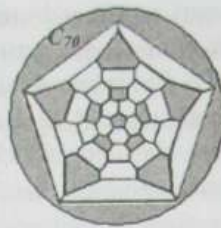


Рис. 4.21. Діаграми Шлегеля гіпотетично найстабільнішого з ізомерів фулерена C_{70}

Загальний вигляд найстабільніших ізомерів деяких найцікавіших фулеренів C_n показано на рис. 4.22.

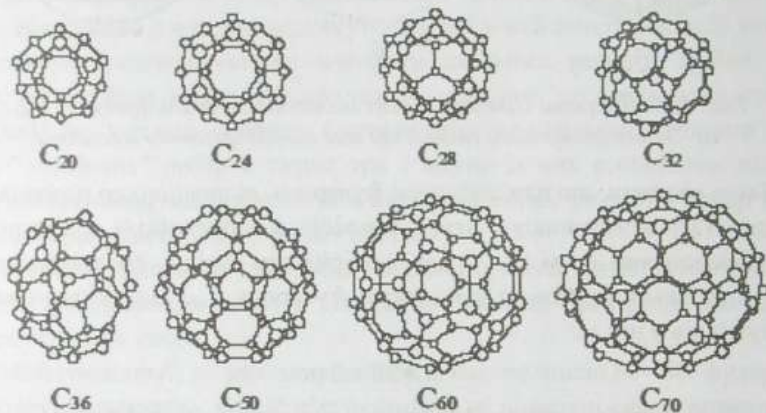


Рис. 4.22. Сім'я фулеренів $C_{20} - C_{70}$

Загалом структура вуглецевих кластерів з обов'язкових дванадцяти п'ятикутників і необхідної кількості шестикутників притаманна, очевидно, тільки стійким ізомерам нижчих, середніх і гіперфулеренів. Щодо фулеренів-гігантів C_{240} , C_{540} , C_{960} , які є композиціями C_{60} (n кратне 60), ситуація, можливо, є іншою. Як і попередні, ці фулерени теж можуть бути вибудовані з п'ятикутників і шестикутників, бо дванадцять перших згортають у замкнуту фігуру плоский шар, вимощений останніми, з будь-якою, більшою за 24, парною кількістю вершин. Але структури, які отримують, є далекими за формою від сферичних чи сфероїдних. Їхній вигляд нагадує багатогранник ікосаедральної конструкції з виступами на поверхні в місцях, що відповідають упrowadженню п'ятикутників у шар з шестикутників. Вигляд можливих конструкцій такого роду на прикладі моделей фулеренів-гігантів C_{240} і C_{540} показано на рис. 4.23.

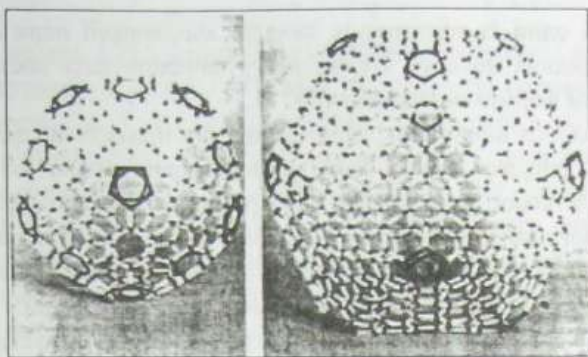


Рис. 4.23. Молекулярні моделі фулеренів-гігантів C_{240} (ліворуч) і C_{540} (праворуч), побудовані з 12 п'ятикутників і 110 та 260 шестикутників відповідно

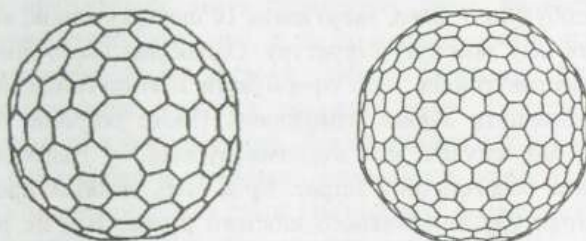


Рис. 4.24. Ліворуч – фулерен C_{240} : 24 пентагони, 92 гексагони і 6 октагонів. Праворуч – фулерен C_{540} : 76 пентагонів, 132 гексагони і 64 гептагони

Форму, значно наближенішу до сферичної, мають молекули C_{240} і C_{540} , які містять іншу, ніж дванадцять, кількість п'ятикутників, а також додатково багатокутники з поворотними осями симетрії вищого за шість порядку. Вигляд таких фігур фулеренів наведено на рис. 4.24.

15.3. ФОРМУВАННЯ ФУЛЕРЕНІВ

Власне кажучи, відкриття, яке було удостоєне Нобелівської премії, полягало в установленні того факту, що вуглець сам, без сторонньої допомоги, утворює молекули у формі зрізаного ікосаедра та інших, дрібніших і більших, геодезичних каркасів. Для створення таких об'єктів необхідно отримати пару з атомів вуглецю і дати їй можливість повільно конденсуватися в атмосфері гелію, підтримуючи температуру достатньо високою для того, щоб проміжні частинки, які зароджуються і ростуть, могли б робити все, що закладене в них

природою. Тоді один із ефективних каналів конденсації пари приводить до утворення сферойдних молекул. Це дає змогу запропонувати достатньо обґрунтований механізм формування фулеренів.

Як зазначалось вище, в експериментах, що привели до відкриття фулеренів, під час їхнього вирощування створювали умови, які гарантували формування початкової пари вуглецю з окремих атомів або дрібних молекул типу C_2 чи C_3 . Логічно допустити, що на початковому етапі конденсації частина із цих атомів і молекул утворюють гексагональні графітові кільця. Гексагональні графітові кільця можна зробити основними компонентами пари вуглецю і безпосередньо під час її утворення, якщо графіт нагрівати настільки помірно, щоб він випаровувався окремими шарами, не розпадаючись на атоми. І в тому, і в іншому випадку саме вуглецеві шестикутники стають вирішальною ланкою формування фулеренів.

Розглянемо, для прикладу, найстабільніший фулерен C_{60} . Здавалось би, що найпростіше побудувати його, якщо взяти 10 шестикутників, які містять 60 атомів, і об'єднати їх у замкнуту структуру. Однак для цього довелося б розривати деякі із шестикутників, щоб сформувати п'ятикутники, адже самими шестикутниками замкнути каркас неможливо. Проте розриви таких міцних хімічних зв'язків, які існують між атомами вуглецю у графітових кільцях, потребують значних енергетичних затрат. Крім того, виникає проблема "прилаштування" у структуру вивільненого шостого атома. Все це робить такий механізм формування кластера C_{60} малоімовірним.

Логічнішим видається збирання фулерена C_{60} з фрагментів, основними елементами яких є не окремі гексагональні комірки, а спарені шестикутники, які мають спільну сторону. Кожна така пара містить 10 атомів. Пари об'єднуються у фрагменти. Фрагменти, згортаючись і змикаючись вершинами, трансформуються з плоскої структури в об'ємну. Приєднуючи до вільних вершин наступні спарені шестикутники, фрагменти формують замкнуту фігуру – фулерен. Такий механізм формування кластера C_{60} ілюструє рис. 4.25.

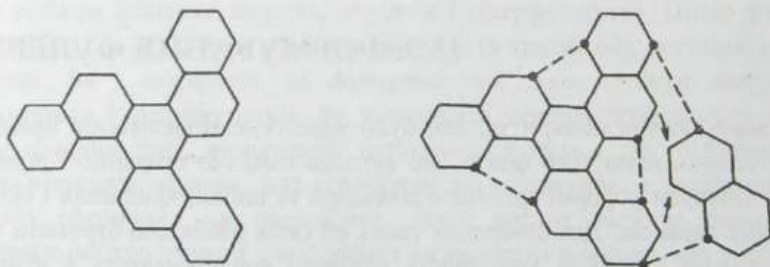


Рис. 4.25. Можлива схема формування фулерена C_{60} з фрагментів, що містять спарені шестикутники, які мають спільну сторону

Ліворуч на рис. 4.25 показано плоский фрагмент графіту, який складається з семи шестикутників і містить 30 атомів. За кількістю останніх це відповідає половині кластера C_{60} . У разі згортання цього фрагмента в об'ємну структуру формуються п'ятикутники, замикаючі сторони яких показано пунктирними лініями. Приєднуючи новий фрагмент графіту, що складається з двох шестикутників і містить 10 атомів, вихідний фрагмент утворює з новим додатковий шестикутник (його формування на рис. 4.25 показано стрілками) і два нові п'ятикутники, формування яких показано пунктирними лініями. У такий спосіб з двох фрагментів, що складаються із семи і двох шестикутників, створюється частина кластера C_{60} , котра містить 40 атомів і містить шість замкнених п'ятикутників і десять замкнених шестикутників. Додавши до неї ще два фрагменти зі спарених шестикутників, можна отримати закінчений фулерен C_{60} .

Істотним елементом розглянутого механізму формування кластерів C_n є те, що воно відбувається через приєднання цілих фрагментів, які містять шестикутні конфігурації вуглецю, а не приєднанням окремих атомів. Під час згортання початково плоскої системи хімічних зв'язків у сферодну структуру виникають напруження, характер розподілу яких в молекулярному каркасі вуглецю визначається його формою. Для сферичної структури фулерена C_{60} ці напруження симетрично й однорідно розподілені по молекулі, що запобігає виникненню хімічно вразливих точок і не порушує її хімічної стабільності.

Розглянутий механізм формування молекули C_{60} потребує одного невеликого уточнення щодо форми і розмірів її фрагментів. У шарі графіту існують тільки шестикутники, тому всі міжатомні зв'язки в графіті є еквівалентними і, як наслідок, довжини всіх зв'язків – однаковими: 0.142 ± 0.001 нм. У фулерені ж C_{60} необхідно розрізнити два типи зв'язків. Один із них подвійний. Він є спільною стороною двох шестикутників. Інший зв'язок – одинарний. Він формує спільну сторону шестикутника і п'ятикутника. Подвійний зв'язок є міцнішим, ніж одинарний. Це повинно приводити до деформування шестикутників у фулерені щодо шестикутників у графіті за рахунок деякого укорочування сторони, що формується подвійним зв'язком, і видовження сторони, яка формується одинарним зв'язком. Такий висновок підтверджується експериментами, які дають значення довжин зазначених зв'язків 0.139 ± 0.001 і 0.144 ± 0.001 нм відповідно. А радіус самої молекули C_{60} згідно з даними рентгеноструктурного аналізу становить $0,357$ нм.

Важливу роль у формуванні фулеренів відіграє буферний газ, яким найчастіше є гелій. Основна роль гелію, швидше за все, зводиться до охолодження фрагментів, які неминуче повинні мати високий ступінь коливних збуджень, а наявність коливань перешкоджає утворенню з цих фрагментів стабільних структур. Крім того, атоми гелію відбирають енергію, яка виділяється під час об'єднання фрагментів. Перевага гелію перед іншими типами буферного газу

пов'язана з характерною для цього хімічного елемента високою ефективністю гасіння коливних збуджень молекул. Зрозуміло, що тиск буферного газу не повинен бути надто високим, оскільки за високих тисків виникатимуть ускладнення в агрегації фрагментів вуглецю. Досліди показують, що оптимальний для формування фулеренів тиск гелію лежить у діапазоні 50–100 Тор.

15.4. СТАБІЛЬНІСТЬ ФУЛЕРЕНІВ

Стабільність вуглецевих кластерів визначає їхню здатність виживати в різних зовнішніх умовах, і, що не менш важливо, придатність для створення на їхній основі інших структур, які можуть мати практичне застосування.

Прямими експериментами було встановлено, що якщо у вуглецеву пару на стадії її кластеризації за умов, що забезпечують формування у порівнянних кількостях як парних, так і непарних кластерів вуглецю, додавати різні газоподібні хімічні реагенти, наприклад, NO чи SO_2 , то у мас-спектрах продуктів реакції непарні вуглецеві піки зникають, а парні з кількістю атомів вуглецю 40 і більше залишаються незмінними. Це свідчить, що фулерени C_n не мають обірваних зв'язків і тому залишаються стабільними і хімічно пасивними, тоді як кластери з непарним n мають обірвані зв'язки, внаслідок чого вони значно активніші хімічно, а відтак нестабільні.

Вживанню кластерів вуглецю з парною кількістю n , зокрема і за рахунок кластерів з непарним n , сприяє характер розпаду кластерів. Дослідження мономолекулярного розпаду кластерів вуглецю з $n \geq 30$ показує, що для кластерів з парним значенням n основний канал розпаду пов'язаний з відщепленням фрагмента C_2 . За розпаду кластерів з непарною кількістю атомів вуглець, найімовірніше, відщеплюється атомарно, як C_1 . Отже, виникає ситуація, яка сприяє виживанню кластерів з парною кількістю n , а частка кластерів з непарним n є дуже незначною.

Для встановлення механізму розпаду кластерних іонів вуглецю з гіпотетичною фулереновою структурою досліджувалася її фотодисоціація. Схема експерименту була дуже витонченою і заслуговує, щоб про неї сказати окремо. Її ілюструє рис. 4.26.

Ідея експерименту була такою. У первинному мас-спектрометрі сепаруються іони бажаного кластера. Пучок таких іонів подається у поле впливу лазерного випромінювання. Під впливом цього випромінювання іони дисоціюють. Продукти дисоціації аналізуються другим мас-спектрометром.

Мас-спектр продуктів фотодисоціації іонів C_{60}^+ за густини енергії лазерного випромінювання 59 мДж/см^2 показано на рис. 4.27.

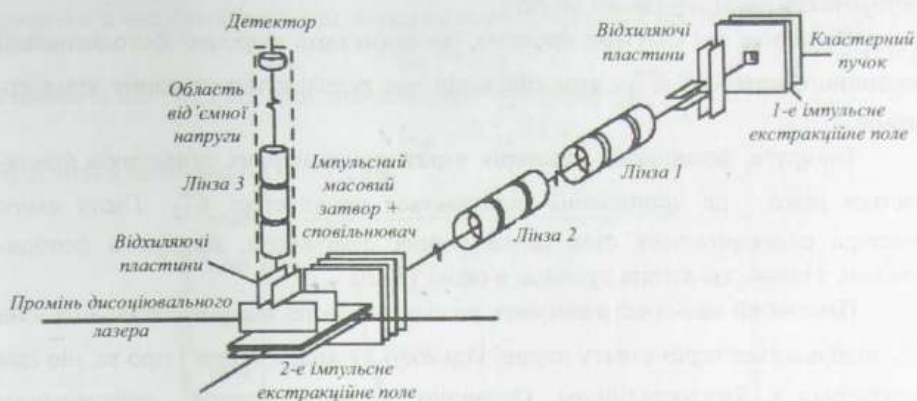


Рис. 4.26. Тандемний часово-протітний мас-спектрометр. Молекулярний пучок потрапляє в область екстракції первинного мас-спектрометра, до сіток якого прикладається імпульсна напруга 2000 В. Дефлектори знижують швидкість молекулярного пучка. Одиночні лінзи фокусують пучок іонів. За допомогою затвора іони сепаруються за масами, потім дисоціюють під дією лазерного випромінювання й аналізуються за допомогою другого часово-протітного мас-спектрометра. (Згідно з O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F., Smally R.E. *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 220)

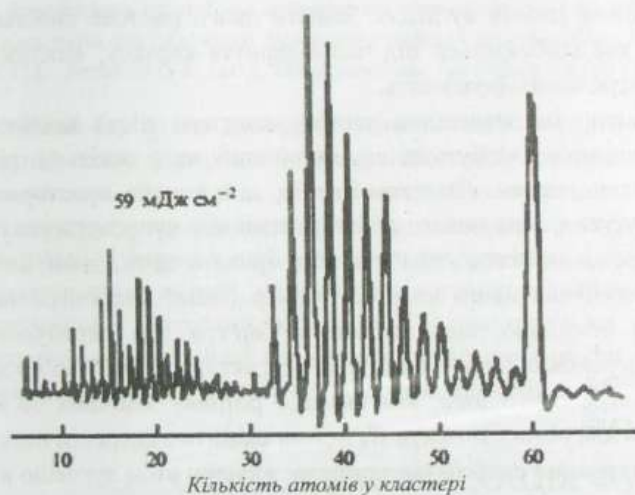


Рис. 4.27. Спектр фрагментів фотодисоціації іонів C_{60}^+ за густини енергії лазерного випромінювання 59 мДж/см^2 . (Згідно з O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F., Smally R.E. *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 220)

Наведений спектр фіксує, щонайменше, дві цікаві закономірності фоторозпаду досліджуваного об'єкта.

По-перше, всі кластери вуглецю, що виникають у процесі фотодисоціації первинного кластера C_{60}^+ , втрачають під час розпаду тільки парну кількість атомів.

По-друге, фоторозпад кластерів через втрату парних складників припиняється різко і це припинення відбувається на кластері C_{32}^+ . Після цього кластера спостерігається ціла смуга іонних фрагментів, продуктів фотодисоціації, з кількістю атомів вуглецю в околі 15–20.

Наведений мас-спектр свідчить не тільки про те, що фотодисоціація іона C_{60}^+ відбувається через втрату парної кількості атомів, а також і про те, що сам фоторозпад є багатостадійним. Очевидно, після відділення нейтрального фрагмента, який містить парну кількість атомів, каркас фулерена, що залишився, замикається. Цей процес відділення парних фрагментів може продовжуватися доти, доки в результаті чергового відокремлення парного фрагмента не утворюється іон C_{32}^+ . На цьому рубежі характер дисоціації кластерів вуглецю різко змінюється. Швидше за все, це відбувається з такої причини. C_{32} – невелика молекула фулерена з достатньо напруженим каркасом. Внаслідок цих напружень вона виявляється нездатною знову замкнутися після втрати декількох атомів вуглецю. Замість цього раптово вивільнення енергії деформації, яке відбувається під час відкриття каркасу, викликає відділення великого нейтрального фрагмента.

Зрозуміло, що замикання каркасу кластера після відділення парного фрагмента не може відбутися як одиничний акт, оскільки різні кластери відрізняються не тільки кількістю атомів, а й їхньою просторовою конфігурацією. Тому утворення нового кластера повинно супроводжуватися і перебудовою фулеренових кілець, яка повинна тривати доти, доки не сформується найстабільніший для цього кластера ізомер (якщо вистачить часу для такої перебудови). Очевидно, що активаційні бар'єри для перебудови кілець на поверхні фулеренових іонів значно нижчі за активаційний бар'єр для дисоціації типового фулеренового іона, яка вимагає розриву хімічних зв'язків. Висоту цього бар'єра для різних молекул C_n можна оцінити з енергетичних міркувань.

Характер зміни енергії, яка припадає на один атом вуглецю в конфігурації C_n з найнижчою для кожного масового числа фулерена енергією, залежно від розміру фулеренового кластера ілюструють дані рис. 4.28. Як видно, ця енергія монотонно зменшується зі збільшенням масового числа n фулерена. Для значень $n = 60$ і 70 , що відповідають найстабільнішим фулеренам, зазначена енергія характеризується локальними мінімумами.

Враховуючи, що енергія зв'язку молекули C_2 дорівнює 6,21 еВ і використовуючи результати, наведені на графіку, можна визначити сумарну зміну енергії під час дисоціації. Так, сумарна зміна енергії для процесу



становить $\Delta E = 0.7$ еВ, тоді для дисоціації фулерена C_{60}



відповідна величина $\Delta E = 11.2$ еВ.

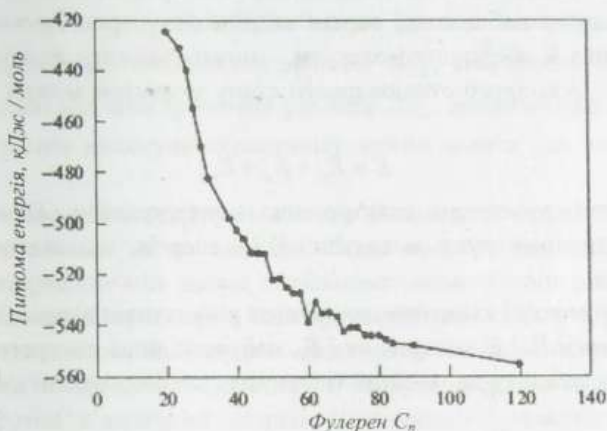


Рис. 4.28. Залежність енергії, що припадає на один атом вуглецю, від розміру фулеренового кластера для структур фулеренів з найнижчою енергією (Згідно з Murry R.L., Strout D.L., Scuseria G.E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 138 (1994) 113)

Активаци́йний бар'єр для дисоціації молекули не може бути меншим, ніж енергія дисоціації, тому фулерен C_{60} дуже стабільний, оскільки 11.2 еВ – це дуже значна величина. До того ж, у такій великій молекулі, як C_{60} , є багато можливостей для внутрішнього перерозподілу надлишкової енергії, що може отримуватися ззовні, і завдяки якій молекула повертається в основний стан. Навіть поглинаючи квант енергії, що не надто перевищує значення, необхідне для мономолекулярної дисоціації, молекула C_{60} практично не зазнає мономолекулярного розпаду, а майже повністю втрачає цю енергію через інфрачервоне перевипромінювання за рахунок коливних процесів.

15.5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФУЛЕРЕНІВ

Все сказане вище про структуру кластерів вуглецю, які фіксуються у мас-спектрах продуктів лазерного випаровування графіту в атмосфері гелію – це тільки логічні висновки з наявних результатів мас-спектральних та інших

досліджень, хоча й дуже аргументовані, переконливі і практично безальтернативні. Але мас-спектральний аналіз дає змогу ідентифікувати тільки масу кластерів вуглецю у конденсаті, однак не дає жодної інформації про взаємне розташування атомів у кластері. Таку інформацію можна одержати на підставі результатів спектральних досліджень, найпридатнішими з яких у такому разі є спектри поглинання та комбінаційного розсіювання електромагнітного випромінювання, а також спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Будь-яка молекула може коливатися й обертатися щодо свого центра інерції. У першому наближенні окремі види молекулярних рухів – рух електронів, коливання й обертання молекули – можна вважати незалежними. Тому повну енергію будь-якого стаціонарного стану молекули можна подати у вигляді суми:

$$E = E_e + E_v + E_r, \quad (15.4)$$

де E_e – енергія, зумовлена електронною конфігурацією; E_v – енергія, що відповідає коливному руху молекули; E_r – енергія, що відповідає її оберտальному руху.

З експерименту і квантово-механічних розрахунків відомо, що коливна та оберտальна енергії E_v і E_r можуть, як і E_e , набувати лише дискретних значень. У найпростішому випадку двоатомної молекули квантово-механічний розрахунок дає

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_v, \quad (15.5)$$

де v – так зване коливне квантове число, яке може набувати тільки цілих значень: 0, 1, 2, 3 і так далі; $\omega_v = \sqrt{k/m}$ – власна частота класичного гармонійного осцилятора.

Для коливного квантового числа v є правило відбору

$$\Delta v = \pm 1. \quad (15.6)$$

Це означає, що, з огляду на коливні процеси, молекула може здійснювати енергетичні переходи тільки між сусідніми коливними енергетичними рівнями.

Обертальна енергія двоатомної молекули у квантово-механічному наближенні може бути записана як

$$E_r = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}, \quad (15.7)$$

де J – оберտальне квантове число (квантове число моменту імпульсу), що також може набувати тільки цілих значень: 0, 1, 2, 3 і так далі; I – момент інерції молекули відносно осі, що проходить через її центр інерції.

Для оберտального квантового числа J є правило відбору

$$\Delta J = \pm 1. \quad (15.8)$$

Зважаючи на співвідношення (15.4)–(15.8), бачимо, що енергетичні спектри молекул набагато складніші, ніж аналогічні спектри атомів, що природно, оскільки молекули мають значно складнішу структуру. Повна енергія молекули відповідно до співвідношень (15.4), (15.5) і (15.7) дорівнює

$$E = E_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)h\omega_v + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}. \quad (15.9)$$

І з експериментальних досліджень, і з теоретичних розрахунків відомо, що енергетична відстань між обертальними рівнями молекул ΔE_r значно менша, ніж відстань між коливними рівнями ΔE_v , яка, своєю чергою, значно менша від відстані між електронними рівнями ΔE_e . Зважаючи на це, структуру енергетичних рівнів молекули схематично можна подати так, як показано на рис. 4.29.

В основному стані молекули всі три її складові енергії – електронна, коливна й обертальна – мають мінімум. Якщо молекулі надають енергію, яка збігається з інтервалом між двома довільними дискретними рівнями, перехід між якими дозволений правилами відбору, вона переходить у збуджений стан, поглинаючи квант світла. Здійснюючи дозволений все тими самими правилами відбору перехід зі збудженого в один з нижчих енергетичних станів, вона випромінює фотон відповідної енергії. Спектральні положення ліній таких переходів є “мітками”, на підставі яких за спектрами поглинання і випромінювання можуть бути ідентифіковані ті чи інші молекули.

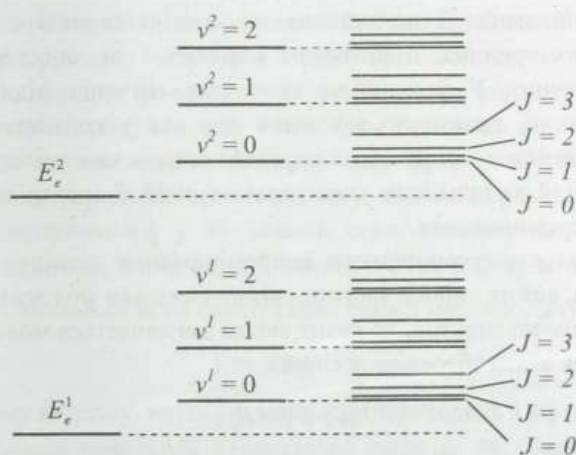


Рис. 4.29. Схема формування енергетичних рівнів молекули.

Енергетичний спектр молекули з урахуванням всіх його складових показаний системою рівнів, що формують правий крайній на рисунку стовпець

Спектри поглинання і випромінювання, які відповідають переходам між обертальними енергетичними рівнями молекул, лежать у дальній інфрачервоній або навіть міліметровій області електромагнітного випромінювання. Поглинання і випромінювання, яке супроводжується зміною коливного стану молекули, реалізується у середній і ближній інфрачервоній області спектра. Змінам електронної конфігурації молекули відповідають збудження, що потрапляють у видиму та ультрафіолетову області спектра.

Згідно з класичними уявленнями обертання або коливання двоатомної молекули може зумовлювати випромінювання електромагнітних хвиль тільки для молекули, яка має відмінний від нуля дипольний момент. Ця умова виконується лише для несиметричних молекул.

Під час коливання несиметричної молекули з деякою частотою ω її дипольний момент змінюється з такою самою частотою, що і зумовлює випромінювання електромагнітних хвиль. Обертальний рух можна подати як суперпозицію двох взаємно перпендикулярних коливань. Тому обертання молекули з відмінним від нуля дипольним моментом теж повинно супроводжуватися випромінюванням електромагнітних хвиль.

Дипольний момент симетричної молекули дорівнює нулю. Внаслідок цього відповідно до класичної електродинаміки коливання та обертання такої молекули не можуть зумовити електромагнітного випромінювання. Квантова механіка дає той самий результат – коливні та обертальні переходи симетричних молекул виявляються забороненими відповідними правилами відбору.

Відповідно до висновків теорії обертальні і коливально-обертальні спектри випромінювання і поглинання на досліді справді спостерігаються тільки для несиметричних двоатомних молекул і не спостерігаються для молекул симетричних. У складніших молекулах ситуація, відповідно, складніша. Але головний, практично важливий для нас у контексті питання, що розглядається, висновок залишається справедливим – чим симетричніша молекула, тим бідніший за кількістю спектральних ліній її спектр інфрачервоного поглинання і випромінювання.

Поглинання електромагнітного випромінювання зменшує інтенсивність світлового пучка, але не змінює частоти світла. Оскільки молекулам притаманні дискретні енергетичні спектри, то квант світла поглинається молекулою, тільки якщо виконується закон збереження енергії:

$$\hbar\omega = E_f - E_s, \quad (15.10)$$

де $\hbar\omega$ – енергія фотона; E_f і E_s – енергії кінцевого і початкового енергетичних станів молекули відповідно.

Якщо енергія фотона не збігається з енергетичним зазором між рівнями E_f і E_s , поглинання світла неможливе. Водночас у такому разі можливе

розсіювання світла, яке приводить до зміни його частоти. Цей процес має дві стадії. Пояснимо його за допомогою простої схеми, показаної на рис. 4.30.

На початковому етапі розсіювання світла зі зміною його частоти відбувається поглинання фотона з енергією $\hbar\omega_0$. Оскільки ця енергія не збігається з енергетичним зазором між рівнями $E_f - E_s$, система переходить у віртуальний стан з невизначеністю енергії

$$\Delta E = (E_f - E_s) - \hbar\omega_0. \quad (15.11)$$

Цей етап процесу схематично показаний на рис. 4.30, а.

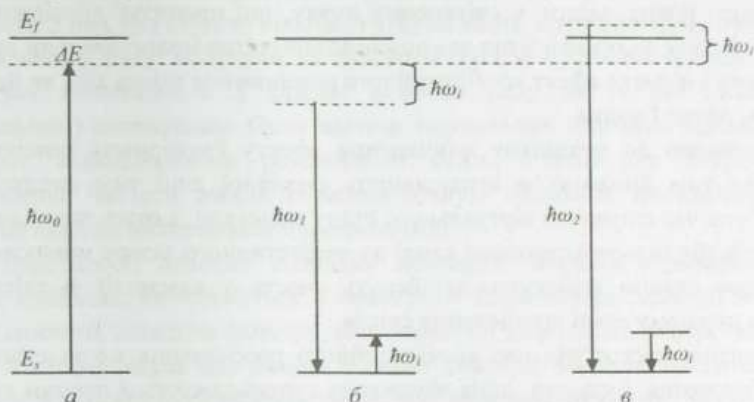


Рис. 4.30. Схематичне пояснення виникнення комбінаційного розсіювання світла

Згідно з принципом невизначеності Гейзенберга такий стан може існувати упродовж проміжку часу $\Delta t = \hbar / \Delta E$. Протягом цього часу за рахунок збудження, викликаного фотоном, у молекулі може виникнути власне коливання з частотою ω_1 , або, навпаки, може бути погашене таке саме коливання, якщо молекула до взаємодії з фотоном вже була у збудженому стані. У першому випадку упродовж проміжку часу, що не перевищує Δt , молекула переходить з віртуального у збуджений стан, поглинувши частину енергії фотона величиною $\hbar\omega_1$, а у складі світлового пучка, крім лінії з вихідною частотою ω_0 , з'являється нова спектральна лінія з меншою частотою

$$\omega_1 = \omega_0 - \omega_1. \quad (15.12)$$

У другому випадку, навпаки, молекула переходить з віртуального стану в основний, віддавши початкову надлишкову енергію $\hbar\omega_1$ фотону, що веде до появи у складі світлового пучка (знову ж таки на додачу до лінії з вихідною частотою ω_0) спектральної лінії з більшою частотою

$$\omega_2 = \omega_0 + \omega_1. \quad (15.13)$$

І той, і інший процеси є завершальними етапами в розсіюванні світла молекулами, які супроводжуються змінами його частоти, і проходження яких схематично зображено на рис. 4.30, *б* і *в* відповідно.

Розсіювання світла молекулами, як бачимо, є, по суті, результатом непружного зіткнення фотонів з молекулами. Частоти розсіяного світла є комбінацією частоти світла ω_0 , що падає, і частот ω_i коливних або обер-тальних переходів молекул, що розсіюють світло:

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_i. \quad (15.14)$$

У появі нових частот у світловому пучку, що пронизує досліджуваний зразок, на додачу до основної під час розсіювання світла молекулами чи іншими утвореннями і полягає ефект комбінаційного розсіювання світла або, як його ще називають, ефект Рамана.

Відповідно до механізму виникнення ефекту ймовірність розсіювання світла буде тим більшою, а інтенсивність розсіяної лінії тим вищою, чим більшим буде час існування віртуального стану молекули, а отже, чим ближчою буде енергія збуджуючої світлової хвилі до енергетичного зазору між основним і збудженим станом молекули, які беруть участь у взаємодії зі світловою хвилею на першому етапі розсіювання світла.

Зміщення частот під час комбінаційного розсіювання не залежить від частоти збудження. Будь-яка лінія збудження супроводжується певним для тієї чи іншої речовини набором комбінаційних ліній (сателітів), що розташовуються симетрично відносно неї. Інтенсивність сателітів, зміщених у червону область спектра (так званих стоксових ліній), завжди більша від інтенсивності сателітів, зміщених у фіолетову його область (так званих антистоксових ліній), і ця відмінність збільшується зі зростанням величини зміщення. Вказані закономірності схематично проілюстровані на рис. 4.31, на якому висота комбінаційних ліній пропорційна до їхньої інтенсивності.

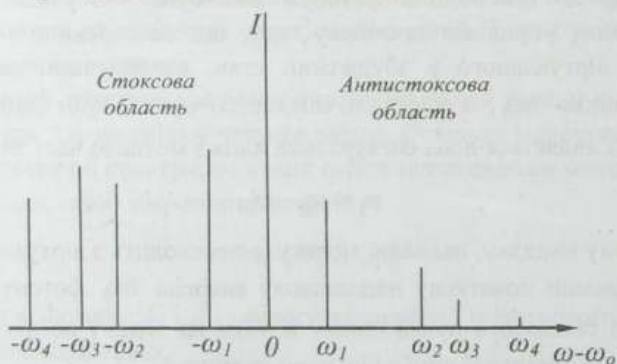


Рис. 4.31. Схематична ілюстрація спектрів комбінаційного розсіювання

Коливні частоти різних середовищ, які модулюють світлові під час комбінаційного розсіювання, зазвичай лежать у межах від 100 до 4000 см^{-1} (довжина хвилі від 100 до 2,5 $\mu\text{м}$), тобто в інфрачервоній області спектра. Внаслідок цього вони можуть проявлятися не тільки у спектрах комбінаційного розсіювання, але й у спектрах інфрачервоного поглинання світла. Частоти, що відповідають обертальним процесам, ще нижчі і потрапляють у далекую інфрачервону область спектра або область довжин хвиль міліметрового діапазону.

Молекула, що складається з N атомів, – це система з $3N$ ступенями вільності. З них три ступені вільності відповідають поступальному руху, а три – обертальному руху молекули як цілого. Решта $n = 3N - 6$ степенів вільності молекули відповідають її різним власним (або, як їх ще називають, – нормальним) коливанням. Саме частоти нормальних коливань проявляються у спектрах комбінаційного розсіювання світла і спектрах інфрачервоного поглинання. Частоти деяких коливань можуть збігатися. Коливання, частоти яких збігаються, називаються виродженими.

Властивості власних коливань молекули, зокрема можливість вироджених коливань, визначаються її симетрією. Елементами симетрії молекули є центр симетрії, площина симетрії, вісь симетрії і дзеркально-поворотна вісь.

Якщо молекула має деякий елемент симетрії, то щодо цього елемента її коливання можуть бути симетричними або антисиметричними. За симетричних коливань симетрія молекули щодо цього елемента симетрії не порушується. За антисиметричних коливань симетрія молекули не зберігається. Ілюстрація симетричних та антисиметричних коливань на простому прикладі лінійної триатомної молекули показана на рис. 4.32.

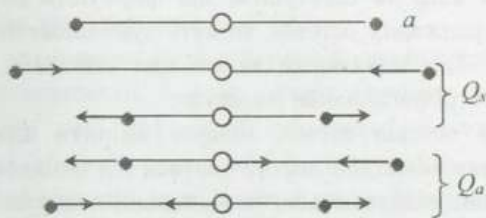


Рис. 4.32. Коливання лінійної триатомної молекули: a – рівноважна конфігурація; Q_s – симетричні коливання; Q_a – антисиметричні коливання

Якщо яке-небудь коливання молекули є симетричним щодо усіх елементів симетрії, то воно називається повністю симетричним. За повністю симетричних коливань симетрія молекули у будь-який момент часу є однією і тією самою. Повністю симетричні коливання молекули завжди проявляються у спектрах її комбінаційного розсіювання. Антисиметричні і вироджені коли-

вання не завжди проявляються у таких спектрах. Через те кількість ліній в спектрах комбінаційного розсіювання молекули часто є меншою від повної кількості її власних коливань.

Залежно від своєї симетрії нормальні коливання поділяються на класи симетрії, які мають свої буквені позначення:

A – невироджене, симетричне відносно основного елемента симетрії молекули коливання;

B – невироджене, антисиметричне відносно основного елемента симетрії молекули коливання;

E – двократно вироджене коливання;

F – трикратно вироджене коливання.

Симетричність чи антисиметричність коливань щодо інших елементів симетрії позначають за допомогою індексів у вигляді букв, штрихів і знаків:

(*g*) і (*u*) – симетричні і антисиметричні коливання відносно центра симетрії;

(*'*) і (*''*) – симетричні й антисиметричні коливання відносно площини дзеркального відбивання;

(+) і (–) – симетричні й антисиметричні коливання відносно осі обертання.

Якщо є додаткові елементи симетрії, то зазвичай індекс 1 означає симетричне відносно цього додаткового елемента коливання, а індекс 2 – антисиметричне.

Якщо молекула здійснює деяке нормальне коливання з частотою ω , то конфігурація ядер атомів, що формують молекулу, змінюється з тією самою частотою. За такого нормального коливання можуть відбуватися два принципово різні процеси.

1. Коливання ядер та електронів, що формують внутрішні оболонки, тобто коливання заряджених остовів, можуть зумовлювати зміну дипольного моменту молекули. Такі коливання, як ми вже зазначали, будуть активні в інфрачервоному спектрі поглинання молекули.

2. Коливання остовів атомів можуть змінити здатність зовнішньої електронної хмаринки молекули деформуватися під впливом електромагнітної хвилі. Якщо такі зміни відбуваються, то відповідні коливання будуть активні у спектрах комбінаційного розсіювання молекули.

Безпосередньо розгойдати остови атомів може тільки інфрачервоне випромінювання, співмірне з частотою власних коливань молекули. Тому воно і поглинається молекулою. Коли ж на незбуджену молекулу падає високо-частотна світлова хвиля, то вона не може безпосередньо розгойдати остови атомів – для цього її частота надто висока. Така хвиля деформує електронну хмаринку і тому змінює сили взаємодії атомних остовів. Як результат, порушується рівноважна конфігурація молекули і в ній збуджується деяке

нормальне коливання. Саме така взаємодія атомних остовів з електронною оболонкою і приводить до комбінаційного розсіювання світла.

Отже, лінії комбінаційного розсіювання мають відмінну від нуля інтенсивність лише за умови, що під час цього нормального коливання з частотою ω , змінюється поляризаційна здатність молекули, тоді як для поглинання інфрачервоного випромінювання з тією самою частотою ω , необхідно, щоб під час нормального коливання змінювався електричний дипольний момент молекули. Відповідно, умови, які визначають інтенсивності ліній у спектрах комбінаційного розсіювання і в спектрах інфрачервоного поглинання, іншими словами – правила відбору, різні. Вони визначаються насамперед симетрією відповідного нормального коливання і встановлюються за допомогою математичного апарата теорії груп. Зокрема, на відміну від інфрачервоного поглинання, правила відбору уможливають комбінаційне розсіювання як на симетричних, так і на несиметричних молекулах, тому спектри комбінаційного розсіювання симетричних молекул є значно багатшими, ніж спектри інфрачервоного поглинання. За наявності в молекулі центра симетрії коливання, дозволені у спектрах комбінаційного розсіювання, заборонені в спектрах інфрачервоного поглинання, і навпаки.

Для молекул спектри комбінаційного розсіювання настільки характерні, що за їхньою допомогою аналізують складні молекулярні суміші, особливо органічні молекули, аналіз яких іншими методами доволі проблематичний або й взагалі неможливий. Порівнюючи результати досліджень комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання, можна робити висновки щодо симетрії нормальних коливань, а звідти – щодо симетрії молекул. У такий спосіб з великої кількості можливих моделей може бути визначена та єдина, яка відповідає реальному досліджуваному об'єкту.

Основними параметрами ліній комбінаційного розсіювання, які, зазвичай, аналізуються на експерименті, є їхня частота (точніше кажучи, важлива не стільки сама частота лінії, скільки її зсув щодо частоти збудження, який відкладений по осі абсцис на рис. 4.31 – так званий зсув комбінаційного розсіювання або раманівський зсув), інтенсивність, напівширина і поляризація. Усі параметри ліній комбінаційного розсіювання, які притаманні ізольованій молекулі, тією чи іншою мірою змінюються під впливом міжмолекулярної взаємодії. Найменш чутливою до такої взаємодії є частота лінії, оскільки зміна взаємодії у разі зближення чи віддалення молекул мало впливає на сили, що діють між атомами в молекулі. Водночас міжмолекулярна взаємодія істотно впливає на інтенсивність лінії. Зміна відстані між молекулами збуджує зовнішню електронну оболонку молекули, яка легко деформується. Це може спричинити істотну зміну поляризаційної здатності молекули загалом і здатності молекули до зміни

поляризації під час певного нормального коливання зокрема. А саме ця властивість, як зазначалося, визначає інтенсивність лінії комбінаційного розсіювання.

Спектри комбінаційного розсіювання зазнають істотних змін у разі наближення частоти лінії збудження до смуги поглинання, що зумовлюється змінами електронного стану молекули. Збіг (приблизний чи точний) частоти лінії збудження з частотою випромінювання, яка сильно поглинається, зумовлює резонансний перебіг явища комбінаційного розсіювання світла. Підсилення інтенсивності у такому разі зумовлене підвищенням імовірності поглинання такого фотона середовищем, а відтак і зростанням імовірності комбінаційного розсіювання.

Вплив на інтенсивності тих чи інших ліній комбінаційного розсіювання смуг електронного поглинання веде до видозміни спектрів з наближенням до області резонансу. Співвідношення інтенсивностей ліній при цьому змінюється. Досліджуючи у широкому інтервалі частот збудження ω_0 інтенсивність I тієї чи іншої лінії комбінаційного розсіювання, отримують так званий "профіль збудження" для вибраної лінії, тобто залежність $I(\omega_0)$. Порівняння профілів збудження із залежністю показника поглинання від частоти світла дає змогу одержати додаткову цінну інформацію про походження ліній комбінаційного розсіювання, а отже, про симетрію досліджуваного об'єкта.

Метод ЯМР – резонансного поглинання енергії електромагнітної хвилі у твердому тілі, рідині чи газі, зумовленого магнетизмом ядер – ґрунтується на ефекті зсеманівського розщеплення енергетичних рівнів ядра атома в постійному зовнішньому магнітному полі.

Поведінку ядра в магнітному полі визначають спіни нуклонів (протонів і нейтронів) та їхні орбітальні моменти. З дослідних даних відомо, що:

- Всі ядра з парною кількістю протонів (атомний номер хімічного елемента Z парний) і нейтронів (різниця $A-Z$ парна, A – масове число хімічного елемента) володіють нульовим спіном.

- Ядра з непарним A і будь-яким Z мають спін $(n+1/2)\hbar$, де $n = 0, 1, 2, \dots$

- Ядра з непарним Z і парним A (тобто з непарним $A-Z$) мають спін $n\hbar$, де $n = 0, 1, 2, \dots$

Під спіном ядра I розуміють повний момент руху ядра, що дорівнює векторній сумі орбітальних моментів його складових (протонів і нейтронів) та їхніх спінів. Орбітальні моменти нуклонів в одиницях \hbar виражаються цілими числами, а спінові моменти – напівцілими. Звідси і випливає, що в ядер з непарним A результуючий спін напівцілий, а з парним A – цілий. З досліду також випливає, що всі ядра з $I \neq 0$ мають і ненульовий магнітний момент μ , що дорівнює $\mu = g_{яд} I \mu_{яд}$, де $g_{яд}$ – магнітомеханічне відношення, або g – фактор ядра, $\mu_{яд}$ – ядерний магнетон $\mu_{яд} = |e| \hbar / 2Mc$, де M – маса спокою протона.

Ядро, що володіє спіном, має момент кількості руху, який за модулем дорівнює

$$G = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad (15.15)$$

де квантове число моменту кількості руху ядра I набуває значення: $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$

Магнітне квантове число m_I при заданому I набуває $2I + 1$ значення:

$$m_I = I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I. \quad (15.16)$$

Механічному моменту G відповідає магнітний момент

$$\mu_I = g_{\text{яд}} \sqrt{I(I+1)} \mu_{\text{яд}}. \quad (15.17)$$

Атомне ядро з відмінним від нуля моментом, поміщене в зовнішнє постійне магнітне поле H_o , зазнає просторового квантування і його $2I + 1$ -кратно вироджений рівень розщеплюється на зсманівський мультиплет, рівні якого володіють енергіями $m_I g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} H_o$. Правила відбору дозволяють переходи між рівнями мультиплету, для яких

$$\Delta m_I = \pm 1. \quad (15.18)$$

Тому якщо на ядро, поміщене в постійне магнітне поле H_o , накласти додатково змінне електромагнітне поле, циклічна частота якого збігається з частотою

$$\omega_{\text{яд}} = g_{\text{яд}} \frac{|e| H_o}{2Mc}, \quad (15.19)$$

котру називають ядерною парамагнітною частотою, то виникає резонансне поглинання енергії поля атомними ядрами – ядерний магнітний резонанс.

Підставляючи числові значення універсальних сталих у (15.19), для лінійної частоти $\nu_{\text{яд}}$ ($\nu = \omega/2\pi$) знайдемо:

$$\nu_{\text{яд}} = 2,13 g_{\text{яд}} H_o, \quad (15.20)$$

де ν вимірюється в кілогерцах, а H_o – в ерстедах. Отже, ЯМР в полях приблизно тисячі ерстедів спостерігається в області радіочастот.

В атомі ядро оточує електронна оболонка. Повний момент кількості руху атома F дорівнює сумі повного моменту електронної оболонки J і моменту ядра I :

$$F = J + I. \quad (15.21)$$

Якщо квантове число моменту кількості руху ядра I перевищує квантове число моменту кількості руху електронної оболонки J ($I > J$), квантове число повного моменту кількості руху атома F набуває таких значень:

$$F = I+J, I+J-1, \dots, I-J \text{ (всього } 2J + 1 \text{ значення)}; \quad (15.22)$$

якщо ж справедлива зворотна нерівність $J > I$, то

$$F = J+I, J+I-1, \dots, J-I \text{ (всього } 2I + 1 \text{ значення)}. \quad (15.23)$$

Накладене зовнішнє магнітне поле зворює стан електронної системи атома. Це збурення, своєю чергою, викликає зміну величини магнітного поля, що діє на ядро атома, відносно того значення H_0 , яке накладено на атом, а відтак, згідно з (15.19), (15.20) – і до зміни ядерної парамагнітної частоти, яка фіксується під час експерименту. Ця зміна ядерної резонансної частоти поглинання отримала назву хімічного зсуву. Оскільки хімічний зсув з'являється внаслідок взаємодії електронів, які оточують ядро, з постійним зовнішнім магнітним полем, то очевидно, що його величина залежить від структури електронних оболонок. Ця структура, своєю чергою, залежить від характеру хімічного зв'язку атома із сусідами та його локального оточення і зазнає змін у разі змін цих чинників. Від систем, в яких атоми з резонуючими ядрами займають хімічно еквівалентні позиції, отримують одиничні лінії ЯМР. Системи складнішої будови дають спектри ЯМР, що складаються з багатьох ліній. Отже, дослідження ЯМР дають важливу і пряму інформацію про структуру молекул та інших хімічних утворень.

Якщо звести воедино сказане про всі три зі згаданих методик спектроскопічних досліджень у застосуванні до багатоатомних кластерів вуглецю, то можна зробити один доволі цікавий і важливий для попередніх оцінок таких кластерів висновок. Він полягає в тому, що чим симетричнішим буде деякий вуглецевий кластер C_n , тим:

- менше спектральних ліній буде спостерігатися у спектрах його поглинання в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль, який відповідає енергетичним переходам між різними коливально-обертальними станами системи, оскільки такі переходи в симетричних молекулах заборонені правилами відбору;
- багатшим щодо спектра інфрачервоного поглинання буде спектр комбінаційного розсіювання світла кластером, оскільки розсіювання світла на симетричних молекулах за участі їхніх коливних і обертальних енергетичних віток квантово-механічними правилами відбору дозволене;
- менше ліній буде містити спектр ЯМР такого кластера (в абсолютно симетричній молекулі – одну), оскільки для атома вуглецю у кластері буде існувати менше нееквівалентних позицій, які атом міг би займати.

Для підтвердження справедливості тієї чи іншої моделі кластера, крім сказаного, необхідне добре узгодження на кількісному рівні:

- кількості спектральних ліній, які дає експеримент, з кількістю тих ліній, які випливають із квантово-механічних розрахунків для тієї чи іншої конкретної моделі кластера;
- спектральних положень ліній, які дають експеримент і розрахунок.

Теоретичний розрахунок показав, що якщо в кластері C_{60} атоми вуглецю формують сферичну молекулу і розміщуються у ній у вершинах зрізаного ікосаедра, що складається з 12 п'ятикутників, які не дотикаються між собою, і

20 шестикутників, то в такій молекулі можуть існувати 174 типи коливань. Чотири з них активні в оптичних спектрах поглинання, десять коливань активні в спектрах комбінаційного розсіювання, решта коливань не проявляються в оптичних спектрах.

Згідно з розрахунками найхарактернішими частотами, які стосуються дипольних молекулярних коливань C_{60} і дозволені правилами відбору, є частоти 527, 576, 1182 і 1429 см^{-1} . Перший експериментальний спектр ІЧ поглинання, одержаний на кластерах C_{60} , показано на рис. 4.33. Як бачимо, відповідність між результатами експерименту та розрахунку майже ідеальна, що не залишає сумнівів у тому, що кластер C_{60} – це справді сферична молекула, атоми якої формують вершини зрізаного ікосаедра. У зв'язку з цим саме наведені частоти спектрів поглинання і випромінювання фулереновмісних систем використовуються як характеристичні для ідентифікації молекул C_{60} у процесах синтезу фулеренів і “міток” під час відпрацювання нових технологій одержання цього найстабільнішого їхнього представника.

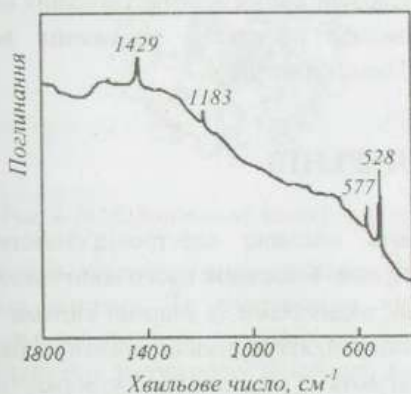


Рис. 4.33. Спектр поглинання C_{60} , екстрагованого з вуглецевої сажі, отриманої за допомогою електродугового спалювання графіту в атмосфері гелію (Згідно з Крото Г. УФН, 168 (1998) 343)

Експериментальні спектри комбінаційного розсіювання C_{60} в спектральному діапазоні 250–1600 см^{-1} (приблизно 30–200 меВ), який охоплює наведені частоти дипольних коливань, активних у спектрах оптичного поглинання, є доволі насиченими, що додатково свідчить на користь високої симетрії кластерів C_{60} . Найбільш низькочастотна лінія $\nu = 273 \text{ см}^{-1}$, яка була предметом численних розрахунків, виконаних ще до перших експериментів, за моделлю зрізаного ікосаедра для молекули C_{60} відповідає перетворенню сфери на

сліпсойд обертання, перехід 467 см^{-1} належить до “дихальних” коливань типу “стискання – розширення”, високоенергетичний перехід 1469 см^{-1} відповідає розтягненню і стиску п’ятикутних граней ікосаедра.

Остаточним підтвердженням того, що всі атоми вуглецю в молекулі C_{60} перебувають в абсолютно еквівалентних позиціях, є характер спектрів їхніх ЯМР, одержаний на ядрах ^{13}C , які у чистих зразках C_{60} містять єдиний пік. На відміну від цього, спектр ЯМР C_{70} складається з п’яти піків. Ще менш досконалою структурою характеризується фулерен C_{76} , спектр ЯМР якого містить 19 різних ліній приблизно однакової інтенсивності, що свідчить про те, що у цьому фулерені атоми вуглецю займають аж 19 різних структурних позицій. Одночасно значно багатшими і складнішими є і спектри ІЧ поглинання важких фулеренів. Зокрема, у спектрах поглинання молекули C_{76} спостерігається 13 чітких ліній.

Закінчуючи розгляд методів ідентифікації фулеренів, варто зазначити, що найповнішу інформацію про їхні коливні спектри можна одержати з досліджень спектрів непружного розсіювання молекулами повільних нейтронів, оскільки за такого розсіювання можливе ефективне збудження всіх типів коливань молекули незалежно від їхньої симетрії.

15.6. ПОХІДНІ ФУЛЕРЕНІВ

Фулерени володіють високою електровід’ємністю, тобто здатністю притягувати до себе електрони. Внаслідок цього вони активно вступають у різні реакції з атомами, іонами, радикалами та іншими видами часток, створюючи з ними ті чи інші хімічні сполуки, які отримали загальну назву фулеридів.

Частинки, що реагують з фулереном, утворюючи фулерид, можуть приєднуватися до нього по-різному. Приєднуючись до фулерена зсередини, вони утворюють з ним так звані ендоедральні сполуки – ендофулерени. Приєднуючись до вуглецевого каркаса ззовні, вони утворюють з фулеренами екзоєдральні сполуки – екзофулерени. У разі заміщення одного або декількох атомів вуглецю у структурі вуглецевого каркаса атомами інших елементів формуються нові фулеренові структури типу $C_{n-m}A_m$ – гетерофулерени.

Висока інертність “магічних” фулеренів дає змогу зберігати їх достатньо тривалий час. Що ж до найстабільнішого з фулеренів – C_{60} , то він взагалі може зберігатися як завгодно довго. Це забезпечує можливість формувати з фулеренів загалом, і з фулерена C_{60} зокрема, різноманітні твердофазні структури – кристали, тонкі плівки, кераміки. Твердофазні структури фулеренів зазвичай називають фулеритами.

15.6.1. Фулерени

Із всіх різновидностей фулеридів сьогодні найповніша інформація нагромаджена про ендодулерени. З них ми і розпочнемо знайомство з фулеридами.

Фулерени всередині порожні. Порожнина найстабільнішого фулерена C_{60} , наприклад, має діаметр майже 0,4 нм. Тому вона здатна вмістити будь-який атом із таблиці Менделєєва. Це тим справедливніше для важчих фулеренів. Звідси випливає, що у внутрішню порожнину фулерена можна ввести практично будь-який чужорідний атом і отримати ендодрадральну сполуку – ендодрадральний фулерен, або просто ендодулерен. Важливою особливістю ендодрадрального фулерена є те, що інкапсульований у порожнину чужорідний атом дуже важко вивільнити з вуглецевого каркасу. Схема ендодрадрального фулерена показана на рис. 4.34.

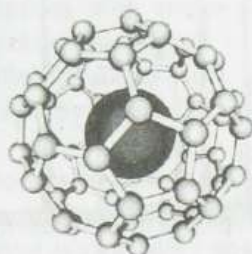


Рис. 4.34. Ендодрадральна молекула фулерена

Вперше можливість створення ендодрадральних фулеренів була доведена з використанням атома лантану. Їх синтезували лазерним випаровуванням графітового диска низької густини, просоченого водним розчином $LaCl_3$ і просушеного. За збільшення потужності лазерного випромінювання до рівня, який викликає фотодисоціацію найменш стабільних фулеренів, чисті вуглецеві кластери, за винятком C_{60} і C_{70} , зникали, однак кластери з парною кількістю атомів вуглецю, що містили додатково один атом лантану, залишалися. При цьому не спостерігалися кластери, які би містили більше ніж один атом лантану. Це свідчило на користь того, що лантан у такому об'єднанні розташований всередині вуглецевого каркасу.

Як виявилось, легко утворюються ендодрадральні металофулерени, які містять атоми лужних металів K і Cs . Це дало змогу запропонувати дуже дотепний спосіб перевірки ендодрадральної гіпотези. З використанням надзвукового пучка кластерних іонів була виконана серія експериментів з фотодисоціації іонів $C_{60}K^+$ і $C_{60}Cs^+$. Ідея зводилася до того, щоб підібрати таку інтенсивність лазерного випромінювання, за якої фотодисоціація цих іонів реалізується відщепленням від них малих фрагментів типу C_2 , C_4 , C_6 , але атом

металу зберігається в кластері. Якщо допустити, що метал міститься всередині каркаса, то в процесі фотодисоціації напруження в каркасі в міру відділення нейтральних фрагментів вуглецю буде зростати, оскільки каркас буде все щільніше надягатися на атом металу, стискаючи його. Атом металу такому стисканню, зрозуміло, протидіятиме. У результаті на деякому етапі поділу його подальше “одягання” у вуглецеву оболонку унеможливиться. На цьому етапі фотодисоціація відділенням малих парних фрагментів вуглецю повинна змінитися повним руйнуванням вуглецевого каркаса і звільненням атома металу.

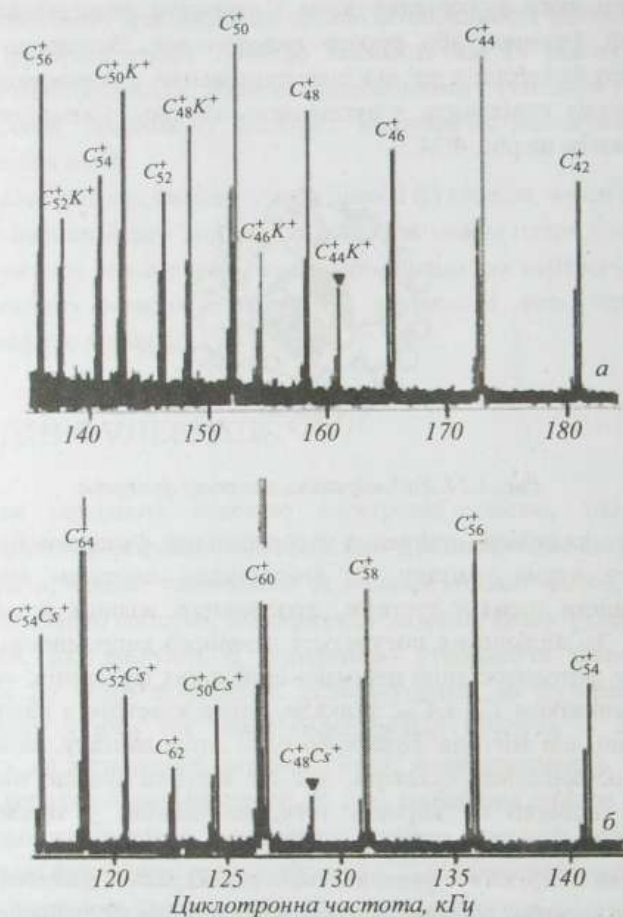


Рис. 4.35. Частина мас-спектра іонних осколків, що утворилися при інтенсивному лазерному збудженні іонів $C_{60}K^+$ (а) та $C_{60}Cs^+$ (б). Поряд з кластерами, що містять атом металу, фіксуються також суто вуглецеві кластери, які утворюються в результаті фотодисоціації “порожніх” фулеренів. (Згідно з Weiss F.D. et al. J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 4464)

Склад кластера, за якого повинно відбутися таке руйнування, залежить від розмірів атома металу і його можна оцінити наперед на підставі значень ван-дер-ваальсівських радіусів іонів лужних металів і вуглецю. В іона $C_{60}Cs^+$ з важчим атомом цезію таке руйнування повинно відбутися за більших розмірів кінцевого "металовмісного" кластера, ніж у $C_{60}K^+$ з легшим атомом калію. На рис. 4.35 подано результати такого експерименту. Як можна зрозуміти, кластер $C_{60}K^+$ внаслідок послідовної втрати фрагментів вуглецю з парною кількістю атомів руйнується з втратою атома металу на стадії $C_{44}K^+$, кластер $C_{60}Cs^+$ – на стадії $C_{48}Cs^+$. Саме такі значення масових чисел точок руйнування кластерів впливають із оцінок на підставі ван-дер-ваальсівських радіусів іонів лужних металів і вуглецю. Це переконливо доводить, що фулерен C_{60} утворює з атомами K і Cs саме ендоедральні комплекси.

Для позначення ендофулеренів використовують два різні способи. Один – $M_m@C_n$, де M – інкапсульований атом (молекула), а нижні індекси m і n вказують відповідно на кількість цих атомів та атомів вуглецю у молекулі фулерена. Інший – iMC_n ("fullerene – *incar* – атом"). Наприклад, одна й та сама ендоедральна сполука лантану і фулерена C_{60} може бути записана як $La@C_{60}$ або $iLaC_{60}$.

Зрозуміло, що для створення ендоедральних сполук придатніші фулерени з великими масовими числами, які володіють великими внутрішніми порожнинами. Тому власне нині синтезовані і виділені ендофулерени на основі порівняно важких фулеренів: $Sc@C_{82}$, $Sc@C_{74}$, $Sc_2@C_{76}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $Sc_2@C_{86}$, $Sc_3@C_{82}$, $Y@C_{82}$, $La@C_{82}$, $La_2@C_{80}$, $Ce@C_{82}$, $Ce_2@C_{80}$, $Pr@C_{82}$, $Pr_2@C_{80}$, $Nd@C_{82}$, $Sm@C_{74}$, $Sm@C_{82}$, $Sm@C_{84}$, $Eu@C_{74}$, $Gd@C_{82}$, $Dy@C_{82}$, $Ho_2@C_{82}$, $Er@C_{82}$, $Er_2@C_{82}$, $Tm@C_{82}$, $Yb@C_{82}$, $Ca@C_{72}$, $Ca@C_{74}$, $Ca@C_{80}$, $Ca@C_{82}$, $Ca@C_{84}$, $Sr@C_{80}$, $Sr@C_{82}$, $Sr@C_{84}$, $Ba@C_{80}$, $Ba@C_{84}$.

Як бачимо з наведеного ряду, все це є ендофулерени металів, причому металів елементів першої та другої груп, а також ряду лантановидів. Всі вони є хімічними елементами, які легко віддають свої валентні електрони, утворюючи різні хімічні сполуки. Власне така ситуація спостерігається й у цьому випадку – під час формування ендоедральних металофулеренів відбувається передавання валентних електронів метала фулереновій оболонці. Тому металоендофулерен – це структура, де всередині фулеренового аніона міститься катіон металу.

Відсутність у наведеному ряді металоендодральних сполук важчих фулеренів спричинена, очевидно, тим, що важкі фулерени є порівняно рідкісними і їх набагато важче виділити у достатній для дослідження кількості. Цікавішою є відсутність у цьому ряді (він, звичайно, не повний і не виключено, що вже синтезовані і виділені або будуть такими й інші металофулерени) теж достатньо масивного ендофулерена на основі C_{70} , який є другим за поширеністю після фулерена C_{60} . Можливо, це свідчить про важкість передавання валентних

електронів від атомів металу до такого вуглецевого каркаса, який не має у своїй структурі п'ятикутників, що дотикаються, а тому є хімічно інертним.

З іншого боку, треба мати на увазі, що далеко не всі ендодулерени, які вдається синтезувати, можуть існувати в стабільній формі, а отже, можуть бути виділені у чистому вигляді. Так, наприклад, ендодулеральні комплекси, утворені фулереном C_{60} з атомами Ca , Sr , Sm , Eu й Yb – $Ca@C_{60}$, $Sr@C_{60}$, $Sm@C_{60}$, $Eu@C_{60}$, $Yb@C_{60}$ – переконливо ресструються у відповідних мас-спектрах фулереновмісної сажі, однак спроби виділити їх у чистому вигляді призводили до розпаду цих металоендодулеренів. Очевидно, це вказує на те, що стабільність ендодулеральної молекули тим вища, чим більший розмір відповідної фулеренової оболонки.

Варто зазначити, що атом, замкнутий у фулеренову оболонку, практично втрачає свої індивідуальні хімічні властивості. Своєю чергою, перебудова електронної структури фулерена під час утворення ендодулерального металофулерена, зумовлена переходом до нього валентних електронів від металу, позначається на його електронних характеристиках, зокрема на потенціалі іонізації й спорідненості до електрона.

Оскільки метал в ендодулерені перебуває в іонізованому стані, то його іонний радіус виявляється значно меншим від радіуса порожнини (особливо для іонів рідкісноземельних елементів, радіус f -оболонки яких дуже малий внаслідок так званого лантанідного стиснення), тому іони металу мають можливість зміщатися відносно геометричного центра молекули. Це зумовлює наявність у молекул металоендодулеренів постійного дипольного моменту.

Важливу роль відіграє і валентність впровадженого іона. Так, ендодулеральні фулерени, що містять двозарядний іон металів другої групи, діамантні. Ендодулеральні фулерени, що містять метал третьої групи, навпаки, володіють парамагнітними властивостями, оскільки впроваджений атом передає фулерена три свої валентні електрони.

Треба зазначити, що, як показують результати досліджень електронного парамагнітного резонансу і детальні квантово-хімічні розрахунки, ендодулеральний легувальний атом не завжди перетворюється на заряджений іон всередині вуглецевого каркаса. Така ситуація виникає у неметалічних ендодулеральних атомах, наприклад $N@C_{60}$. Якщо ендодулеральний атом залишається нейтральним, він розміщується в центрі вуглецевого каркаса.

Цікаво зазначити, що на основі високосиметричних фулеренів-гігантів C_{240} , C_{540} , C_{960} можна сформувати специфічний вид ендодулеренів – менший фулерен у більшому, за принципом російської матрьошки або цибулини. Фулеренові матрьошки, що містять концентричні сферичні шари, вставлені один в інший, можна сформувати під впливом електронного опромінення вуглецевих кластерів, які є продуктами спалювання графіту в електричній дузі чи випаровування

лазерним променем, їхнім високотемпературним обробленням за температур, вищих за 300 – 400 °С, або іонною імплантацією високими дозами вуглецю. При цьому можна отримати досконалі сфероїдальні структури, розміри яких коливаються у межах від 2 до 50 нм. Одним з експериментальних підтверджень існування структур типу “фулерен у фулерені”, які мають дві або три замкнуті вуглецеві оболонки, що вставлені одна в одну, є одержана методом електронної мікроскопії на просвіт картинка, наведена на рис. 4.36.

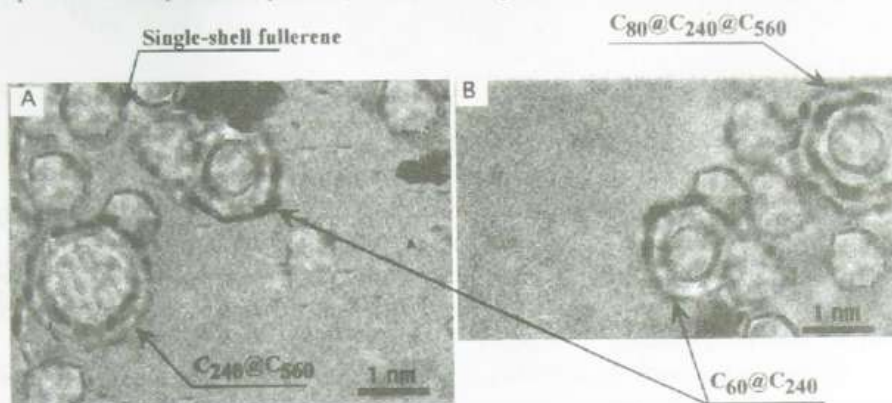


Рис. 4.36. Отримане методом електронної мікроскопії на просвіт сильно збільшене зображення сублимованої плівки, одержаної вакуумним випаровуванням термічно очищеного вуглецевого конденсату. Видно як фулерени з одишарною оболонкою, так і вставлені один в інший фулерени різних складів. (За даними роботи Mordkovych V.Z., Chem. Mater. 12 (2000) 2813)

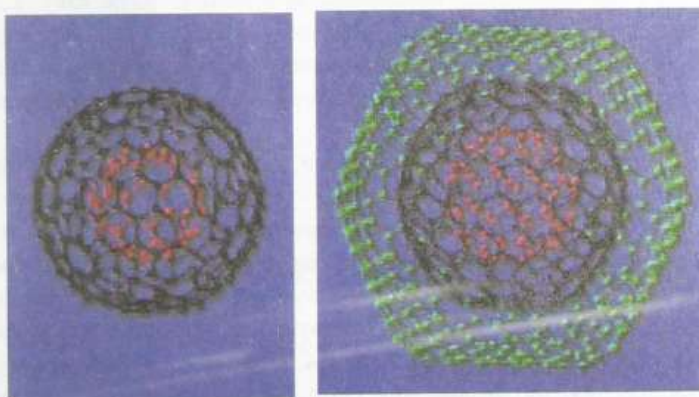


Рис. 4.37. Моделі молекулярних структур багатощарових фулеренів $C_{60}@C_{240}$ (ліворуч) і $C_{60}@C_{240}@C_{560}$ (праворуч). Передня частина зовнішньої оболонки $C_{60}@C_{240}@C_{560}$ зрізана для кращого сприйняття внутрішньої частини багатощарової структури. (Згідно з Mordkovych V.Z. Chem. Mater. 12 (2000) 2813)

На рис. 4.37 показано моделі структур “фулерен у фулерені”, що могли б відповідати тим складним композиціям, які були виявлені експериментально, й існування яких підтверджують дані попереднього рисунка.

Що ж до інших видів фулеридів – екзофулеридів і гетерофулеридів, то перевіреної інформації про них нині значно менше, ніж про ендифулерени. Наявна інформація стосується переважно їхньої поведінки у стані різного роду кристалічних утворень, про що йтиметься в наступному параграфі.

15.6.2. Фулерити

Для формування стабільних твердофазних структур фулеренів – фулеритів – найпридатнішим, природно, є фулерен C_{60} . Оскільки саме C_{60} є найстійкішим з усіх фулеренів, то у технологічних процесах їхнього вирощування, які доволі детально розглядаються нижче, його найлегше виготовити у достатній для формування кристалічних структур кількості. З іншого боку, очевидно, що достатньо стабільна кристалічна структура не може бути виготовлена з нестабільних фулеренів.

Закристалізований фулерен C_{60} (тобто фулерит C_{60}) за типом хімічного зв'язку належить до молекулярних кристалів, де зв'язані ковалентними зв'язками між атомами вуглецю молекули C_{60} формують кристал під впливом міжмолекулярної ван-дер-ваальсівської взаємодії. Оскільки остання набагато слабша за ковалентну, молекули C_{60} у кристалі практично не змінюють ні своєї геометричної конфігурації, ні енергетичної структури. Останнє підтверджується, зокрема, тим, що вузькі смуги (майже лінії) ІЧ спектрів поглинання фулериту C_{60} і фулерена C_{60} практично збігаються. У зв'язку з цим найхарактерніші частоти 527, 576, 1182 і 1429 см^{-1} , які, як зазначалося, належать до дозволених правилами відбору дипольних молекулярних коливань C_{60} , використовують як “мітки” для ідентифікації молекул C_{60} у процесах синтезу фулериту C_{60} .

Згідно з експериментальними даними за порівняно високих температур фулерит, сформований з молекул C_{60} , може бути описаний за допомогою моделі жорстких куль. Це означає, що його кристалічна ґратка забудовується за принципом щільної упаковки, коли кожен вузол ґратки (у такому разі – молекула-фулерен C_{60}) оточений дванадцятьма найближчими сусідами.

У межах одного шару кульки упаковуються найщільніше, коли кожна із них дотикається з шістьма подібними (рис. 4.38, а).

Другий шар кульок можна так само щільно укласти на перший, якщо кожна з них потраплятиме у лунку між трьома кульками попереднього шару. У такий спосіб будь-яка кулька будь-якого з цих двох шарів отримує на однаковій віддалі шість найближчих сусідів у своєму шарі і трьох найближчих сусідів у сусідньому шарі (рис. 4.38, б).

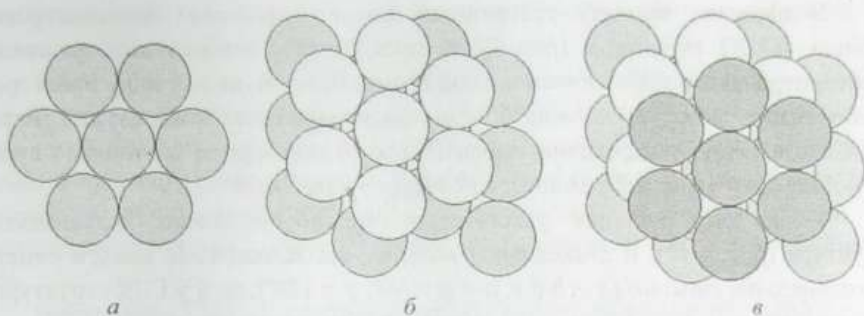


Рис. 4.38. Формування щільної упаковки з куль однакового радіуса і різного типу порожнин у щільно упакованій структурі

Кульки третього шару розміщуються у лунках, сформованих кульками другого шару. Щодо кульок першого шару їхнє розташування може бути двояким:

- кульки третього шару розміщуються над тими лунками першого шару, які не зайняті кульками другого шару (рис. 4.38, в);
- кульки третього шару розміщуються безпосередньо над кульками першого шару.

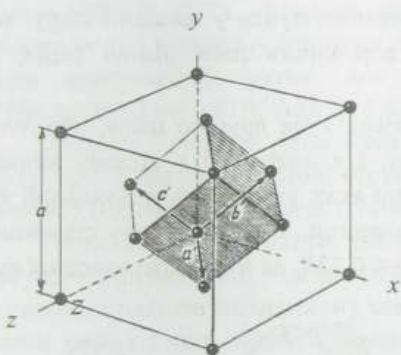


Рис. 4.39. Примітивна ромбоедрична комірка, побудована на основі ГЦК кристалічної ґратки. Вектори примітивних трансляцій a' , b' , c' з'єднують точку ґратки в початку координат з точками ґратки, розташованими в центрах граней куба. Куты між векторами a' , b' , c' дорівнюють 60°

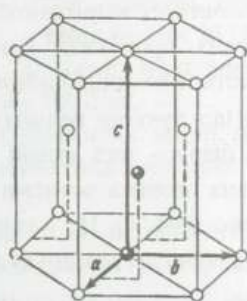


Рис. 4.40. Елементарна комірка щільно упакованої гексагональної структури. $a = b$, кут між a і b дорівнює 120° . Вісь c перпендикулярна до площини, в якій лежать вектори елементарних трансляцій a і b . Для ідеальної гексагональної структури зі щільною упаковкою $c = 1,633a$. Два атоми, що утворюють базис, показані темними кульками

У першому випадку утворюється щільно упакована гранецентрована кубічна (ГЦК) структура (рис. 4.39), елементарна комірка якої у вигляді гранецентрованого куба містить чотири атоми. Її, як і будь-яку іншу просторову ґратку Браве, можна подати за допомогою примітивних комірок, що містять один атом. Один із можливих варіантів такого подання за допомогою примітивної комірки у вигляді ромбоєдра показано на рис. 4.39.

У другому випадку утворюється щільно упакована гексагональна структура (рис. 4.40). Її елементарна комірка, що задовольняє вимоги симетрії гексагональної сингонії ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), як й у ГЦК структури, є непримітивною – вона містить два атоми, як показано на рис. 4.40.

Незважаючи на те, що така упаковка куль є найщільнішою з усіх можливих, у проміжку між кулями залишаються хоча й незначні, та все ж порожнини. Цей момент має для нас особливе значення, оскільки, зважаючи на достатньо великі радіуси молекул фулеренів, розміри порожнин між ними теж будуть помітними і достатніми для того, щоб вмістити один чи навіть декілька атомів легких елементів, а отже, створити сприятливі умови для легування фулерита, не руйнуючи каркас фулерена (не заміщаючи в ньому один чи декілька атомів).

Порожнини між кулями спричиняють формування порожнин і в проміжках між шарами, які сформовані з цих куль. Якщо порожнини у межах шарів є однотипними і відрізняються тільки поворотом лунок у площині шару, то в міжшарових проміжках виникають вже порожнини двох різних типів, які відрізняються координаційним оточенням:

- Над лункою першого шару розміщена куля другого шару, або лунка другого шару – над кулею першого шару. І в одному, і в іншому випадку порожнина оточена чотирма кулями, центри яких утворюють правильний тетраєдр (рис. 4.41, а). Це – тетраєдричні порожнини. У тетраєдричну порожнину можна “втиснути” меншу кульку радіусом $r \approx 0,22R$, де R – радіус основної кулі.

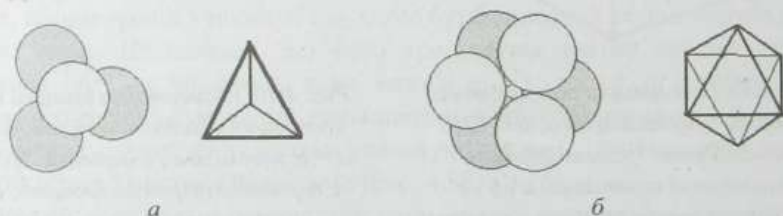


Рис. 4.41. Порожнини щільної упаковки: а – тетраєдрична; б – октаєдрична

- Лунка другого шару розміщена над лункою першого шару (рис. 4.41, б). Порожнина оточена шістьма кулями, що розташовуються у вершинах октаєдра.

Це – октаедричні порожнини. За розмірами вони більші від тетраедричних і в них можна “втиснути” вже кульку більшого радіуса $r \approx 0,41R$.

У ГЦК структурі, яка становить для нас тепер найбільший практичний інтерес, над октаедричними порожнинками розміщені тетраедричні порожнини і навпаки. Внаслідок цього у ГЦК структурі, на відміну від гексагональної щільно упакованої, суцільних канавок із порожнин немає. Як для кубічної, так і для гексагональної структури зі щільною упаковкою частина загального об'єму кристалічної структури, зайнята кулями, є однаковою і становить приблизно 74 %.

Вибір між ГЦК і гексагональною щільно упакованою структурами залежить від деталей взаємодії елементів, що її формують, і, зокрема, може визначатися умовами вирощування кристалів. Відомо, наприклад, що багато металів, які кристалізуються у структуру зі щільною упаковкою, за певних температур доволі легко змінюють її з ГЦК на гексагональну і навпаки. Подібна ситуація характерна і для фулериту C_{60} . Дослідження показують, що за високих температур спостерігаються обидві структури щільної упаковки молекул C_{60} у кристал – як ГЦК, так і гексагональна. За температур, близьких до кімнатної, перевагу віддають ГЦК структурі фулерита C_{60} . Стала його ґратки за кімнатної температури дорівнює 1,415 нм, а відстань між найближчими молекулами – 1,006 нм.

У разі зниження температури ГЦК ґратка фулерита C_{60} переходить у просту кубічну (ПК). Фазовий перехід ГЦК \rightarrow ПК є фазовим переходом першого роду і в чистому фулериті спостерігається за температури 257 К. Зміна сталої кристалічної ґратки, яка відбувається, є дуже незначною – з $1,4154 \pm 0,0003$ нм у ГЦК фазі до $1,4111 \pm 0,0003$ нм у ПК фазі.

Виникає природне запитання – як за такої невеликої зміни постійної ґратки при фазовому переході структура може залишатися кубічною, та ще й простою? Відповідь, вочевидь, є такою.

Гранецентрована ґратка, яка містить чотири атоми на елементарну комірку кубічної симетрії, – це фактично чотири прості кубічні ґратки, які містять по одному атому на елементарну комірку, вставлені одна в одну так, що якщо з вузлом однієї з них зв'язати початок координат, а осі координат OX , OY , OZ спрямувати вздовж ребер куба, то кожна із трьох інших може бути отримана зсувом по парі координат із XYZ на величину $a/2$, де a – стала ґратки. Якщо уявити собі, що під впливом якогось “поштовху” ці чотири вершини хоча б трохи наблизяться одна до одної, то ГЦК структура пропаде, адже для її існування атоми в елементарній комірці повинні розміщуватися точно в центрі бокових граней куба. При цьому з'явиться ПК структура з практично тим самим періодом ґратки. Тільки у вузлах такої ПК структури будуть не окремі молекули C_{60} , а сформовані з четвірок таких молекул тетраедри. Отже, ПК структура, що сформується, буде володіти непримітивною елементарною коміркою, базис якої складається із чотирьох молекул C_{60} .

Поштовхом для переформатування взаємного розташування молекул C_{60} у фулериті під час охолодження може стати зміна характеру обертання молекул фулерена навколо свого центру тяжіння. Встановлено, що за високих температур молекула C_{60} може обертатися майже вільно, тоді як за низьких температур обертальний рух молекули істотно гальмується. За наявними оцінками при температурі 283 К період її обертання у фулериті становить $9,1 \cdot 10^{-12}$ с, а при зниженні температури нижче від 260 К він стрибкоподібно зростає до значення $2 \cdot 10^{-9}$ с.

Молекули C_{60} є стабільними, але неізотропними – характер їхніх властивостей, зокрема розподіл електронної густини, залежить від напрямку. А це означає, що взаємодія між молекулами залежатиме від їхнього взаємного просторового розташування, тобто буде істотно анізотропною. У разі швидкого обертання молекули неоднорідності просторового розподілу її електронної густини доволі ефективно усереднюються, тому за високих температур анізотропність взаємодії сусідніх молекул виражена слабо.

Зовсім іншою є ситуація, коли обертання сповільнюються. Тоді усереднення неоднорідностей просторового розподілу електронної густини фулерена стає менш ефективним, анізотропія взаємодії фулеренів у фулериті проявляється значно істотніше, а тому природною є зміна у взаємному розташуванні молекул у разі переходу від їхнього швидкого до повільного обертання. Оскільки такий перехід відбувається стрибком, це і веде до стрибкоподібної зміни кристалічної структури фулериту, яка проявляється у фазовому переході першого роду ГЦК \rightarrow ПК.

Значений фазовий перехід не є єдиним для фулерита C_{60} в процесі зміни його температури. Ще один перехід спостерігається за температури 90 К. В околі температури 160 К спостерігаються аномалії в затуханні звуку, зміні структурних параметрів і діелектричної проникності кристала, стрибки теплоємності і теплопровідності. Все це свідчить про доволі складну картину взаємних орієнтацій молекул C_{60} , у взаємодії яких і формуються структура та властивості фулериту.

За енергетичною структурою фулерит C_{60} з ГЦК ґраткою є напівпровідником. Такий висновок випливає як з теоретичних розрахунків за методом молекулярних орбіталей, так з досліджень спектрів оптичного поглинання, результати яких добре узгоджуються. Ширина забороненої зони фулериту C_{60} за різними даними лежить у межах $E_g = 1,5 - 1,95$ еВ. Його питомий опір величезний – приблизно 10^{14} Ом·см, що відповідає діелектричному стану твердих тіл.

Великі лінійні розміри молекул фулеренів і ненасичений характер хімічних зв'язків між атомами вуглецю в них забезпечують сприятливі умови для легування фулеритів і створення у такий спосіб кристалічних структур на основі екзофулеридів.

Лінійні розміри молекул фулеренів у десятки разів більші за типові розміри атома. Навіть у щільно упакованій структурі міжмолекулярні просторо-

рові порожнини значних розмірів вільно доступні для малих атомів, іонів чи молекул. Внаслідок ненасиченості хімічних зв'язків між атомами вуглецю у фулеренах останні мають достатню кількість електронних станів для того, щоб прийняти електрони від придатних донорів. Такими донорами, наприклад, можуть бути атоми лужних або лужноземельних елементів – *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Ca*, *Sr* чи *Br*, а також різні органічні й неорганічні молекули – радикали водню, фосфору, галогенів, металів та їхніх оксидів, одинарних і подвійних бензольних кілець та їхніх похідних, NO_2 тощо. Зокрема, виявлення надпровідних властивостей у кристалах екзофулеридів M_3C_{60} з високою (до 33 К) температурою надпровідного переходу було одним із потужних стимулів для розвитку фізико-хімічних досліджень фулеренів. Особливий інтерес викликає можливість створення фулеридів-феромагнетиків, реалізована, наприклад, на металовмісній органічній сполуці $(OsO_4)_2C_{60}$. Значні сподівання покладаються на створення структур фторованих фулеренів, аналогів тefлону, які можуть стати основою мастильних матеріалів з унікальними властивостями.

У кубічній гранецентрованій щільно упакованій структурі, як акцентувалося, існують тетраедричні та октаедричні порожнини. Оскільки окремо взяті щільно упаковані кулями шари формують в ГЦК структурі сім'ю $\{111\}$ площин, то тетраедричні порожнини у межах елементарної ГЦК комірки розміщені під кожним атомом вершини комірки у напрямку відповідної просторової діагоналі куба. Таких позицій в кубі вісім, всі вони розташовані в межах куба, а отже, на одну елементарну ГЦК комірку припадає вісім тетраедричних порожнин, або, відповідно, дві порожнини на кульку.

Октаедричні порожнини в елементарній ГЦК комірці розташовані порізно, хоча у кристалі загалом вони є еквівалентними. Одна порожнина центрована у центрі гранецентрованого куба (дивись елементарний ромбоєдр ГЦК структури на рис. 4.39), дванадцять інших – посередині ребер куба. Оскільки будь-яке ребро елементарної комірки одночасно належить чотирьом коміркам, що дотикаються по ньому, то на одну елементарну ГЦК комірку з цих дванадцяти порожнин припадають три, а разом з центральною, чотири. Оскільки октаедричні порожнини за розмірами більш ніж вдвічі перевищують тетраедричні, в ті й інші може бути введена різна кількість сторонніх атомів чи молекул. Структури, які можуть бути отримані легуванням фулериту C_{60} домішками лужних елементів, показано на рис. 4.42.

У випадку легких елементів *K* і *Rb* як тетраедричні, так октаедричні порожнини ГЦК структури є придатними, щоби прийняти легувальні елементи. Тому з їхнім використанням для фулериту C_{60} вдається отримати кристалічні структури з ГЦК ґраткою на основі бінарних сполук A_nC_{60} зі значенням n від 1 до 3. Для *Cs* тетраедричні порожнини фулериту C_{60} є надто малими, щоби прийняти його іони. Тому у цьому разі вдається отримати тільки Cs_1C_{60} ГЦК структуру. З іншого боку, іони натрію є достатньо малими для того, щоби в октаедричній порожнині їх могло поміститися декілька. Це дає змогу виготовити сполуки Na_nC_{60} ГЦК структури зі значеннями $n = 6$ і 10.

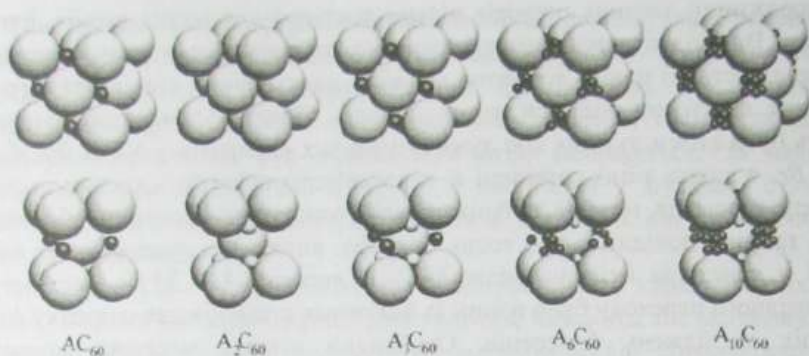


Рис. 4.42. Леговані лужними елементами ГЦК структури A_nC_{60} . Нижній ряд ілюструє ті самі структури, трансформовані з кубічної в тетрагональну ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ґратку

Під час легування фулерит C_{60} може змінювати свою щільно упаковану структуру на структуру типу тетрагональної об'ємноцентрованої чи кубічної об'ємноцентрованої. Такі зміни спостерігаються, наприклад, у разі використання як легувальних домішок все тих самих лужних елементів K , Rb і Sr за умови, що їх вдасться ввести у кількості, яка переважає три атоми легувального елемента на молекулу фулерена. Приклад таких структур показано на рис. 4.43.

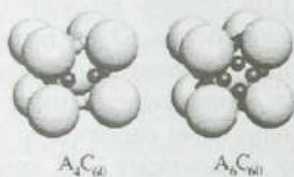


Рис. 4.43. Леговані лужними елементами об'ємноцентровані структури A_4C_{60} (тетрагональна) і A_6C_{60} (кубічна). Такі структури отримують за умови, що $A = K, Rb, Sr$

На відміну від чистого фулериту C_{60} , у легованих матеріалах практично вільне обертання молекул C_{60} часто пригнічується легувальними елементами. Це пов'язано з тим, що здебільшого тільки певна (правильна) орієнтація граней молекул фулеренів одна відносно одної може забезпечити достатньо місця для розташування у легованій кристалічній структурі всіх елементів.

Щодо легування заміщенням атома вуглецю в каркасі молекули фулерена іншим хімічним елементом з утворенням гетерофулерена варто зазначити таке. Заміщення, як правило, буде супроводжуватися появою зайвого електрона або його нестачею у вуглецевому каркасі, локальною зміною симетрії, зниженням симетрії молекули загалом і розщепленням вироджених електронних орбіталей.

15.7. ОДЕРЖАННЯ ФУЛЕРЕНІВ ТА ЇХНІХ ПОХІДНИХ

Для одержання фулеренів у кількостях, достатніх для створення на їхній основі конденсованих структур та вивчення властивостей цього класу матеріалів, необхідно розв'язати чотири принципові технологічні задачі:

1. Забезпечити такі умови створення і конденсації пари вуглецю, за яких у продуктах конденсації утворювались би каркасні структури багатоатомних вуглецевих молекул.

2. Забезпечити можливість ефективної взаємодії між вуглецевими молекулами для збагачення продуктів конденсації пари вуглецю стабільними фулеренами, передовсім – найстабільнішим фулереном C_{60} .

3. Забезпечити ефективне виділення фулеренів з продуктів конденсації вуглецевої пари.

4. Забезпечити сепарування виділених фулеренів C_n на фракції з різними значеннями масового числа n .

Ми вже розглянули на початку цього розділу витончений спосіб розв'язання перерахованих задач, який був розроблений і реалізований Р. Сморлі й передбачав лазерне випаровування графіту в потоці гелію, зміни умов кластеризації продуктів випаровування, які давали змогу керувати відносним виходом “магічних” кластерів, сепарування кластерів за масами за допомогою мас-спектрометра. Це зразок блискучої технології одержання фулеренів, спроможної забезпечити переконливий і неспростовний науковий результат. Але з практичного погляду ця технологія має одну дуже істотну ваду – вона є непродуктивною в тому розумінні, що не може забезпечити створення фулеренів у такій кількості, яка є необхідною для їхніх всебічних досліджень та можливого практичного застосування.

Технологічний прорив, який справді дав змогу говорити про створення технології одержання фулеренів, забезпечило відкриття двох важливих ефектів:

- розчинення фулеренів в органічних розчинниках;
- можливості екстракції фулеренів з розчину.

Розглянемо послідовно увесь технологічний ланцюжок виготовлення фулеренів. Першим його етапом є приготування фулереновмісного конденсату. Такий конденсат створюють або за допомогою лазерного чи електродугового випаровування графіту в атмосфері інертного газу, або спалюванням вуглеводнів з виникненням продуктів неповного згорання.

Вперше отримати фулерени у макроскопічних кількостях дав змогу електродуговий метод їхнього синтезу.

Як відомо, при розведенні двох вугільних електродів, які початково дотикаються між собою і які під'єднані до джерела електричного струму, між ними виникає яскраве свічення – електрична дуга. Загалом сила струму в дузі

може сягати величезних значень – тисяч і десятків тисяч ампер за напруги в декілька десятків вольт. Основними процесами, які супроводжують дуговий розряд, є термоелектронна емісія з розжареної поверхні катода і термічна іонізація молекул, зумовлена високою температурою газу. Майже увесь міжелектродний простір заповнюється високотемпературною плазмою. Вона є провідником, по якому електрони, які випромінює катод, досягають анода. Бомбардування катода позитивно зарядженими іонами та анода потужним потоком електронів спричиняє їхнє розігрівання, причому анод розігрівається значно сильніше. Це веде до його інтенсивного випаровування і на поверхні анода утворюється заглиблення – кратер. Цей кратер є місцем найяскравішого свічення електричної дуги.

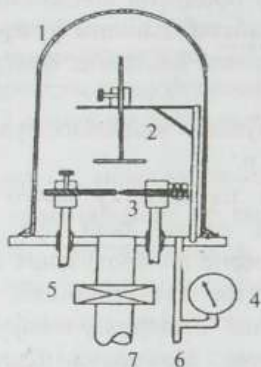


Рис. 4.44. Схема установки для синтезу фулеренів електродуговим методом:
 1 – вакуумний ковпак; 2 – пастка часток; 3 – графітові стержні; 4 – манометр;
 5 – електроди; 6 – ввід газу; 7 – з'єднання з вакуумним насосом

Використовуючи ефект електричної дуги, В. Крачмер (W. Kratschmer) розробив установку для синтезу фулеренів у макроскопічних кількостях. Її схема показана на рис. 4.44.

Основним вузлом наведеної установки є вакуумний ковпак на плоскій плиті. Під ковпаком розміщуються два графітові стержні, електричний контакт з якими забезпечують пропущені крізь плиту мідні електроди. Кінець одного з графітових стержнів загострений, іншого – плоский. У разі пропускання змінного електричного струму між графітовими стержнями виникає електрична дуга, температура в якій становить 2500–3000 °С. У полум'ї дуги під час згорання загостреного графітового електрода виникає вуглецева сажа, яку осаджують на холодні частини ковпака та на спеціальні охолоджувані пастки. Щоб забезпечити наявність у цій сажі фулеренів, у камері для спалювання графіту попередньо створюють глибокий вакуум, щоб максимально очистити її від неконтрольованих газів, а потім заповнюють інертним газом, як правило – гелієм. Отже, горіння дуги і утворення фулеренів відбувається в атмосфері гелію.

У різних модифікаціях електродугових установок для одержання фулеренів залежно від форми графітових електродів, їхнього діаметра й інших конструктивних особливостей електрична дуга горить за напруг у декілька (від п'яти до двадцяти) вольт і струмах у межах приблизно від 100 до 200 А. Швидкість згорання графітового стержня може сягати 10 г/год. Типовий вихід фулеренів – у межах від одного до десяти процентів від загальної маси продуктів згорання графіту, що містять переважно аморфний і графітізований вуглець. У найпродуктивніших модифікаціях установок цей вихід сягає 25 %.

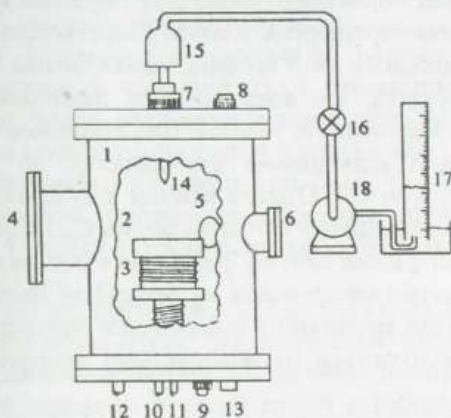


Рис. 4.45. Камера для синтезу фулеренів методом спалювання вуглеводнів:

1 – камера низького тиску; 2 – мідна пластина; 3 – водяне охолодження; 4–6 – вікна для спостереження; 7–9 – джерела горючої суміші; 10 – трубопровід гасіння полум'я, 11 – трубопровід живлення серцевини полум'я; 12, 13 – відсмоктувальні трубопроводи; 14 – пристрій для відбору проб; 15 – фільтр; 16 – вентиль; 17 – пристрій для вимірювання витрати газу; 18 – вакуумний насос

Вигляд камери для синтезу фулеренів методом спалювання вуглеводнів показано на рис. 4.45.

За використання цього методу, як вважається, основними умовами, які необхідно забезпечити для досягнення задовільного кінцевого результату, є тиск вуглеводневого газу в камері для його спалювання, співвідношення між вуглецем і киснем у горючій суміші, ступінь розведення горючої суміші гелієм. Придатними для спалювання є різні вуглеводні, як-от бензол, етилен, ацетилен тощо. Дотепер у такий спосіб вдалося досягти виходу фулеренів у продуктах згорання вуглеводнів близько 8 %.

Вуглецевий конденсат, який вдається отримати на першому етапі виготовлення фулеренів і який утворюється чи внаслідок випаровування графіту, чи в результаті згорання вуглеводнів, містить фулерени C_n різного складу. Поряд з фулереном C_{60} , який є базовою структурою цього класу речовин і становить основну цінність, та фулереном C_{70} , що теж є достатньо стабільним, він містить

і велику кількість як легших, так і важчих утворень C_n з парною кількістю атомів вуглецю. Наявність останніх дає змогу збільшити вихід C_{60} та C_{70} . Щоб добитися цього, потрібно створити такі технологічні умови впливу на фулереновмісну сажу, за яких значна частина різних фулеренів, що наявні в ній, перетвориться на бажаний фулерен. Ефективним засобом для цього є розчинення одержаного вугільного конденсату в неполярному розчиннику і витримання цього розчину протягом кількох годин за достатньо високої, приблизно $600\text{ }^\circ\text{C}$, температури. Як показують експериментальні дослідження, за таких обставин створюються сприятливі умови для взаємодії наявних у конденсаті фулеренів і їхніх взаємоперетворень. Кінетика перетворень молекул C_n в умовах нагрітого розчину детально не з'ясована, однак можна з високим ступенем вірогідності стверджувати, що вона охоплює ланцюжок послідовних актів розриву і формування вуглецевих зв'язків. Цей ланцюжок обривається на стадії утворення кластерів з підвищеною стабільністю, до яких, передовсім, і належать фулерени C_{60} та C_{70} . Отже, з плином часу практично весь вугільний конденсат у розчині переходить у стабільні форми C_{60} і C_{70} .

Завершальними фазами синтезу фулеренів є їхнє виділення (екстракція) з вуглецевого конденсату і сепарування на фракції за масовими числами. Найефективніші із методик екстракції і сепарування фулеренів та їхнього додаткового очищення ґрунтуються на використанні ароматичних розчинників і сорбентів.

Для екстракції фулереновмісна сажа спочатку обробляється за допомогою неполярного розчинника – бензолу, толуолу тощо. Завдяки високій розчинності фулерени відділяються від нерозчинних фракцій, які випадають в осад і вміст яких у продуктах термічного розкладу графіту чи згорання вуглеводнів сягає 80–90 відсотків, а то і більше. Після цього отриманий розчин піддають термічному випаровуванню. Продукт випаровування – чорний полікристалічний порошок, що є сумішшю фулеренів різного складу. Такий екстракт фулеренів на 80–90 % складається з молекул C_{60} і на 10–15 % – з молекул C_{70} . Крім того, на рівні часток процента він містить невелику кількість вищих фулеренів, виділення яких з екстракту є доволі складним технічним завданням.

Екстраговані фулерени C_n необхідно розділити на фракції, що характеризуються певними значеннями масового числа n . Сепарація фулеренів, що входять до складу випарованого екстракту, за їхніми масовими числами ґрунтується на принципах рідинної хроматографії.

Хроматографія – це один із методів розділення, аналізу і фізико-хімічних досліджень речовини. Він ґрунтується на відмінностях у швидкостях руху різних компонентів системи, які переміщуються в потоці рухомої фази, що називається елюентом, вздовж шару нерухомої фази і розподіленні внаслідок цього досліджуваних компонентів між обома фазами. Зазвичай нерухомою фазою є сорбент з розвиненою поверхнею, а рухомою – потік газу, пари чи рідини, що фільтрується через шар сорбенту.

У фулеренів їхній екстракт, розчинений в одному з розчинників, пропускають через сорбент – оксид алюмінію Al_2O_3 , активоване вугілля чи будь-який інший матеріал з належними сорбційними характеристиками. Фулерени сорбуються цим матеріалом, а потім вимиваються з нього чистим розчинником. Ефективність екстракції визначається зв'язкою сорбент – фулерен – розчинник і зазвичай за використання певного сорбенту і розчинника істотно залежить від типу фулерена. Останнє є особливо важливим, оскільки, послідовно пропускаючи через сорбент із сорбованими в ньому фулеренами різні розчинники, можна по чергово екстрагувати із сорбенту фулерени різного сорту і в такий спосіб легко відділити їх один від іншого.

Для екстракції фулерена C_{60} ефективним розчинником є, наприклад, суміш гексану з толуолом у пропорції 95 : 5. Збільшення частки толуолу в розчині до 50 % дає змогу ефективно екстрагувати фулерени C_{70} . У разі подальшого зростання концентрації толуолу в розчиннику і його дії на екстракт, з якого сепаровано найстабільніші фулерени C_{60} і C_{70} , можна виділити нові фракції, збагачені вищими фулеренами. Повторне хроматографування цих фракцій на поверхні з оксиду алюмінію дає змогу отримувати достатньо чисті фулерени C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} .

Вагова частка вищих фулеренів C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} у вихідних вуглецевих конденсатах, які використовуються для одержання фулеренів C_{60} і C_{70} , не перевищує 3 – 4 %. Рідинна хроматографія дає змогу вимити з цього конденсату фулерени C_{60} і C_{70} й отримати в такий спосіб екстракт, який містить вищі фулерени різного складу в міліграмових кількостях.

Технологія екстракції фулеренів за допомогою рідинної хроматографії дає змогу переробляти графіт у C_{60} з продуктивністю приблизно 1 г/год, що доволі добре забезпечує потреби досліджень. Продуктивність синтезу C_{70} є приблизно на порядок нижчою, однак і цього достатньо для дослідження не тільки тонких плівок, але і полікристалів, виготовлених з молекул цього сорту. Проблема отримання вищих фулеренів у макроскопічних кількостях, достатніх для одержання з них конденсованих структур і всебічного дослідження їхніх властивостей поки що далека від вирішення. Продуктивність кращих хроматографічних установок не перевищує декількох міліграмів на годину, що явно недостатньо для потреб досліджень. Вартість вищих фулеренів (C_{76} , C_{84}) на світовому ринку становить тисячі доларів за грам, що робить їх важкодоступними для наукових лабораторій. Тому пошук нових, дешевших методів отримання вищих фулеренів залишається надзвичайно актуальним завданням.

Іншим способом виділення фулеренів і розділення їх на індивідуальні фракції з продуктів синтезу є сублимація у вакуумі за достатньо високих температур (типово температури близько 450–600 °C). Але порівняно з екстракцією за допомогою органічних розчинників і рідинної хроматографії цей спосіб є набагато менш продуктивним.

Щодо ендоедральних молекул фулеренів, то їх отримують двома принципово різними способами. В одному з них впровадження ендоедрального

атома всередину молекул фулерена відбувається одночасно з формуванням самих молекул, за іншого підходу на першому етапі одержують чисті фулери, а ендоедральні атоми впроваджують всередину вже сформованих вуглецевих фулеренових каркасів на наступному етапі.

Для синтезу ендофулеренів першим методом можна успішно застосувати установки, які використовуються для синтезу звичайних фулеренів. Пари металів у зону синтезу фулеренів найпростіше ввести, використовуючи мішені для випаровування, виготовлені з графіту з добавками невеликої кількості необхідних металів або їхніх сполук. Електродуговий метод випаровування графітометалевих композицій забезпечує вищі показники виходу ендофулеренів, ніж лазерний метод розпорошування – до декількох (1–3) процентів від маси сажі. Ендофулери екстрагують із сажі за допомогою толуолу або піридину. За даними мас-спектрального аналізу екстракти, які отримують, є сумішшю звичайних, порожнинних фулеренів та ендофулеренів, причому технологічно частку останніх можна підняти до доволі високого рівня – близько 75 %.

Для відокремлення металоендофулеренів від звичайних фулеренів можна використати розчинення екстрагованої на першому етапі суміші в полярному розчиннику, наприклад, диметилформаміді, аніліні тощо. Відповідно до відомого емпіричного правила хімії, згідно з яким “подібне розчиняється в подібному”, полярні розчинники з усіх фулеренів вибірково розчиняють ендофулери, молекули яких володіють дипольним моментом. Але всі з розроблених дотепер методів екстракції металоендофулеренів малоефективні для одержання їхніх високочистих фракцій у значних кількостях.

Ще один метод упровадження ендоедральних атомів у сформований вуглецевий каркас фулерена полягає в іонній імплантації – бомбардуванні порожніх фулеренів іонами необхідного елемента. Цей метод використовують для отримання ендоедральних сполук фулеренів з атомами підвищеної хімічної активності.

Синтез ендоедральних фулеренів впровадженням атома чи молекули всередину вуглецевого каркаса вже готових молекул фулерена можна здійснити тривалим нагріванням за високої (близько 600–1000 °C) температури в присутності газу за підвищеного тиску (10–1000 МПа). Цей метод використовують для синтезу і досліджень ендоедральних фулеренів, що містять атоми інертних газів *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *Xe* і молекул *CO* та *CN*. Вміст ендоедральних молекул у продуктах синтезу зазвичай не переважає десятої частки відсотка.

Сублимація у вакуумі або атмосфері інертного газу може привести до формування доволі немалих за розмірами – від декількох міліметрів до

сантиметра – кристалів C_{60} високого ступеня чистоти і досконалості. Зовнішній вигляд одного з таких кристалів і модель просторової структури кристала C_{60} показано на рис. 4.46.

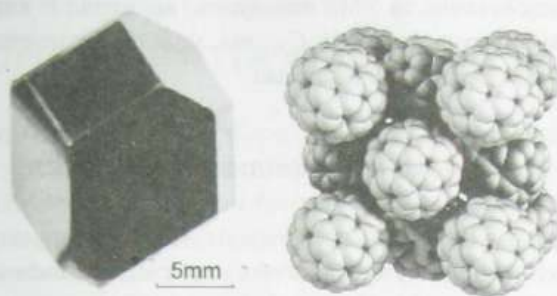


Рис. 4.46. Кристал чистого фулерена C_{60} (ліворуч) і ілюстрація просторової структури кристалічного фулерена (праворуч).
(Згідно з Forro L., Mihaly L. *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 649)

Насичення розчину приводить до виникнення агрегатів фулеренів. Їхній середній розмір збільшується в міру зростання концентрації розчину. Цей процес може закінчитися виникненням мікрокристаліків на основі фулеренів – фулеритів. Характерний вигляд і розміри таких фулеритів показано на рис. 4.47.

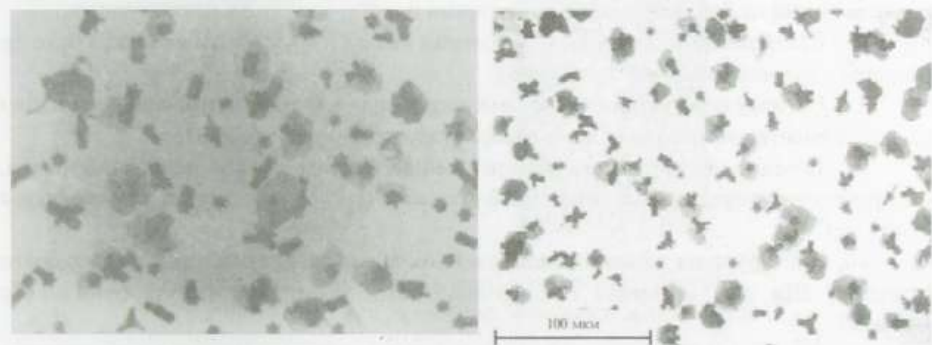


Рис. 4.47. Фотографія фулеритів C_{60} .
(Згідно з Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. *Nature*, **347** (1990) 354)

Фулерити у вигляді тонких кристалічних плівок отримують зазвичай нанесенням фулеренів на підкладки. Це є ще одним кроком до одержання нової стабільної форми вуглецю. Дослідження показали, що утворення на підкладках, сформовані з кластерів C_{60} , мають на порівняно невеликих ділянках правильну

кристалічну структуру. Під час осадження на золоту фольгу, наприклад, відстань між сусідніми кластерами, які утворюють правильну структуру, становить $1,10 \pm 0,05$ нм. Мас-спектральний аналіз, аналіз на основі даних комбінаційного розсіювання та ЯМР показують, що поряд із кластерами C_{60} на підкладці є й певна частка кластерів C_{70} , які, мабуть, і є причиною порушень правильної структури на великих відстанях.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення фулерена та його ізомерів. Наведіть відомі експериментальні докази, що стабільні фулерени містять тільки парну кількість атомів вуглецю.
2. Що являє собою найстабільніший фулерен C_{60} і чому власне саме він є найстабільнішим серед усіх можливих каркасних структур з атомів вуглецю?
3. Наведіть логічні та експериментальні докази того, що у найсиметричнішому фулерені C_{60} всі атоми вуглецю займають еквівалентні позиції на поверхні молекули.
4. Обґрунтуйте можливу схему формування найстабільнішого фулерена C_{60} з фрагментів структури графіту.
5. Користуючись діаграмами Шлегеля, доведіть, що з дванадцяти п'ятикутників можна побудувати замкнуту поверхню. Покажіть, що просторове розташування будь-яких двох протилежних на такій поверхні п'ятикутників є взаємно оберненим.
6. Побудуйте діаграму Шлегеля одного з найменших фулеренів C_{24} . Знайдіть значення кута, на який повернуті один відносно одного шестикутники такого фулерена, що розташовані на його поверхні один навпроти іншого, у площині шестикутника.
7. Що називають "магічними" масовими числами фулеренів і як можна було би пояснити існування таких магічних чисел?
8. На чому ґрунтуються експериментальні підходи до ідентифікації фулеренів і які експериментальні методи та чому використовуються з цією метою?
9. Доведіть, що структура найстабільнішого фулерена C_{70} менш симетрична, ніж структура фулерена C_{60} , а структура фулерена C_{76} менш симетрична, ніж структура фулерена C_{70} .
10. Які структури з іншими атомами і хімічними сполуками можуть утворювати фулерени? Що таке фулериди і які різновидності фулеридів можуть принципово існувати?
11. Що таке фулерити, які фулерени і чому найпридатніші для виготовлення фулеритів, на чому ґрунтується можливість легування фулеритів?
12. Охарактеризуйте основні технологічні проблеми отримання фулеренів і основні підходи, які сьогодні використовуються для вирішення цих проблем.
13. Які фізико-хімічні процеси лежать в основі технології масового виготовлення фулеренів?
14. На чому ґрунтується можливість і як здійснюється екстракція фулеренів з вуглецевого конденсату і їхнє сепарування на фракції за масовими числами?

16.1. ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Різноманітність стабільних форм вуглецю, що утворюються в умовах високотемпературних нерівноважних процесів, доповнюють вуглецеві нанотрубки – свослідні квазіодновимірні багатоатомні вуглецеві циліндричні молекули з відкритими чи закритими кінцями, діаметр яких коливається в межах від частки до декількох нанометрів, а довжина є на декілька порядків більшою за діаметр і може сягати від десятків-сотень нанометрів до десятків мікрометрів.

Існують два основні типи вуглецевих нанотрубок – одношарові або одностінні, циліндрична стінка яких формується одинарною сіткою атомів вуглецю, з'єднаних за типом графітового шару, та багатшарові або багатштинні, сформовані кількома одностінними нанотрубками, “вставленими” одна в одну або навитими на спільну вісь. Модельний вигляд таких структур показано на рис. 4.48.

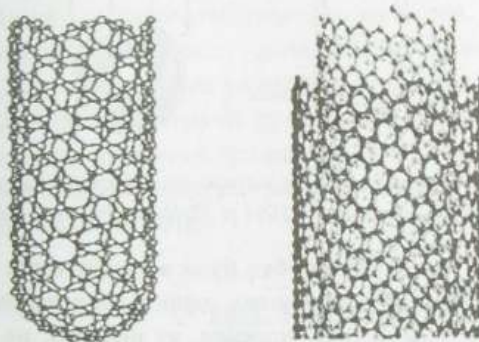


Рис. 4.48. Модельний вигляд одностінної (ліворуч) та багатштинної (праворуч) вуглецевих нанотрубок

Історія відкриття вуглецевих нанотрубок тісно пов'язана з історією відкриття і дослідження фулеренів. У 1991 р., незабаром після створення технології отримання фулеренів, С. Іджіма (Sumio Iijima), вивчаючи продукти термічного розпорошення графітового анода в електричній дузі, виявив, що в таких продуктах поряд з молекулами фулеренів утворюються також і протяжні структури. Вони мали вигляд трубок, зовнішній діаметр яких коливався в межах від 4 до 30 нм, а довжина могла сягати 1 мкм. Ці трубки склалися з двох або більше безшовних графітових циліндрів, концентрично вставлених один в

одний (рис. 4.49). Діаметр найменшого із внутрішніх циліндрів міг зменшуватися до 2,2 нм. Закінчувалися циліндри головками напівсферичного типу, структура яких формувалася не тільки шестикутниками, але й п'ятикутниками і нагадувала половину молекули фулерена. Ці циліндричні утворення отримали назву багатостінних вуглецевих нанотрубок, як данина тому, що шкала їхніх діаметрів відповідала нанометровому діапазону.

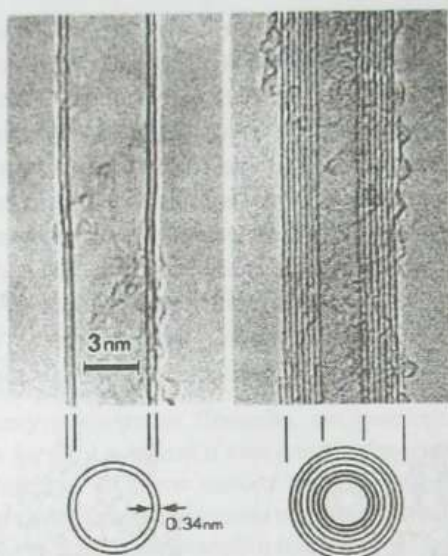


Рис. 4.49. Багатостінні (двостінна ліворуч та семистінна праворуч) вуглецеві нанотрубки, відкриті С. Іджімою у 1991 р. (Згідно з Iijima S. *Nature* 354 (1991) 56)

Одностінні вуглецеві нанотрубки були відкриті через два роки, у 1993 р. Діапазон діаметрів перших із відкритих одностінних нанотрубок коливався в межах від 0,4 до 2–3 нм, а їхня довжина, як правило, не переважала мікрометра. Одностінні вуглецеві нанотрубки зазвичай росли разом, великими кількостями, формуючи трубчаті жмути. Такі жмути, своєю чергою, могли утворювати упорядковані структури, що нагадували гексагональну кристалічну ґратку.

З самого початку було зрозуміло, що особливості будови нанотрубки об'єднують характеристичні структурні елементи графіту і фулерена. Основу нанотрубки становлять окремі фрагменти графіту, що несуть у собі певний набір шестикутників. Для з'єднання шестикутних фрагментів у об'ємну замкнуту структуру необхідна наявність деякої кількості п'ятикутників, які є відповідальними за поворот шестикутної сітки у просторі. Здійснюючи цей поворот, вони формують закритий наконечник, перетворюючи графітову сітку з плоскої на об'ємну. Наявність п'ятикутників на кінцях вуглецевих нанотрубок,

з одного боку, необхідна для формування цієї нової стабільної форми вуглецю. З іншого боку, вона дає змогу розглядати нанотрубки як граничний випадок молекул фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно переважає їхній діаметр.

На відміну від фулеренів, які в технології електродугового розпорошування графіту осідали разом з вуглевмісною сажею на стінках газорозрядної камери, нанотрубки росли переважно на поверхні катода, повернутій до міжелектродного проміжку. У перших експериментах вміст нанотрубок у вуглецевому осаді, що покривав поверхню катода, не переважав кількох процентів. У результаті удосконалення технології вихід вуглецевих нанотрубок поступово вдалося підняти до десятків процентів. Переважна більшість нанотрубок, які отримано під час перших експериментів, мала вигляд багатошарових структур, які відрізнялися як кількістю шарів, так і формою наконечника й іншими структурними характеристиками. Зрозуміло, що це створювало багато проблем у питаннях вивчення властивостей нанотрубок як нового класу фізичних об'єктів, оскільки фактично кожен раз це були властивості конкретного досліджуваного зразка, а не нанотрубок як таких.

Початок дослідженням нанотрубок як фізичних об'єктів із заданими характеристиками було покладено розвитком методів керування параметрами нанотрубок за допомогою їхнього часткового окиснення, що ґрунтувалися на відмінностях у хімічній активності циліндричної стінки нанотрубки і її куполоподібної головки. Подальший розвиток технології отримання вуглецевих нанотрубок із заданими параметрами був пов'язаний з використанням катализаторів. Це дало змогу одержати зразки, що склалися переважно з одношарових нанотрубок, і привело врешті-решт до створення матеріалу, в якому одношарові нанотрубки домінують.

16.2. ПРОСТОРОВА СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Уявімо собі, що ми маємо шар графіту моноатомної товщини. Його кристалічна структура буде такою, як зображена на рис. 4.50.

Виберемо на цьому нескінченному плоскому графітовому листі довільну початкову точку O . На практиці її зручно сумістити або з центром довільного шестикутника, як це зроблено на рис. 4.50, або з будь-якою його вершиною, як це зроблено на наступному рисунку. Позначимо через a_1 і a_2 вектори елементарних трансляцій графіту. Знов-таки, як притаманно гексагональній двовимірній ґратці, вони можуть бути вибрані двояко – або під кутом 60° (елементарна комірка – 60° ромб), або під кутом 120° (елементарна комірка –

120° ромб) один до одного. За будь-якого вибору векторів елементарних трансляцій положення кожного шестикутника в шарі визначатиметься парою цілих чисел n і m , перше із яких показує кількість елементарних трансляцій вздовж напрямку вектора a_1 , друге – кількість таких трансляцій вздовж напрямку вектора a_2 починаючи з точки O . Приклади таких координат графітових шестикутників для кожної із двох можливих систем відліку наведено у круглих дужках на рис. 4.50.

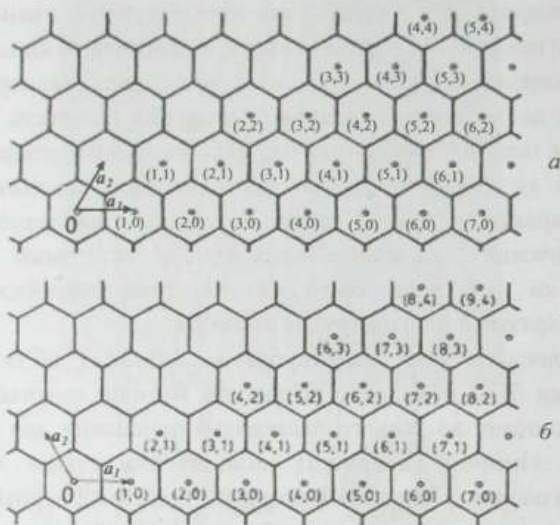


Рис. 4.50. Моноатомний шар графіту. Вектори a_1 і a_2 – одиничні вектори елементарних трансляцій двовимірної ґратки. Цифри у круглих дужках – координати центрів шестикутників ґратки у вибраних системах відліку, коли елементарна комірка: а – 60° ромб; б – 120° ромб

Якщо тепер цей графітовий шар завтовшки в один атом згорнути в циліндр без перекриттів і проміжків, то й отримаємо структуру, яку називають одноштинною вуглецевою нанотрубкою. За допомогою ж індексів шестикутників, вказаних у круглих дужках на рис. 4.50, можна характеризувати кожну таку нанотрубку залежно від того, який із шестикутників шару при згортанні збігається з початковим.

Щоб уявити просторове розташування атомів у нанотрубці, відкладемо на шарі графіту деякий вектор C , який визначимо так – $C = (na_1 + ma_2)$, де a_1 і a_2 , як зазначалося, вектори елементарних трансляцій графіту, а n і m – додатні цілі числа. Модулі базисних векторів графіту a_1 і a_2 рівні між собою, довжина кожного із них становить $\sqrt{3}d_0$, де $d_0 = 0,142$ нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю у графітовому шарі. Через точки початку і кінця вектора C

перпендикулярно до нього в площині графітового шару проведемо дві прямі – L і L_1 , після чого вздовж проведених ліній викроїмо з шару нескінченно довгу стрічку. Згорнемо стрічку в циліндр так, щоб прямі L і L_1 сумістилися. У результаті ми отримаємо нескінченно довгу вуглецеву нанотрубку, показану на рис. 4.51, яка не утворює швів під час згортання, й яку прийнято позначати індексами (n, m) – нанотрубку киральності (n, m) .

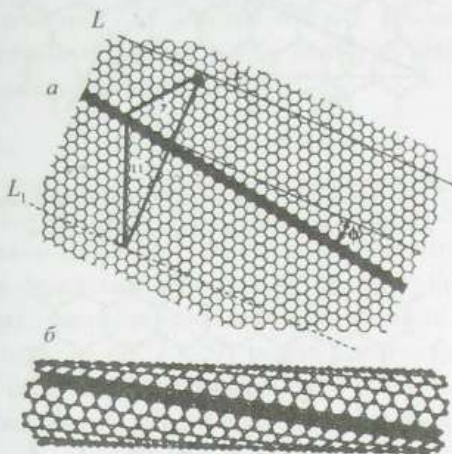


Рис. 4.51. Побудова моделі нанотрубки: а – графітовий шар і обмежена лініями L і L_1 смужка цього шару (11, 7); б – нанотрубка (11, 7)

Звернемо увагу на те, що залежно від того, яку пару векторів елементарних трансляцій a_1 і a_2 ґратки графіту ми виберемо за базу – вектори 60° -градусного, як на рис. 4.51, чи 120° -градусного ромба – одній і тій самій одностінній вуглецевій нанотрубці буде відповідати різна пара індексів киральності. Тому, вказуючи індекси киральності нанотрубки, необхідно зазначати систему відліку цих індексів. Щоби уникнути плутанини, будемо у системі відліку елементарної комірки 60° ромба позначати індекси киральності через (n, m) , а у системі відліку 120° ромба – через (n', m') .

Як бачимо з рис. 4.51, загалом графітові ланцюжки шестикутників, які мають спільні сторони, закручуються вздовж осі нанотрубки, тобто їхнє просторове розташування має характерний спіралеподібний, або, як ще називають, киральний вигляд. Крок спіралі залежить від індексів киральності n і m .

Крім індексів киральності (n, m) , що вказують на координати шестикутника, який в результаті згортання графітової площини повинен суміститися з шестикутником, розташованим у початку координат, цю саму нанотрубку можна задати за допомогою довжини кола основи циліндра C чи його діаметра D і так званого кута киральності.

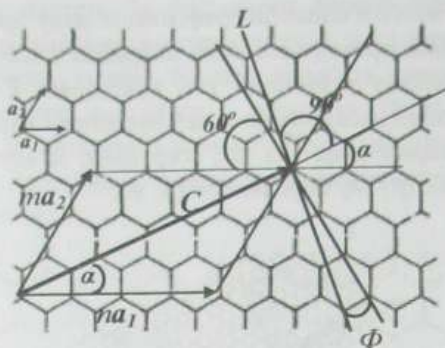


Рис. 4.52. Ілюстрація до визначення кутів киральності Φ і α одностійної вуглецевої нанотрубки

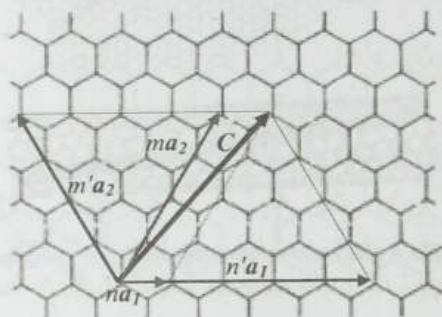


Рис. 4.53. Ілюстрація до зв'язку індексів киральності одностійної вуглецевої нанотрубки (n, m) чи (n', m') з довжиною кола її основи C

У визначенні кута киральності немає однозначності. В одних випадках кутом киральності називають найменший кут Φ , що визначає орієнтацію графітового ланцюжка, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону, відносно осі нанотрубки (як бачимо з рис. 4.51, графітовий ланцюжок відносно осі нанотрубки на найменший кут повернутий завжди у бік довшого з векторів na_1 чи ma_2). В інших випадках кутом киральності називають кут α між вектором $C = (na_1 + ma_2)$ і базисним вектором a_1 . Між кутами Φ і α існує простий зв'язок, який добре видно з рис. 4.52:

$$\Phi = 30^\circ - \alpha. \quad (16.1)$$

Зв'язок між індексами киральності (n, m) одностійної нанотрубки та її діаметром D чи довжиною кола основи C легко знайти, оскільки довжина вектора C фактично є діагоналлю паралелограма зі сторонами завдовжки $\sqrt{3}d_0 n$

і $\sqrt{3}d_0 m$, якщо паралелограм побудований на векторах елементарних трансляцій 60° ромба, або діагоналлю паралелограма зі сторонами завдовжки $\sqrt{3}d_0 n'$ і $\sqrt{3}d_0 m'$, якщо паралелограм побудований на векторах елементарних трансляцій 120° ромба (рис. 4.53).

Кут між сторонами такого паралелограма не залежить від значень індексів киральності, а визначається кутом елементарної комірки графіту, на якій побудовано паралелограм. Якщо цей кут ми виберемо таким, що дорівнює 60° , для C отримаємо таке співвідношення:

$$C = \sqrt{3}d_0(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}. \quad (16.2)$$

Звичайно так само легко одержати співвідношення між C й індексами киральності для випадку, коли за основу побудови береться 120° ромб. Але для практичних застосувань вигідніше займатися не простим розрахунком, а мати співвідношення між індексами киральності однієї і тієї самої нанотрубки, записаними у різних системах елементарних комірок. Як добре видно з рис. 4.53, коли вектори a_1 60° і 120° ромба елементарної комірки графіту збігаються, то між індексами киральності (n, m) і (n', m') однієї і тієї самої одноствінної вуглецевої нанотрубки справедливим є таке співвідношення:

$$\left. \begin{aligned} n &= n' - m' \\ m &= m' \end{aligned} \right\}. \quad (16.3)$$

Підставивши (16.3) в (16.2), отримуємо

$$C = \sqrt{3}d_0(n^2 + m^2 - n'm')^{1/2}. \quad (16.4)$$

Існує також однозначний зв'язок між індексами киральності (n, m) і кутом киральності Φ нанотрубки. Перш ніж знайти його аналітичний вираз, проаналізуємо, в яких межах у принципі може змінюватися кут киральності нанотрубки.

Якщо за довільного значення індексу n індекс m дорівнюватиме нулю, то вектор C збігатиметься з вектором na_1 . Тоді напрям прямих L і L_1 буде паралельним до напрямку прямої, яка проходить через протилежні вершини шестикутника і створює з напрямками орієнтації графітових ланцюжків, у яких сусідні шестикутники мають спільну сторону, кути $\pm 30^\circ$. Знаки "+" і "-" означають, що у такому разі є два графітові ланцюжки, які створюють з віссю нанотрубки однакові за величиною кути, але повернуті відносно неї у протилежні напрямки – за і проти годинникової стрілки. Отже, нанотрубки $(n, 0)$ можна характеризувати кутами киральності Φ , які дорівнюють $\pm 30^\circ$.

Якщо за фіксованого значення n індекс киральності m почне поступово збільшуватися, вісь нанотрубки повертатиметься у бік вектора na_1 і її кут з напрямком графітового ланцюжка почне зменшуватися. Коли n і m зрівняються,

напрям осі нанотрубки збігатиметься з напрямком графітового ланцюжка і кут киральності Φ дорівнюватиме нулеві. Така нанотрубка матиме неспіральный вигляд – графітові ланцюжки не будуть закручуватися вздовж осі трубки. У разі подальшого збільшення m вісь нанотрубки і вибраний графітовий ланцюжок змінять взаємне розташування (іншими словами – знак кута киральності), а величина кута киральності почне збільшуватися. Якщо ми нескінченно збільшуватимемо m , спрямовуючи його до нескінченності, то в граничному випадку отримаємо картину, яка практично буде еквівалентною ситуації з $n = 0$ за скінченного значення m . Тепер вектор C уже збігатиметься з вектором ma_2 , а отже, кут киральності набуде вихідного значення й у прийнятій системі відліку дорівнюватиме $\mp 30^\circ$. Отже, доходимо висновку, що всі можливі значення кута киральності Φ вуглецевих нанотрубок з урахуванням взаємного розташування осі нанотрубки і графітового ланцюжка лежать у діапазоні від -30 до $+30^\circ$.

Щоб знайти аналітичний зв'язок між індексами киральності (n, m) і кутом киральності Φ вуглецевої нанотрубки, зауважимо, що якщо вважати кут Φ додатним за умови $n > m$ і від'ємним за зворотної нерівності $n < m$, то згідно з рис. 4.51 справедлива рівність

$$\sqrt{3}d_0 n \cos(60 + \Phi) = \sqrt{3}d_0 m \cos(60 - \Phi). \quad (16.5)$$

З останнього співвідношення отримуємо

$$\Phi = \arctg\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{n-m}{n+m}\right). \quad (16.6)$$

Як бачимо зі співвідношення (16.6), граничні значення кута киральності Φ вуглецевої нанотрубки справді дорівнюють $+30^\circ$ за індексів киральності $(n, 0)$ і -30° за індексів киральності $(0, m)$. Граничному значенню кута киральності $\Phi = 30^\circ$ відповідає нанотрубка так званої zigzag-конфігурації, яка показана на рис. 4.54, а.

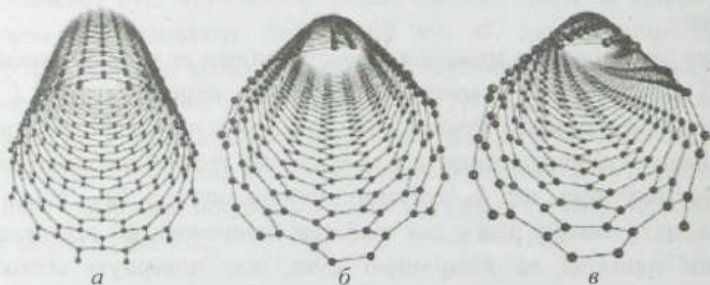


Рис. 4.54. Ілюстрація вуглецевих нанотрубок різної киральності: а – некиральна нанотрубка $(12, 0)$ з кутом киральності $\Phi = 30^\circ$ (zigzag-конфігурація); б – некиральна нанотрубка $(6, 6)$ з кутом киральності $\Phi = 0^\circ$ (armchair-конфігурація); в – киральна нанотрубка $(6, 4)$

За умови рівності індексів киральності $n = m$ кут киральності $\Phi = 0^\circ$. Така вуглецева нанотрубка одержала назву нанотрубки armchair-конфігурації. Її модель показана на рис. 4.54, б.

Zigzag- і armchair-конфігурації – некиральні нанотрубки. Визначальною особливістю їхньої структури є те, що вони володіють дзеркальною симетрією, тобто можуть бути сумішені самі з собою за допомогою дзеркального відбиття у площині, яка проходить вздовж трубки і містить у собі її вісь. Усі інші нанотрубки з $n \neq m$ є киральними структурами (один із прикладів – рис. 4.54, в). На загал, їх можна розділити на два різновиди – структури, які володіють правою і лівою спіральністю, тобто закручуються за і проти годинникової стрілки відносно осі нанотрубки.

Якщо скористатися співвідношеннями (16.3) і (16.6), то для кута киральності Φ у системі відліку 120° ромба отримаємо

$$\Phi = \arctg\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{n' - 2m'}{n'}\right). \quad (16.7)$$

Для кута киральності α згідно зі співвідношеннями (16.1), (16.3) і (16.6) у системах відліку 60° і 120° ромба відповідно можемо записати:

$$\alpha = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (16.8)$$

або

$$\alpha = \arctg \frac{\sqrt{3}m'}{2n' - m'}. \quad (16.9)$$

Зважаючи на особливу важливість граничних випадків одностінних вуглецевих нанотрубок zigzag- і armchair-конфігурації, зазначимо, що й у разі системи відліку 60° ромба, й у разі системи відліку 120° ромба першій із них відповідають нанотрубки однакових індексів – $(n, 0)$ чи $(n', 0)$. А нанотрубкам armchair-конфігурації у системі відліку 60° ромба відповідають індекси киральності (n, n) , а у системі відліку 120° ромба – індекси киральності $(2n', n')$, або, як їх ще інколи позначають, $(n', n'/2)$.

Крім індексів, кута киральності і діаметра вуглецева нанотрубка характеризується також своєю елементарною коміркою і кількістю атомів вуглецю, що припадають на таку комірку. Елементарною коміркою, як відомо, називають елемент загальної періодичної структури, трансляцією якого в просторі (3D структура), у площині (2D структура) чи вздовж осі (1D структура) можна забудувати цю структуру цілком. Нанотрубка є одновимірною періодичною структурою, тому її елементарною коміркою вважається кільце, переміщенням якого на вектор трансляції паралельно до осі нанотрубки можна повністю її забудувати. Відповідно до цього вектором трансляції чи трансляційним періодом нанотрубки буде найкоротший вектор T , перпендикулярний

до вектора $C = na_1 + ma_2$ графітового моношару, який визначає довжину кола основи нанотрубки. Як будь-який трансляційний вектор у межах графітового шару, він може бути виражений через вектори елементарних трансляцій шару a_1 і a_2 – $T = t_1 a_1 + t_2 a_2$, де t_1 і t_2 – найменші із можливих для заданих індексів киральності (n, m) цілі числа. Щоб знайти їх, скористаємося умовою перпендикулярності векторів T і C – $C \cdot T = 0$. Зважаючи на рівність модулів векторів a_1 і a_2 , отримуємо

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{2m+n}{2n+m} = -\frac{2m+n}{Q} \cdot \frac{Q}{2n+m} \quad (16.10)$$

Оскільки t_1 і t_2 повинні бути найменшими із можливих значеннями цілих чисел для заданих n і m , то у співвідношенні (16.10) Q повинно бути найбільшим спільним дільником для $(2n+m)$ і $(2m+n)$. Отже, одержуємо

$$t_1 = \frac{2m+n}{Q} \quad (16.11)$$

$$t_2 = -\frac{2n+m}{Q}$$

де Q – найбільший спільний дільник $(2n+m)$ і $(2m+n)$. Звичайно, в (16.11) знаки чисел t_1 і t_2 можуть бути взяті протилежними до наведених, що не суперечить умові (16.10). Тоді ми отримаємо трансляційний вектор T тієї самої мінімальної довжини, але протилежного напрямку, що для трансляції нескінченної періодичної структури не має значення.

Довжина вектора трансляції нанотрубки (n, m) становить

$$|T| = \frac{\sqrt{3}a}{Q} (n^2 + nm + m^2)^{1/2} \quad (16.12)$$

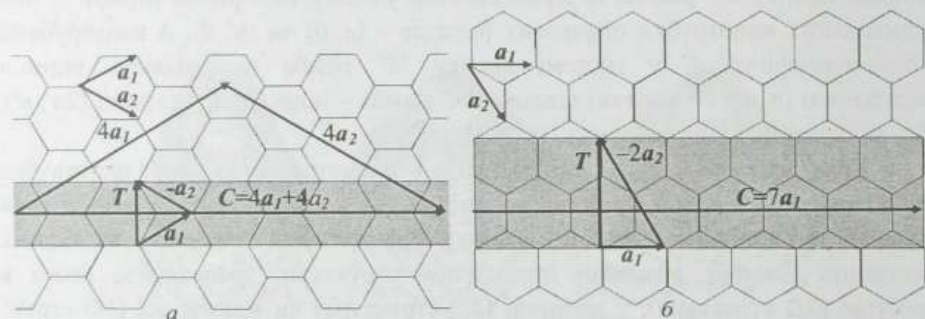


Рис. 4.55. Розгорнуті у плоскі смужки елементарні комірки некиральних нанотрубок: а – armchair-конфігурації (4, 4); б – zigzag-конфігурації (7, 0)

Як зрозуміло зі співвідношення (16.12), для некиральних нанотрубок довжина вектора трансляції не залежить від значення індексів киральності. Для

нанотрубки armchair-конфігурації, коли $n = m$, $Q = 3n$, $|\mathbf{T}| = a$. Для нанотрубки zigzag-конфігурації $(n, 0)$ $Q = n$, $|\mathbf{T}| = \sqrt{3}a$. Розгорнуті у плоскі смужки елементарні комірки некиральних нанотрубок на прикладі нанотрубок $(4, 4)$ і $(7, 0)$ показано на рис. 4.55.

Для киральних нанотрубок вектор трансляції є функцією індексів киральності n і m . Схематично розгорнута у плоску смужку елементарна комірка киральної нанотрубки показана на рис. 4.56 на прикладі нанотрубки $(6, 3)$.

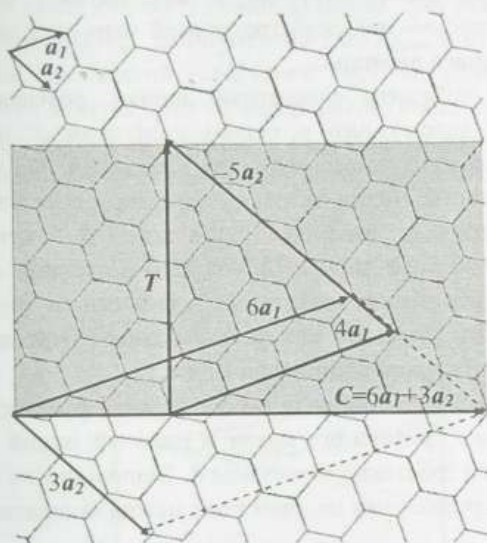


Рис. 4.56. Розгорнута у плоску смужку елементарна комірка нанотрубки $(6, 3)$

Кількість атомів вуглецю N_C , які припадають на одну елементарну комірку вуглецевої нанотрубки, можна розрахувати, поділивши площу поверхні циліндра з висотою T і довжиною кола основи C на площу одного шестикутника графітового шару та урахувавши, що кожен атом вуглецю в графітовому шарі належить одночасно трьом шестикутникам, тобто на один шестикутник припадають два вуглецеві атоми. У результаті отримаємо

$$N_C = \frac{4}{Q}(n^2 + nm + m^2). \quad (16.13)$$

Повернемося тепер ще раз до співвідношень (16.2) і (16.4). Як бачимо, довжина кола основи нанотрубки, а отже, й її діаметр, будуть тим меншими, чим менші значення індексів киральності n і m . Виникає природне запитання: у

наскільки малого діаметра трубку реально може згорнутися графітовий шар? Відповідь на нього може бути знайдена з умови термодинамічної стабільності вуглецевої нанотрубки, тобто з умови мінімуму її вільної енергії. З одного боку, згортання плоского графітового моношару в нанотрубку створює механічні напруження в шестикутних елементах структури, що призводить до зростання її вільної енергії. З іншого боку, таке згортання супроводжується ліквідацією обірваних хімічних зв'язків атомів вуглецю на краях шару, які замикаються один на одного, що, відповідно, спричиняє зменшення енергії структури. Співвідношення між цими енергіями й визначатиме, яка зі структур є енергетично вигіднішою – плоский графітовий шар чи однотінна вуглецева нанотрубка відповідного діаметра.

Найпростіше здійснити енергетичні оцінки, розглядаючи некиральну структуру $(n,0)$. У такому разі в основі циліндричної трубки буде коло, сформоване з n гексагонів атомів вуглецю. Гексагони, що формують основу, нахилені один до одного. Нахил залежить від кількості гексагонів у колі. Його можна характеризувати за допомогою кута згину β – кута між векторами, проведеними з центра кола до центра кожного з сусідніх шестикутників. За такого визначення чим більше гексагонів буде в основі трубки, тим меншим буде кут згину β . Для площини він за визначенням буде дорівнювати нулю. Оскільки $n\beta = 2\pi$, то $\beta \in$ пропорційним до $1/n$.

Енергія згину міжвуглецевих зв'язків є парною функцією кута β , оскільки викривлення плоского графітового листа в один чи інший бік повинно приводити до однакового зростання його енергії. Відповідно до сказаного енергію згину зв'язків E_{bend} з розрахунку на один атом можна записати:

$$E_{bend} = A(1/n)^2 + A_1(1/n)^4 + \dots \quad (16.14)$$

Для кількісних розрахунків вигідніше подати енергію E_{bend} не як функцію кількості шестикутників в основі нанотрубки, а як функцію її діаметра D . Оскільки кількість гексагонів задає довжину кола основи трубки, то $D \sim n$ і можна записати:

$$E_{bend} = C(1/D)^2 + C_1(1/D)^4, \quad (16.15)$$

де, згідно з розрахунками, коефіцієнти C і C_1 дорівнюють $5,64 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2$ і $25,1 \text{ eV} \cdot \text{Å}^4$ відповідно.

Що ж до виграшу в енергії зв'язування атомів у замкнену структуру E_{bind} у розрахунку на один атом вуглецю, то цей виграш є пропорційним до $1/n$, оскільки кількість крайових атомів є однією і тією самою для листів будь-яких розмірів. Відповідно енергія зв'язування E_{bind} в розрахунку на один атом може бути записана як

$$E_{bind} = -B(1/n). \quad (16.16)$$

Оцінка коефіцієнта B на підставі енергії зв'язку на атом у нескінченному графітовому листі дає значення $B = 2,314$ еВ/атом.

Різниця в енергіях, що припадають на один атом у плоскому графітовому шарі й відповідній йому нанотрубці, матиме вигляд

$$\Delta E = E_{bend} + E_{bind} = \frac{A}{n^2} + \frac{A_1}{n^4} - \frac{B}{n}. \quad (16.17)$$

Зрозуміло, що для великих значень n домінуватиме E_{bind} , а отже, трубка великого діаметра матиме нижчу енергію, ніж плоский графітовий шар, сформований з такої самої кількості атомів вуглецю. Для значень n , менших від деякої порогової величини n_{th} , домінуватиме вже E_{bend} , а отже, трубка матиме енергію більшу, ніж відповідний графітовий лист. Це означає, що достатньо тонкі вуглецеві трубки можуть бути термодинамічно нестабільними.

Результати розрахунку енергій E_{bend} , E_{bind} і ΔE як функції від оберненого значення індексу киральності n нанотрубки $(n, 0)$ показано на рис. 4.57.

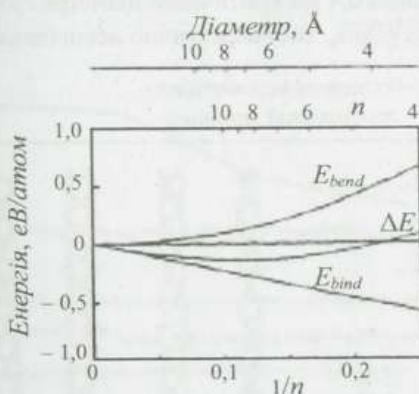


Рис. 4.57. Енергії E_{bend} , E_{bind} та їхня сума ΔE як функції $1/n$ у першому відмінному від нуля наближенні для нанотрубки $(n, 0)$ (За даними роботи Sawada S. and Hamada N. *Sol. Stat. Communs.*, 83 (1992) 917)

З наведених на рис. 4.57 результатів випливає, що нанотрубки з діаметром, більшим за 0,4 нм, матимуть меншу енергію, ніж відповідних розмірів плоский графітовий шар, а отже, повинні бути термодинамічно стабільними. Навпаки, нанотрубки з діаметром, меншим за 0,4 нм, матимуть енергію більшу, ніж енергія відповідного графітового шару, а отже, будуть термодинамічно нестабільними. Хоча наведені висновки впливають зі співвідношень, одержаних для некиральних нанотрубок, вони є справедливими і загалом для вуглецевих нанотрубок будь-якої киральності (n, m) .

Приблизно такі самі значення для критичного діаметра стабільної вуглецевої нанотрубки отримуються і в наближенні жорсткого зв'язку між

атомами вуглецю за збереження локальної зарядової нейтральності. Результати одного з розрахунків у такому наближенні у вигляді порівняння між середніми енергіями, що припадають на один атом в одностінних нерелаксованих (тобто таких, розміри шестикутних кілець яких і кути між вуглецевими зв'язками в межах кільця є такими самими, як у графітовому шарі) вуглецевих нанотрубок різного діаметра і відповідних їм графітових шарів, наведено на рис. 4.58.

Якщо зауважити, що довжина C – C зв'язків у графітовому шарі дорівнює 0,142 нм, то шість найменших нанотрубок (2, 0), (2, 1), (3, 0), (2, 2), (3, 1) і (4, 0) згідно із співвідношенням (16.2) матимуть нерелаксовані діаметри 0,1566, 0,2071, 0,2349, 0,2712, 0,2823 і 0,3132 нм відповідно. Усі вони, як можна бачити з рис. 4.58, є енергетично менш вигідними щодо відповідних графітових шарів, а отже, повинні бути термодинамічно нестабільними. За даними цього наближення ситуація змінюється на протилежну, починаючи з нанотрубки киральності (5, 0), яка повинна мати діаметр 0,3914 нм. Це добре узгоджується з отриманим вище значенням 0,4 нм критичного діаметра графітових нанотрубок, нижче від якого їхнє існування стає енергетично невигідним.

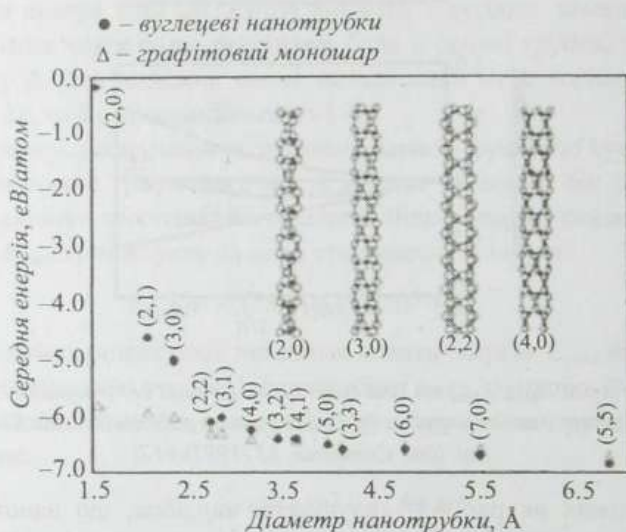


Рис. 4.58. Порівняння середньої енергії, що припадає на один атом в одностінній вуглецевій нанотрубці й відповідному графітовому шарі для трубок з діаметром, меншим за 0,7 нм (За даними роботи Peng L.-M., Chang Z.L., Xue Z.Q., Wu Q.D., Gu Z.N. and Pettifor D.G. *Phys. Rev. Letters* 85 (2000) 3249)

Корисно поглянути на проблему критичного діаметра вуглецевої нанотрубки й під іншим кутом зору. Для того, щоб нанотрубка згорнулася у циліндр, на її кінцях повинні сформуватися п'ятикутники, що ведуть до виникнення

фулерена. Є всі підстави вважати, що діаметр одностінної вуглецевої нанотрубки повинен бути зв'язаний з діаметром відповідної молекули фулерена, яка замикає її. Це припущення, зокрема, добре узгоджується з тим фактом, що найпоширеніша нанотрубка armchair-конфігурації з індексами киральності (10, 10) має діаметр, близький до 1,36 нм, що відповідає молекулі фулерена C_{240} , яка має підвищену стабільність. Найстабільнішому з фулеренів C_{60} відповідає нанотрубка з діаметром, близьким до 0,7 нм, яка теж часто спостерігається. Найменшому ж з фулеренів C_{20} повинна відповідати нанотрубка діаметра 0,39 нм, що добре узгоджується з результатами теоретичних оцінок межі термодинамічної стабільності одношарових вуглецевих нанотрубок. Тому логічно припустити, що саме діаметром найменшого з можливих фулеренів, якими закінчується структура одношарових вуглецевих нанотрубок, і визначається межа їхньої стабільності.

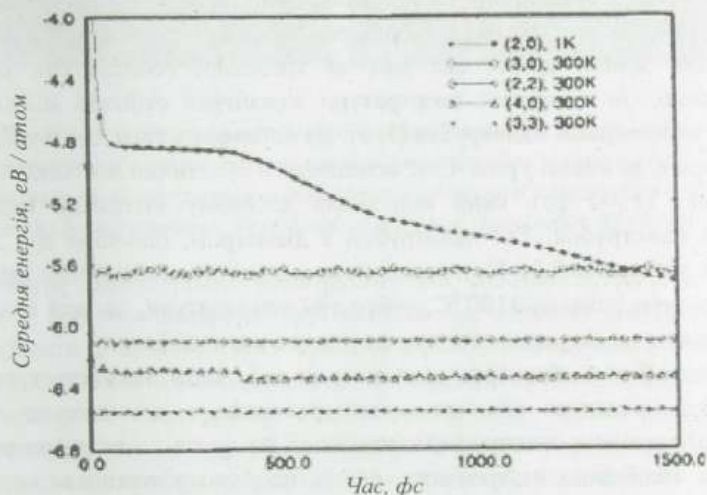


Рис. 4.59. Середні значення енергії, що припадає на один атом, як функція часу для нанотрубок різної киральності, отримане методом моделювання молекулярної динаміки. (За даними роботи L.-M. Peng et al., Phys. Rev. Letters 85 (2000) 3249)

Що насправді можна сказати про нанотрубки з діаметром, меншим від критичного значення, – чи можуть вони бути створені реально і чи існуватимуть вони, якщо їх створити, а якщо так, то як довго? Відповідь на таке запитання дають методи математичного моделювання. Зокрема, за допомогою моделювання динаміки молекул у наближенні жорсткого зв'язку було показано, що, незважаючи на те, що нанотрубки дуже малого діаметра є менш енергетично вигідними, ніж відповідні їм графітові шари, насправді можна говорити про стабільність таких нанотрубок у доволі широкому діапазоні температур.

Зрозуміло, що ця стабільність, як і сама ширина температурного діапазону, в якому вона може реалізуватися, напряму залежить від того, наскільки діаметр нанотрубки є меншим від його критичного значення. Справедливість такого висновку ілюструють дані моделювання, наведені на рис. 4.59, де показані спонтанні часові зміни середньої енергії, яка припадає на один атом, для малих нанотрубок з різними значеннями індексів киральності.

Як видно з рис. 4.59, найменша з модельованих нанотрубок – нанотрубка (2, 0), якби її вдалося в який-небудь спосіб сконструювати, була би нестабільною вже навіть за такої низької температури, як 1 К. З часом вона швидко релаксувала би до структури з нижчою енергією, яка спочатку, по суті, була б тією самою, що і початкова структура, але з іншими довжинами зв'язків і кутами між ними. Поступово, приблизно через 300 фс, ця структура перетворилася б на двовимірний шар, трансформувавшись в решті-решт у ґратку графіту.

Наступна з найменших за розмірами нанотрубок – нанотрубка (2, 1) за температури в 1 К була би метастабільною, тобто в “охолодженому” стані могла би існувати доволі довго, але вже за кімнатної температури ставала би нестабільною. За кімнатної температури механічно стійкою могла би бути наступна за розмірами нанотрубка (3, 0). Це випливає з того, що її усереднена за часом енергія, як видно з рис. 4.59, залишається практично постійною упродовж всього часу (1500 фс), який відповідав часовому інтервалу моделювання поведінки нанотрубок. Усі нанотрубки з діаметром, більшим або таким, що відповідає киральності (4, 0), повинні бути механічно стабільними щонайменше до температури близько 1100 °С, тобто тієї температури, за якої вони реально спостерігалися на експерименті під час росту з парової фази.

Нанотрубки з діаметром, меншим за той, який вважається критичним, тобто 0,4 нм, вдалося виявити в експериментах з дослідження стабільних нанотрубок методом електронної мікроскопії на просвіт з високою роздільною здатністю. Необхідно підкреслити, що їх не було у вихідному для аналізу матеріалі – вони формувалися в умовах самого експерименту під впливом електронного променя на стабільні нанотрубки. Результати цього експерименту показано на рис. 4.60.

Картини електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.60, зняті послідовно одна за одною упродовж приблизно однієї хвилини з одного й того самого зразка на однаковому підсиленні. На початку експерименту було зафіксовано тільки дві гладенькі нанотрубки, що перетиналися (рис. 4.60, а). Їхній діаметр становив близько 1,55 нм, що відповідає нанотрубці киральності (11, 11). Під впливом опромінення електронним пучком через приблизно десять секунд на вихідній нанотрубці почав формуватися маленький об'єкт циліндричної симетрії – нанотрубка, відзначена на рис. 4.60, б стрілкою. Детальні дослідження дали змогу визначити її діаметр, який становив 0,33 нм, що відповідає

релаксованій вуглецевій нанотрубці (4, 0). Вважається, що ці маленькі нанотрубки з діаметром, меншим за критичний, зароджуються на дефектах графітового шару, які формуються під впливом електронного пучка, в результаті якого два сусідні атоми вуглецю вибиваються з шару або витісняються з нього. Нанотрубка росте за кінетичним механізмом.

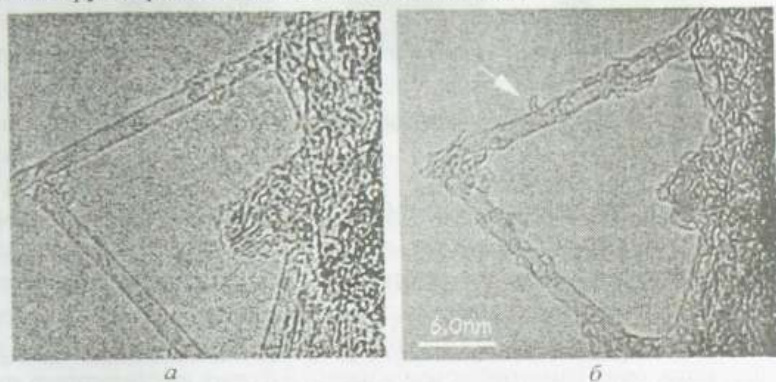


Рис. 4.60. Картини електронної мікроскопії високої роздільної здатності на просвіт, які показують: а – дві одностінні вуглецеві нанотрубки з діаметром 1,5 нм, що перетинаються; б – формування одностінної вуглецевої нанотрубки з діаметром 0,33 нм. (За даними роботи Peng L.-M. et al. *Phys. Rev. Letters* 85 (2000) 3249)

Структура одношарових нанотрубок, яка спостерігається під час експерименту, у багатьох аспектах відрізняється від описаної ідеалізованої картини. Передовсім ці відмінності стосуються вершин нанотрубки, форма яких, як впливає з експериментальних даних, далека від ідеальної напівсфери.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно ширшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди структури багатошарових нанотрубок – “російська матрьошка”, шестигранна призма та сувій – подано на рис. 4.61. Структура типу “російської матрьошки” являє собою сукупність коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок. Наступний різновид багатошарових нанотрубок є сукупністю вкладених одна в одну коаксіальних призм. Остання із структур багатошарової нанотрубки нагадує сувій.

Для всіх різновидів багатошарових нанотрубок характерною є відстань між шарами, яка є близькою до 0,3354 нм, характерної для відстані між сусідніми шарами кристалічного графіту. Очевидно, що величина цього зміщення у нанотрубці буде дещо модифікуватися щодо зміщення між шарами у графіті залежно від радіуса трубки, кількості шарів, а також найближчого оточення. Якщо нанотрубка формується на підкладці, то на відстань між її шарами впливає сорт підкладки. Крім того, внаслідок взаємодії з підкладкою спотворюється форма нанотрубки.



Рис. 4.61. Моделі поперечних структур багат шарових нанотрубок:
 а – “російська матрьошка”; б – шестигранна призма; в – сувої

Реалізація тієї чи іншої структури багат шарової нанотрубки у конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу. З аналізу експериментальних даних випливає, що найтипівішою структурою багат шарових нанотрубок є структура типу “російської матрьошки”, в якій трубки меншого розміру послідовно вкладені у трубки більшого розміру. Водночас значна частина багат шарових нанотрубок має у перерізі форму шестикутника, так, що ділянки плоскої поверхні розміщені по сусідству з ділянками поверхні великої кривизни, що містять краї з високим ступенем sp^3 -гібридації вуглецевих зв’язків. Ці краї обмежують поверхні, сформовані sp^2 -гібридизованими атомами вуглецю, і визначають багато властивостей нанотрубок. Деяка частина багат шарових нанотрубок має форму регулярних спіралей – сувої з радіусом і кроком, що відрізняються у широких межах. Реальні багат шарові нанотрубки містять від кількох одиниць до кількох десятків шарів.

Рентгеноспектральні та електроноскопічні дослідження багат шарових нанотрубок, отриманих у дуговому розряді, показують, що відстань між шарами нанотрубок може змінюватися від стандартної для графіту величини близько 0,34 нм до її подвоєного значення 0,68 нм. Це свідчить про наявність дефектів у багат шарових нанотрубках, коли частково або повністю відсутні один або декілька із внутрішніх їхніх шарів.

16.3. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Кількісний розрахунок енергетичного спектра нанотрубок є непростою теоретичною задачею, оскільки навіть у разі ідеалізованих моделей доволі складно врахувати передовсім деформації довжин хімічних зв’язків між атомами вуглецю і кутів між ними. Особливо складною є ця задача для довільної киральності нанотрубок, коли кожен із трьох sp^2 -зв’язків атома вуглецю зі своїми найближчими сусідами і кожен із кутів між ними деформуються по-

різному внаслідок різної орієнтації зв'язків щодо осі трубки. Дещо простішим є завдання для граничних випадків – zigzag-конфігурації, коли один із C-C зв'язків для кожного атома вуглецю є паралельним до осі нанотрубки і тому не деформується під час згортання графітового шару у циліндр, та armchair-конфігурації, коли один із трьох C-C зв'язків для кожного атома вуглецю є перпендикулярним до осі нанотрубки. Але навіть у цих випадках кількісні співвідношення, що встановлюють зв'язок між структурними й енергетичними характеристиками вуглецевих нанотрубок, можуть бути отриманими тільки на підставі модельних розрахунків з використанням сильно спрощених припущень.

Першим із таких припущень на шляху до з'ясування принципів рис енергетичної структури вуглецевих нанотрубок є припущення про те, що як відправна точка для її опису може бути використана добре відома енергетична зона структура двовимірного графітового шару. Основним елементом цієї структури є перша зона Бріллюена. У разі моноатомного графітового шару, як ми уже згадували, вона має форму правильного шестикутника.

Оскільки, як і у разі графітового шару, основним структурним елементом просторової конфігурації вуглецевої нанотрубки є правильний шестикутник, у вершинах якого розміщені атоми вуглецю, то саме шестикутна зона Бріллюена графітового шару може бути використана для з'ясування принципів рис зонного спектра вуглецевої нанотрубки. При цьому потрібно урахувати таке. Для 2D-структури графіту внаслідок квазінеперервної зміни хвильового числа електрона k фактично всі квантові стани у межах шестикутника зони Бріллюена будуть дозволені для електрона. Для 1D-структури вуглецевої нанотрубки хвильове число електрона змінюватиметься квазінеперервно тільки вздовж її осі. А поперек осі нанотрубки для електрона буде доступним тільки скінченна, невелика кількість значень хвильового числа. Скільки й які саме із цих значень припадають на область шестикутника першої зони Бріллюена графітового шару, буде безпосередньо залежати від довжини кола основи трубки, в яку згорнуто цей шар. Смісл таких порівнянь і розрахунків зводиться до того, щоби встановити, будуть чи не будуть потрапляти у лінійні набори дозволених значень хвильового числа для одновимірних електронів вуглецевої нанотрубки ті його значення, які у межах першої зони Бріллюена графітового шару відповідають локалізації абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності для 2D електронів. Якщо потрапляють, то тоді нанотрубка матиме металевий характер, оскільки C і V зони графітового шару вироджені у K точках його зони Бріллюена. Якщо ні, то тоді між абсолютними екстремумами C і V зон нанотрубки існуватиме скінченний енергетичний зазор і така нанотрубка буде напівпровідником з тією чи іншою забороненою зоною.

Наведені міркування змушують нас детальніше розглянути питання про першу зону Бріллюена моноатомного графітового шару.

Оскільки графіт володіє гексагональною симетрією, його двовимірна елементарна комірка – це 60 або 120-градусний ромб. Якщо вважати параметр 2D ґратки графіту таким, що дорівнює a , то вектори елементарних трансляцій графіту a_1 і a_2 можна записати, наприклад, так:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= ai \\ a_2 &= \frac{a}{2}i + \frac{\sqrt{3}a}{2}j \end{aligned} \right\}, \quad (16.18)$$

де i, j – одиничні вектори вздовж осей OX і OY . Довжина кожного з них дорівнюватиме a , а кут між ними – 60° .

Щоб побудувати першу зону Бріллюена, треба побудувати обернену ґратку графіту. Для того, щоб для розв'язання цієї двовимірної задачі можна було скористатися стандартним визначенням векторів оберненої ґратки b_i тривимірних структур

$$b_i = \frac{2\pi \cdot a_j \times a_k}{a_i \cdot a_j \times a_k}, \quad (16.19)$$

допустимо, що вектор a_3 є паралельним до осі OZ . У такому разі площина, в якій лежатимуть вектори оберненої ґратки b_1 і b_2 , збігатиметься з площиною, в якій розташовані вектори a_1 і a_2 .

Користуючись співвідношеннями (16.18) і (16.19), знаходимо

$$\left. \begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{a} \left(i - \frac{1}{\sqrt{3}} j \right) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} j \end{aligned} \right\}. \quad (16.20)$$

Як бачимо, вектори оберненої ґратки графіту b_1 і b_2 є перпендикулярними до векторів прямої ґратки a_2 і a_1 відповідно, їхня довжина становить $\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{a}$, а кут між ними дорівнює 120° .

Взаємне розташування векторів елементарних трансляцій прямої та оберненої ґраток графіту і побудованих на них елементарних паралелограмів-комірок показано на рис. 4.62.

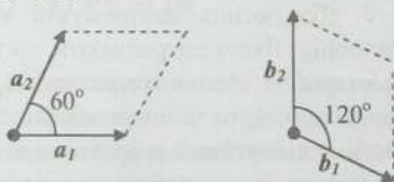


Рис. 4.62. Вектори елементарних трансляцій прямої (a_1, a_2) та оберненої (b_1, b_2) ґраток графіту

Реальна елементарна комірка моноатомного шару графіту може бути побудована із трьох таких паралелограмів I – III, як показано на рис. 4.63, а (атоми вуглецю будуть розташовані тільки у вершинах шестикутника і жодного атома в його центрі). Відповідно до цього першій зоні Бріллюена графітового шару буде відповідати так само шестикутник, сформований трьома ромбами I – III, як показано на рис. 4.63, б.

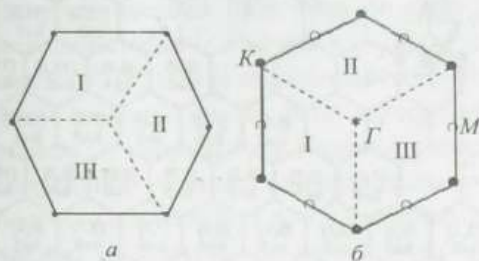


Рис. 4.63. Шестикутна комірка графіту (а) і відповідна їй просторовій орієнтації перша зона Бріллюена графіту (б)

Як бачимо з рис. 4.63, шестикутник просторової структури графіту і шестикутник першої зони Бріллюена в єдиній системі координат повернуті один відносно одного на кут 30° навколо осі, що проходить через центр шестикутника перпендикулярно до його площини. Це дуже важлива обставина для подальшого розуміння формування металевого чи напівпровідникового стану нанотрубок залежно від їхньої киральності. Із високосиметричних точок зони Бріллюена – Γ , M , K (рис. 4.63) – для нас найбільший інтерес становить шестикратно вироджена точка K , яка відповідає вершинам шестикутника, оскільки точки K – це точки локалізації абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності графітового шару, в яких вони зникаються, формуючи енергетичну структуру, яку прийнято розглядати як напівпровідник з нульовою забороненою зоною або як напівметал.

Тепер ми можемо зробити наступний крок у модельному розгляді енергетичної структури вуглецевих нанотрубок. Він полягатиме в тому, що ми для простоти будемо вважати, що під час згортання графітового шару у трубку всі атоми вуглецю залишаються еквівалентними на поверхні трубки, так само, як вони були еквівалентними у графітовому шарі. Зрозуміло, що насправді це не так і причиною цього є неоднакова деформація різних хімічних зв'язків і кутів між ними, що виникає під час згортання і про яку йшлося вище. Тому для реалізації такого припущення необхідна оптимізація в модельних конструкціях геометричної структури нанотрубки, яка б давала змогу вирівнювати довжини зазначених хімічних зв'язків і кутів.

Оптимізують структуру вуглецевої нанотрубки за два етапи. При цьому використовують ту обставину, що елементарна комірка $2D$ графітового шару містить два різні вузли, A і B , як показано на рис. 4.64.

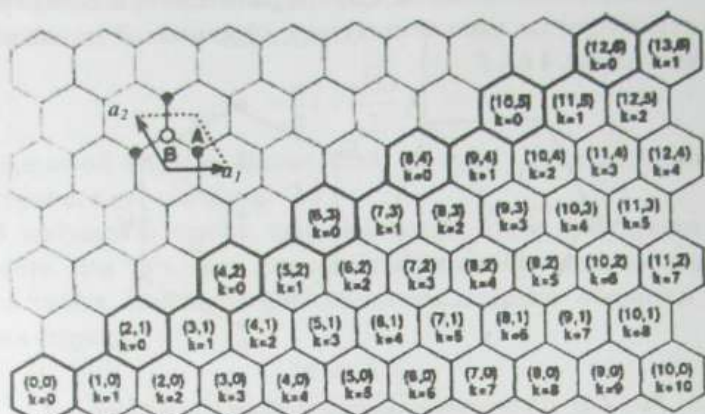


Рис. 4.64. Двовимірний графітовий шар. Елементарна комірка, побудована на векторах елементарних трансляцій a_1 і a_2 , містить два різні вузли A і B . Індекс k , яким часто зручно користуватися для опису електричних властивостей нанотрубок і який наведено на рисунку, визначається згідно із співвідношенням $k = n' - 2m'$

На першому етапі конструювання нанотрубки усі вузли A проєктуються на поверхню циліндра так само, як би це відбувалося під час простого згортання плоского шару графіту в трубку. На другому етапі радіус трубки доводять до величини, яка забезпечує вузлам B на поверхні циліндра такі позиції, за яких відстані між будь-якими сусідніми точками A і B стають рівновеликими і дорівнюють d_0 – міжатомній віддалі у графітовому шарі. Радіус сконструйованої в такий спосіб вуглецевої нанотрубки є дещо більшим відносно того, який отримують простим згортанням графітового шару, а кути між $C-C$ зв'язками дещо меншими за ті, які є у графіті, тобто за 120° . Зате сконструйована у такий спосіб нанотрубка має основну структурну особливість графітового шару – еквівалентність позицій всіх атомів вуглецю в структурі.

Після того, як сконструйовано вуглецеву нанотрубку, що характеризується адекватним до графітового шару розташуванням атомів вуглецю, можна використати першу зону Бріллюена графітового шару для з'ясування принципів рис енергетичної структури таких модельних нанотрубок. Надалі для визначеності застосовуватимемо таке подання комірок графітового шару і формованих з нього нанотрубок, як наведено на рис. 226, тобто працюватимемо у системі відліку 120° ромба. Крім того, щоб зберегти однозначну відповідність між структурою нанотрубки й її індексами киральності, обмежимося набором

останніх, що задовольняють умову $n' \geq 2m' \geq 0$. Реально це означає, що основу нанотрубок ми формуватимемо з ланцюжків шестикутників, які розміщені у правій нижній частині графітового листа, наведеного на рис. 4.62. Річ у тім, що якщо для побудови основи нанотрубок використати будь-який із придатних наборів шестикутників графітового листа, то можна сконструювати “двійники” – нанотрубки з однаковою структурою, але різними індексами киральності. На додачу, для зручності введемо іншу пару індексів l_1 і l_2 , зв’язаних з індексами киральності нанотрубок n' і m' так: $n' = l_1 N$, $m' = l_2 N$. Тоді вуглецеву нанотрубку киральності (n', m') можна подати як нанотрубку $(l_1, l_2)N$. Зручність такого запису полягає в тому, що за його використання (l_1, l_2) визначає “конструкційну одиницю” у напрямі кола основи вуглецевої нанотрубки, а N задає кількість конструкційних одиниць, з яких сформовано коло основи.

Перехід від плоского шару графіту до вуглецевої нанотрубки – це перехід від $2D$ до $1D$ структури. Це означає, що не увесь масив хвильових векторів $\mathbf{k} = \mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y$, доступних для електрона в графітовому шарі, тепер доступний для нього в нанотрубці, оскільки в напрямку обмеження розміру (поперек нанотрубки) хвильове число електрона зазнає квантування. Ступінь дискретності хвильового числа, тобто ширина інтервалу між двома його дозволеними значеннями, буде визначатися довжиною кола основи трубки, тобто кількістю N конструкційних одиниць (l_1, l_2) у колі основи.

Щоб знайти енергетичний спектр будь-якої системи, необхідно розв’язати рівняння Шредінгера з граничними умовами, які відповідають цій системі. Для періодичних систем скінченних розмірів C застосовують зазвичай циклічні граничні умови, які, як відомо, зводяться до того, що у разі зміни координати на величину C система переходить в еквівалентний вихідному фізичний стан, тобто хвильова функція електрона набуває того самого значення.

Математично циклічні граничні умови записують як

$$C \cdot \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{q}, \quad (16.21)$$

де q – це ціле число, яке набуває значень $0, \pm 1, \pm 2$ і т. д. Вони приводять до дискретизації дозволених значень хвильового вектора електрона в першій зоні Бріллюена, які за умови симетричного відносно $k = 0$ запису визначаються як

$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{C}; \pm \frac{4\pi}{C}; \dots; + \frac{N_C}{2} \frac{2\pi}{C}. \quad (16.22)$$

Ураховуючи, що фізичні стани періодичної структури, які відповідають хвильовим векторам \mathbf{k} і $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{b}$, де \mathbf{b} – вектор оберненої ґратки, еквівалентні між собою, величина N_C визначається кількістю вузлів прямої ґратки, що поміщаються на проміжку завдовжки C (кількістю конструкційних одиниць на цьому проміжку). З цих самих міркувань еквівалентності від’ємне значення $k = -(N_C/2) \cdot 2\pi/C$ у ряд (16.22) не входить, оскільки воно відрізняється від

значення $k = +(N_C/2) \cdot 2\pi/C$ на вектор оберненої ґратки. Отже, повна кількість значень k , заданих співвідношенням (16.22), точно дорівнює N_C .

Для листа графіту макроскопічних розмірів величина N_C є дуже великою, тому хвильове число електрона у межах першої зони Бріллюена та й загалом змінюється квазінеперервно. У нанотрубі квазінеперервна зміна хвильового числа електрона зберігається тільки у напрямку, паралельному до її осі. У поперечному напрямку характеристичний розмір C – це довжина вектора $C_N = n'a_1 + m'a_2 = (l_1a_1 + l_2a_2)N$, що дорівнює довжині кола основи нанотрубки. Оскільки таке коло містить N конструкційних одиниць структури, то N визначає кількість дозволених значень хвильового числа k поперек нанотрубки, або, що те саме, кількість одновимірних енергетичних підзон нанотрубки. Якщо якась із цих дозволених одновимірних енергетичних підзон пройде через точку зони Бріллюена, в якій V і C зони вироджуються (K -точки у разі ідеального шару графіту), нанотрубка матиме металеві властивості. В інших випадках вуглецеві нанотрубки будуть напівпровідниками.

За яких умов одновимірні енергетичні зони нанотрубки пересікають K точки зони Бріллюена графіту? Щоб знайти відповідь на це запитання, розглянемо два граничні випадки – вуглецеві нанотрубки zigzag- і armchair-конфігурації.

Характерною особливістю вуглецевих нанотрубок zigzag-конфігурації $(1,0)N$, як бачимо з рис. 4.65, а, є те, що частина міжатомних $C-C$ зв'язків для них є паралельними до осі трубки. Водночас у просторі хвильових векторів k дві із шести границь першої зони Бріллюена перпендикулярні до напрямку, що збігається з напрямком осі трубки (рис. 4.65, б). Характер першої зони Бріллюена нанотрубки zigzag-конфігурації дає змогу легко знайти умову, за якої дозволені одновимірні енергетичні підзони пересікатимуть її границю в точці K . Для цього необхідно розділити будь-який із двох відрізків MG , що не збігається з напрямком осі трубки, на стільки частин, скільки конструкційних одиниць N містить коло основи нанотрубки $(1,0)N$ і через ці точки провести вертикальні лінії, паралельні до осі нанотрубки. Нагадаємо, що згідно з (16.22) крайнє значення хвильового вектора k включається в побудову тільки один раз. Оскільки відстань по горизонталі між центром зони Бріллюена Γ і точкою K вдвічі переважає відстань між точками K і M , то звідси випливає, що дозволені одновимірні енергетичні підзони перетинатимуть точку K для всіх $(1,0)N$ вуглецевих нанотрубок, для яких N є кратним до 3, тобто $N = 3, 6, 9, 12, \dots$ Приклад нанотрубки $(1,0)6$ показано на рис. 4.65.

Чи матимуть нанотрубки киральності $(1,0)N$ ($N = 3, 6, 9, \dots$) металеві властивості? Якби точка дотику C і V зон моноатомного графітового шару не зміщлася з позиції кутів зони Бріллюена (точок K) під час його згортання у трубку, то так би і було. Однак, як показує кількісний розрахунок, через

підсилення електронного обміну між атомами вуглецю в напрямку кола основи, спричиненого викривленням поверхні трубки, точка виродження C і V зон дещо зміщається з K точки. Це зміщення відбувається в напрямку, перпендикулярному до напрямку квазінеперервної зміни хвильового вектора k одновимірних енергетичних підзон, а тому точка виродження C і V зон нанотрубки типу $(1, 0)N$ ($N = 3, 6, 9, \dots$) не потрапляє у ряд його дозволених значень. Внаслідок цього вуглецеві нанотрубки zigzag-конфігурації $(1, 0)N$ з N , кратним до 3, будуть за енергетичною структурою не металами з нульовою забороненою зоною, а напівпровідниками з вузькою забороненою зоною. Інші нанотрубки zigzag-конфігурації будуть напівпровідниками із середньою або широкою забороненими зонами.

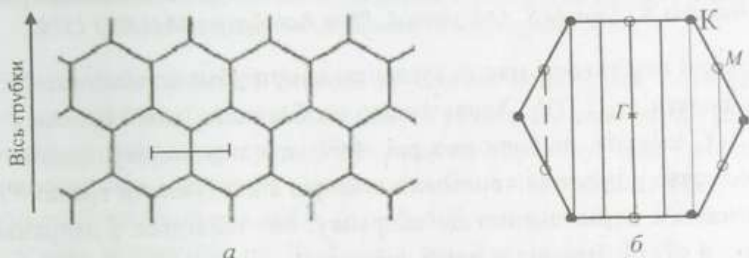


Рис. 4.65. *a* – геометрична конфігурація вуглецевої нанотрубки zigzag-конфігурації $(1, 0)N$. Горизонтальний лінійний відрізок – конструкційна одиниця $(1, 0)$ вздовж кола основи нанотрубки; *б* – перша зона Брілюєна моноатомного шару графіту і хвильові вектори (вертикальні лінії), дозволені циклічними граничними умовами вздовж кола основи нанотрубки (на прикладі нанотрубки $N = 6$)

Наскільки широкою буде заборонена зона нанотрубки $(1, 0)N$ з тими чи іншими індексами киральності, залежить від того, як далеко найближча вертикальна лінія дозволених значень хвильового вектора k перетне границю першої зони Брілюєна відносно точки k -простору, в якій зникаються зона провідності і валентна зона згорнутого графітового шару. Чим більше віддалятиметься точка перетину від точки змикання, тим більшою буде ширина забороненої зони нанотрубки. У міру зростання N позиція і відстань між вертикальними лініями дозволених значень хвильового вектора k будуть змінюватися, внаслідок чого точки їхнього перетину з краєм першої зони Брілюєна будуть то віддалятися, то наближатися до точки K . Як результат, ширина забороненої зони E_g нанотрубок $(1, 0)N$ буде немонотонно змінюватися залежно від кількості конструкційних одиниць в колі основи циліндра трубки N . Цей висновок підтверджується і модельними розрахунками, деякі результати яких показано на рис. 4.66.

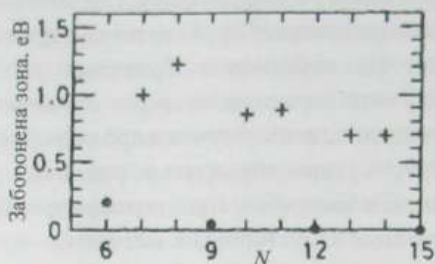


Рис. 4.66. Ширина забороненої зони як функція кількості шестикутників у колі основи вуглецевих нанотрубок $(1, 0)N$. Кружечками і хрестиками відображено класи вузькоцилінричних і середньоцилінричних напівпровідників відповідно. (За даними роботи Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. *Phys. Rev. Letters* **68** (1992) 1579)

Металеві властивості мають вуглецеві нанотрубки armchair-конфігурації, які можна подати як $(2, 1)N$. Характерною особливістю їхньої будови є те, що третина $C-C$ зв'язків, як бачимо з рис. 4.67, *a*, є перпендикулярними до осі трубки. Водночас у просторі хвильових векторів k дві із шести границь першої зони Бріллюена є паралельними до напрямку, що збігається з напрямком осі трубки (рис. 4.67, *b*). Внаслідок такої орієнтації зони Бріллюена набір значень хвильових векторів, які дозволені циклічними граничними умовами для нанотрубок armchair-конфігурації, завжди містить точку K для будь-якого N , оскільки лінія, що перетинає точку Γ , яка є початком відліку для хвильових векторів k , завжди перетинає точку K . Підсилення електронного обміну у напрямку кола основи armchair-нанотрубки, так само, як для нанотрубок zigzag-конфігурації, переміщає точку виродження C і V зон з точки K . Але тепер це зміщення відбувається в напрямку, паралельному до напрямку квазінеперервної зміни хвильового вектора k одновимірних енергетичних підзон нанотрубки. Внаслідок цього точка виродження C і V зон нанотрубок типу $(2, 1)N$ завжди потрапляє у ряд дозволених значень вектора k . Через це вуглецеві нанотрубки armchair-конфігурації за будь-яких значень індексів киральності є провідниками.

Отже, аналіз енергетичної структури вуглецевих нанотрубок, який ґрунтується на енергетичній структурі моноатомного графітового шару і циклічних граничних умовах для хвильового вектора вільного електрона, які виникають при згортанні цього шару в нанотрубку, засвідчує, що вуглецеві нанотрубки повинні володіти широким спектром електронних властивостей, які у періодичний спосіб змінюються від таких, що притаманні металам, до таких, які притаманні типовим напівпровідникам.

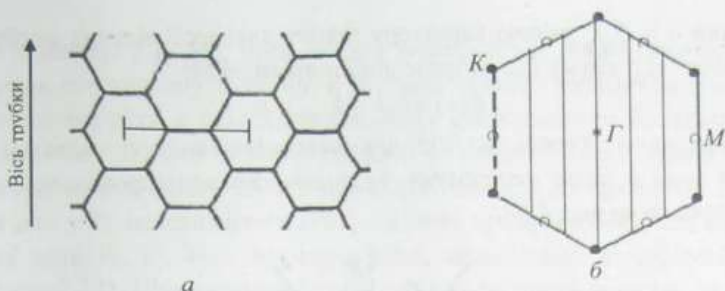


Рис. 4.67. а – геометрична конфігурація вуглецевої нанотрубки *armchair*-конфігурації $(2,1)N$. Горизонтальний лінійний відрізок – конструкційна одиниця $(2, 1)$ вздовж кола основи нанотрубки; б – перша зона Бріллюена моноатомного шару графіту і хвильові вектори (вертикальні лінії), дозволених циклічними граничними умовами вздовж кола основи нанотрубки (на прикладі нанотрубки $N = 6$)

Характер електронного спектра вуглецевої нанотрубки – металевий чи напівпровідниковий – залежить від її структурних параметрів (діаметра і киральності) і підпорядковується загальному правилу, яке зводиться до співвідношення між індексами киральності. Його найпростіше сформулювати, якщо замість індексів киральності (n', m') вибрати єдиний індекс $k = n' - 2m'$ (або в системі відліку 60° ромба $k = n - m$). Тоді правило, яке визначатиме електронні властивості вуглецевих нанотрубок (n', m') ($n' \geq 2m' \geq 0$), можна записати так:

- нанотрубка є провідником, тобто має скінченну густину станів вільних електронів на рівні Фермі при 0 K , якщо $k = n' - 2m' = 0$;
- нанотрубка є напівпровідником, тобто володіє нульовою густиною станів вільних електронів на рівні Фермі при 0 K , якщо $k = n' - 2m' \neq 0$. Якщо індекс k кратний до 3, тобто $k = n' - 2m' = 3J$ ($J = 1, 2, 3, \dots$), то напівпровідникова нанотрубка має вузьку заборонену зону, а для всіх інших значень k , не кратних до 3, тобто $k = n' - 2m' = 3J + 1$ та $k = n' - 2m' = 3J + 2$, нанотрубка є напівпровідником із середньою або широкою забороненою зоною.

Нагадаємо, що сформульовані висновки щодо властивостей одностінних вуглецевих нанотрубок отримані за припущення, що всі атоми вуглецю на їхній поверхні є еквівалентними. Однак за низьких температур симетрія структури вуглецевої нанотрубки може знижуватися за рахунок спотворення ґратки, наприклад, одновимірний метал може зазнавати під час охолодження переходу Пайєрлса в діелектричний стан. Можна очікувати також іншої нестабільності, такої, наприклад, як надпровідність.

Виродження валентної зони і зони провідності в деякій точці зони Бріллюена означає, що їхні абсолютні екстремуми на шкалі енергій збігаються у цій точці. Перетворення забороненої зони на нуль супроводжується, як

зазначалося в п. 5.2, зміною характеру закону дисперсії вільних носіїв заряду, який в околі екстремуму k_{extr} набуває лінійного вигляду:

$$E(k) = \hbar(k - k_{extr}) / \alpha. \quad (16.23)$$

Схематично залежність $E(k)$ для електронів зони провідності і дірок валентної зони в околі екстремуму безщільного напівпровідника чи напівметалу показана на рис. 4.68.

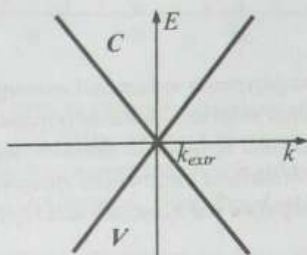


Рис. 4.68. Закон дисперсії для вільних електронів і дірок в околі екстремуму напівпровідника з нульовою шириною забороненої зони

Така ситуація характерна, зокрема, для графіту. Вона ж реалізуватиметься і для одностінних вуглецевих нанотрубок для напрямку руху електронів вздовж осі нанотрубки. Поперек нанотрубок енергетичний спектр буде квантованим. Енергетична діаграма одновимірного напівпровідника з нульовою і відмінною від нуля забороненими зонами схематично може бути зображена так, як показано на рис. 4.69.

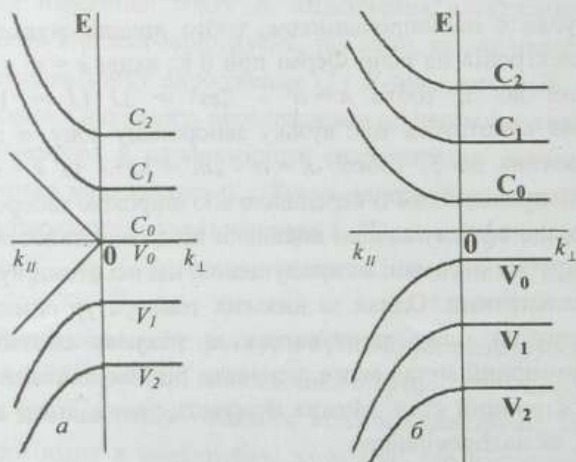


Рис. 4.69. Енергетична діаграма одновимірного напівпровідника з нульовою (а) і відмінною від нуля (б) забороненими зонами за $k_{extr} = 0$

Як показано у п. 5.4, зміна закону дисперсії від квадратичного до лінійного змінює енергетичну залежність густини станів. Оскільки за своєю суттю вуглецеві нанотрубки є квазіодновимірними системами, то їм притаманний і характерний для 1D систем енергетичний розподіл густини станів $\rho(E)$. Для напівпровідникових нанотрубок з відмінною від нуля забороненою зоною цей розподіл для усіх одновимірних зон – як зони провідності $C_0, C_1, C_2 \dots$, так і валентної зони $V_0, V_1, V_2 \dots$ матиме вигляд, аналогічний до отриманого нами раніше (рис. 2.23). Піки густини станів, які відповідають енергіям екстремумів одновимірних енергетичних зон, називають особливостями, або сингулярностями ван Гога. У проміжку між одновимірними зонами C_0 і V_0 густина станів дорівнюватиме нулю.

Для безщілинних нанотрубок ситуація буде дещо іншою. Пікоподібна, осцилювальна густина станів спостерігатиметься тільки для енергій, вищих за дно першої збудженої одновимірної зони C_1 , і нижчих за стелю першої збудженої валентної зони V_1 . У проміжку між ними густина станів буде формуватися виродженими у точці екстремуму одновимірними зонами C_0 і V_0 з лінійним законом дисперсії вільних носіїв заряду, тому в цьому проміжку вона буде сталою і відмінною від нуля. Схематично енергетична залежність густини станів для двовимірного шару графіту і сформованих з нього напівметалевої і напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрубок показана на рис. 4.70.

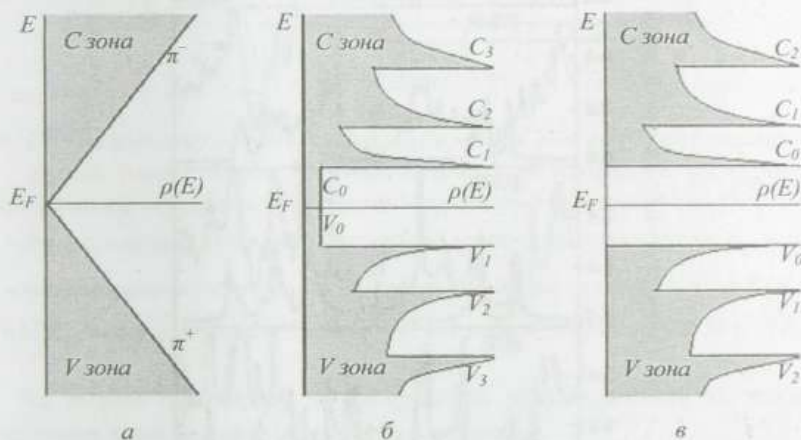


Рис. 4.70. Схематична енергетична залежність густини дозволених квантових станів вільних носіїв заряду (заштрихована) для двовимірного шару графіту (а) і сформованих з нього напівметалевої (б) і напівпровідникової (в) одностінних вуглецевих нанотрубок

Для реальної вуглецевої нанотрубки ситуація, звичайно, значно складніша. Дозволені стани для електрона у трубці походять із $2s$ - і $2p$ -станів атомів вуглецю – перші дають основний внесок у густину електронних станів нижче і

вище від рівня Фермі E_F , другі домінують у формуванні густини станів в околі E_F . Типові розподіли розрахованої густини станів електронів в околі рівня Фермі на прикладі нанотрубок різних діаметрів, які згідно зі значенням індексу $k = n' - 2m'$ стосуються напівпровідників з середньою або широкою забороненою зоною, показано на рис. 4.71.

Як видно із наведених даних, парціальні внески $p\pi$ - і $sp^2\sigma$ -компонент у сумарну густину станів електронів у нанотрубках є різними і зазнають істотних змін у разі зміни діаметра останніх. Для трубок великого діаметра густина станів навколо E_F формується переважно з $p\pi$ -компоненти, тоді як для трубок малого діаметра до $p\pi$ -компоненти істотно домішується $sp^2\sigma$ -складова. Крім того, коли діаметр нанотрубки зменшується, $p\pi$ парціальна складова густини станів змінює форму з симетричної на істотно асиметричну і збільшується її протяжність на шкалі енергій. Ширина забороненої зони, яка формується $p\pi$ -станами, збільшується. Для дуже малих діаметрів заборонена зона напівпровідникових нанотрубок буде відчувати вплив гібридизації $p\pi$ - і $sp^2\sigma$ -станів.

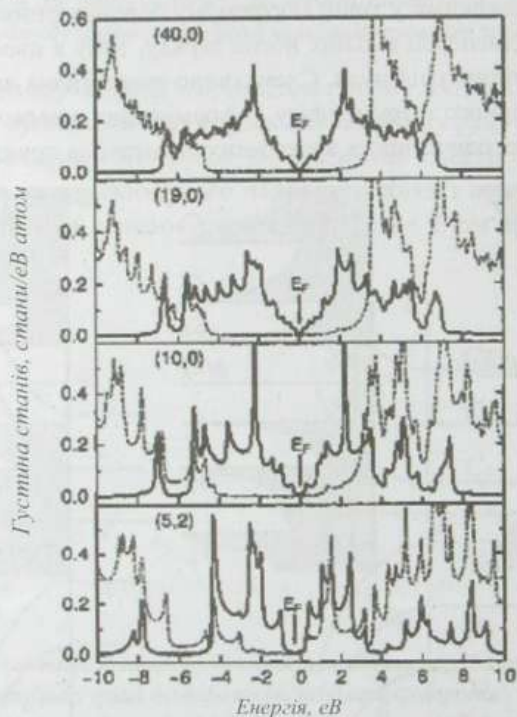


Рис. 4.71. Парціальна густина станів $p\pi$ - (суцільні лінії) і $sp^2\sigma$ -компонент (штрихові лінії) в околі рівня Фермі E_F для вуглецевих нанотрубок з індексами киральності (40, 0), (19, 0), (10, 0) і (5, 2) і діаметрами трубок $22,06d_0$, $10,48d_0$, $5,54d_0$ і $2,46d_0$ відповідно. (За даними роботи Yorikawa H., Muramatsu S. Phys. Rev. B 50 (1994) 12203)

Розрахунки розподілу електронної густини станів показують, що ширина забороненої зони напівпровідникових вуглецевих нанотрубок є монотонно спадною функцією їхнього радіуса. Результати таких розрахунків наведено на рис. 4.72, де подано розраховані для різних значень індекса киральності $k = n' - 2m'$ залежності ширини забороненої зони ϵ_g довгої одношарової нанотрубки, вираженої в одиницях $\epsilon_{pp\pi}$ енергії взаємодії двох p -електронів, що належать двом сусіднім атомам вуглецю в графітовій ґратці, яка приводить до утворення π -зв'язку, від радіуса нанотрубки R , вираженої в одиницях міжатомної відстані у графіті $R_d = R/d_o$.

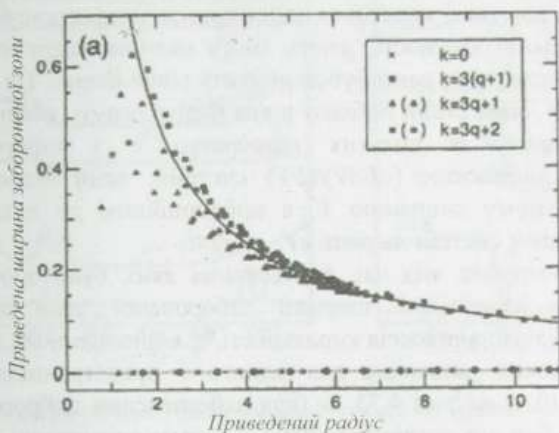


Рис. 4.72. Розраховані значення ширини забороненої зони вуглецевих нанотрубок як функція їхнього радіуса. Хрестики відповідають металевим, кружечки – вузькоцілінним, трикутники і квадрати – середньоцілінним нанотрубкам. Суцільна лінія – апроксимаційна залежність приведеної ширини забороненої зони $\epsilon_g = E_g / \epsilon_{pp\pi}$ середньоцілінних нанотрубок від їхнього приведенного радіуса $R_d = R/d_o$ – $\epsilon_g = 1/R_d$ (За даними роботи Yorikawa H., Muramatsu S. Phys. Rev. B 50 (1994) 12203)

Як можна бачити, ці дві безрозмірні характеристики із задовільною точністю пов'язані взаємно оберненою залежністю

$$\epsilon_g = \frac{1}{R_d}, \quad (16.24)$$

яку передбачає теорія, що нехтує змішуванням між $pp\pi$ - і $sp^2\sigma$ -станами і малими відмінностями в $\epsilon_{pp\pi}$, які виникають для різних напрямків $C-C$ зв'язків на поверхні трубки. Водночас урахування цих чинників дає хоча й невеликі, але стійкі відмінності від зазначеної залежності. Для середньоцілінних нано-

трубок, для яких індекс киральності $k = n' - 2m'$ можна подати як $k = 3J + 1$ ($J = 0, 1, 2, \dots$), заборонена зона виходить дещо меншою, ніж передбачає апроксимаційне співвідношення (16.24), тоді як для нанотрубок з $k = 3J + 2$ – дещо більшою.

Ще сильніше ширина забороненої зони вуглецевих нанотрубок змінюється у разі зміни їхнього радіуса у вузькощілинних нанотрубках $k = 3(J + 1)$. До такого висновку привели результати досліджень, виконаних за низьких (приблизно 5 К) температур у надвисокому вакуумі з використанням сканувальної тунельної мікроскопії атомарної роздільної здатності, виконані на нанотрубках zigzag-конфігурації високої якості. Спектри тунельних вольт-амперних характеристик і вольтових залежностей кондактансу dI/dV , виконані за високої роздільної здатності, дають змогу вивчати енергетичний розподіл густини станів вуглецевих нанотрубок поблизу рівня Фермі. Це зумовлено тим, що, з одного боку, саме стани поблизу рівня Фермі беруть участь у перенесенні електричного заряду за низьких температур, а з іншого – тим, що нормалізований кондактанс $(dI/dV)/(I/V)$ системи, який відповідає тому чи іншому прикладеному зміщенню V , є пропорційним до локальної густини електронних станів у системі на рівні eV .

Якість нанотрубок, під час дослідження яких були зроблені висновки щодо характеру залежності ширини забороненої зони вузькощілинних нанотрубок від значення індексів киральності, а, відповідно, від їхнього радіуса, ілюструє зображення, виконане для одного з представників цієї групи – нанотрубок (15, 0) – на рис. 4.73, а (для забезпечення доброго електричного контакту нанотрубки для досліджень наносилися на орієнтовані в площині (111) підкладки з золота). Результати досліджень для нанотрубок (9, 0), (12, 0) і (15, 0) подано на рис. 4.73, б, в.

На наведених експериментальних залежностях густини станів від енергії чітко видно різкі провали, які засвідчують існування смуг заборонених для електрона енергій поблизу рівня Фермі, тобто напівпровідниковий характер вуглецевих нанотрубок досліджених індексів киральності. Ширина енергетичних щілин, що відповідають нульовій густині електронних станів, є тим більшою, чим менші індекси киральності нанотрубки, тобто чим менший її радіус. Для наведених на рис. 4.73 нанотрубок (9, 0), (12, 0) і (15, 0) були отримані такі значення забороненої зони – $0,080 \pm 0,005$, $0,042 \pm 0,004$ і $0,029 \pm 0,004$ еВ відповідно.

Зміни ширини забороненої зони вузькощілинних ($n', 0$) вуглецевих нанотрубок залежно від їхнього радіуса, одержані на підставі цих експериментів, наведено на рис. 4.74.

Як можна бачити з рис. 4.74, експериментальні зміни ширини забороненої зони добре екстраполюються оберненою квадратичною залежністю

$$E_g = \frac{A}{R^2}. \quad (16.25)$$

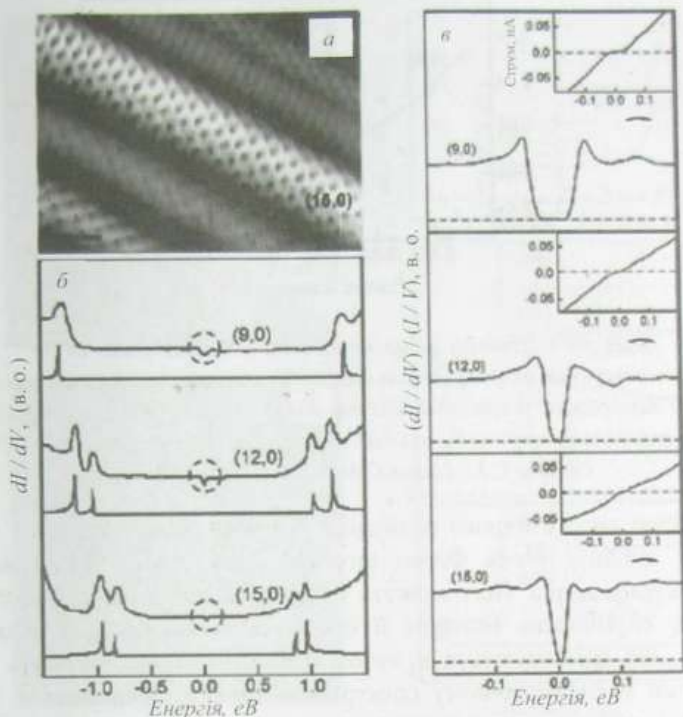


Рис. 4.73. Атомна структура і спектри одностінних вуглецевих нанотрубок zigzag-конфігурації: а – типова картина нанотрубки (15, 0), отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа атомарної роздільної здатності. Шкала масштабу – 1 нм; б – типові криві тунельного кондактансу dI/dV і розраховані густини електронних станів; в – типові криві нормалізованого кондактансу $(dI/dV)/(I/V)$ високого роздільня і вольт-амперні характеристики (на вставках). (Згідно з Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. *Science* **292** (2001) 702)

Обернена квадратична залежність $E_g(R)$ для вузькощільних нанотрубок вказує на те, що основну роль у виникненні забороненої щільності енергій відіграє викривлення графітового листа, яке зменшує перекриття найближчих сусідніх атомних π -орбіталей і зміщує значення хвильового числа k_F , що відповідає енергії Фермі, з K точки зони Бріллюена графіту. Модель жорстких хімічних зв'язків передбачає у такому разі для вузькощільних нанотрубок zigzag-конфігурації залежність

$$E_g = \frac{3\gamma_0 d_0^2}{16R^2}, \quad (16.26)$$

де γ_0 – обмінний матричний елемент жорсткого зв'язку; $d_0 = 0,142$ нм – міжатомна відстань у графіті.

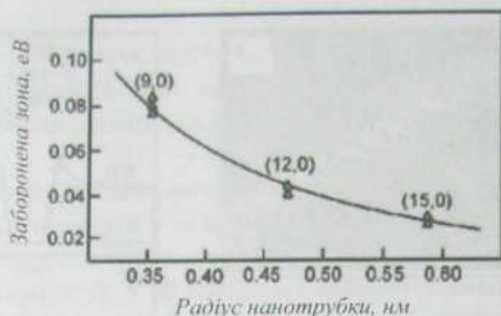


Рис. 4.74. Ширина забороненої зони вузькоцілінних $(n', 0)$

вуглецевих нанотрубок як функція їхнього радіуса. Кожна експериментальна точка (трикутник) відображає усереднені дані для однієї окремої $(n', 0)$ нанотрубки. Суцільна лінія – екстраполяційна крива $E_g = A / R^2$. (За даними роботи Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. *Science* **292** (2001) 702)

Характер енергетичного розподілу густини станів реальних вуглецевих нанотрубок поблизу рівня Фермі істотно залежить не тільки від власних структурних параметрів. Його можуть змінити спотворення симетрії структури нанотрубки, спричинені впливом її оточення, наприклад, впливом сусідніх нанотрубок, які організуються в пучок. Такі спотворення можуть викликати появу щілини у енергетичному спектрі нанотрубки і переводити її з одного електронного стану в інший, наприклад, з металевого у напівпровідниковий. Можливості таких трансформацій були виявлені під час досліджень високоякісних вуглецевих нанотрубок armchair-конфігурації.

На рис. 4.75 подано порівняння результатів досліджень, виконаних за допомогою сканувального електронного мікроскопа атомарної роздільної здатності двох однакових нанотрубок armchair-конфігурації (16, 8). Відмінність полягала тільки в тому, що у першому випадку досліджувалася нанотрубка, яка виросла у складі пучка подібних, а у другому – індивідуальна, ізольована.

Привертають увагу два моменти дослідження – порівняння тунельних спектрів з розрахованою густиною електронних станів для ізольованої одностійної вуглецевої нанотрубки (16, 8) і поведінка цих спектрів в околі нульового зміщення.

Стосовно першого ми бачимо, що положення піків на шкалі енергій диференційної провідності ізольованої нанотрубки і нанотрубки у пучку подібних добре узгоджуються між собою, а також з положеннями піків теоретично розрахованої густини станів одновимірних електронів ізольованої нанотрубки (16, 8). Це вказує на те, що електронна зонна структура ізольованих і згрупованих у пучок нанотрубок у разі високих енергій подібні і взаємодія трубка-трубка не збурює зонної структури в далекому від рівня Фермі енергетичному діапазоні.

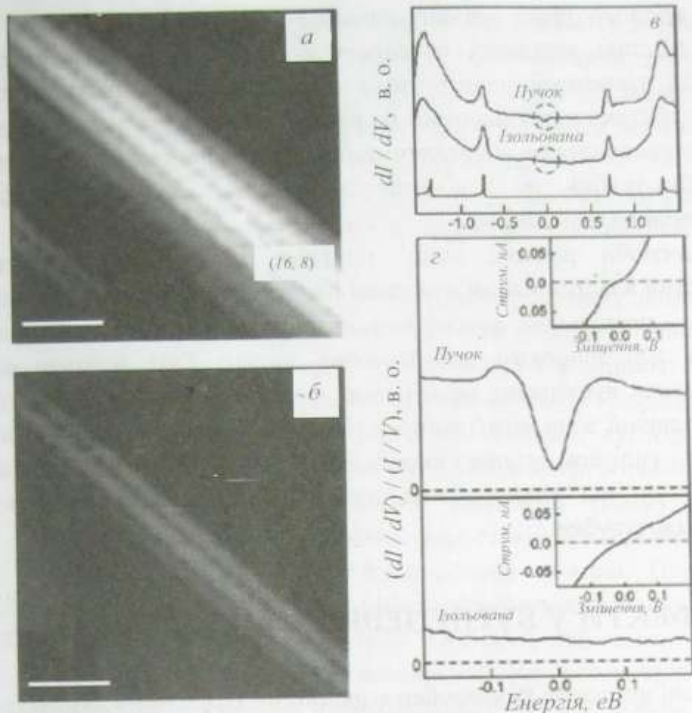


Рис. 4.75. Атомна структура і спектри одностійних вузлецевих нанотрубок armchair-конфігурації: а – картина нанотрубки (16, 8) в складі пучка, отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа атомарної роздільної здатності; б – картина ізольованої нанотрубки (16, 8) на підкладці Au(111). Шкала масштабування – 1 нм; в – криві тунельного кондактансу dI/dV нанотрубки (16, 8), що відповідають випадкам (а) і (б). Нижче від експериментальних даних наведена розрахована густина електронних станів для ізольованої нанотрубки (16, 8); з – типові криві нормалізованого кондактансу $(dI/dV)/(I/V)$ високого розділення і вольт-амперні характеристики (на вставках). (За даними роботи Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.L., Lieber C.M. *Science* **292** (2001) 702)

В околі нульового зміщення тунельні спектри нанотрубки в пучку й ізольованої нанотрубки істотно різні – у першому випадку ми бачимо появу щілиноподібної особливості в густині станів в околі рівня Фермі, чого немає в останньому випадку. Ця щілина є достатньо істотною – приблизно 100 меВ, але густина станів не зменшується повністю до нуля на рівні Фермі. Такі особливості отримали назву псевдощілин. Як і енергетична щілина у вузькощілинних нанотрубках zigzag-конфігурації, псевдощілина у нанотрубках armchair-конфігурації залежить від радіуса нанотрубки і зменшується у разі збільшення останнього.

На якісному рівні причина виникнення псевдощілини може бути пояснена на підставі можливої поведінки π - і π^* -зон. В ізольованій armchair одностійній вуглецевій нанотрубці π - і π^* -зони мають різну парність щодо операції відбиття і перетинаються на рівні Фермі без утворення щілини. Однак коли симетрія відносно обертання порушується, наприклад, сильною взаємодією трубка-трубка, π - і π^* -зони змішуються, що веде до формування псевдощілини на рівні Фермі.

Закінчуючи розгляд цього питання, можемо підсумувати, що за електронними властивостями вуглецеві нанотрубки формують три великі класи матеріалів – провідники, вузькощілинні напівпровідники і напівпровідники із середньою або широкою забороненою зоною. Такі важливі енергетичні характеристики вуглецевих нанотрубок, як густина електронних станів і ширина забороненої зони визначаються передусім їхніми структурними характеристиками – радіусом основи і киральністю. Але вони можуть зазнавати доволі відчутних змін під впливом зовнішніх чинників, які порушують симетрію структури нанотрубки.

16.4. ДЕФЕКТИ У ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБКАХ

Реальні вуглецеві нанотрубки є далеко не ідеальними структурами. Вони містять різноманітні дефекти, які формуються під час синтезу нанотрубок, їхнього оброблення, легування, опромінення та під впливом інших зовнішніх чинників. У найкращих нанотрубках від одного до трьох відсотків атомів вуглецю розміщуються в позиціях, які порушують ідеальну упорядкованість їхньої поверхні і, отже, формують дефекти. Серед дефектів вуглецевих нанотрубок можна назвати наявність у їхній структурі п'ятикутників, семикутників, вакансій, дислокацій, легувальних атомів тощо.

Структури дефектних вуглецевих нанотрубок можуть бути поділені на чотири основні групи:

- нанотрубки з топологічними дефектами, тобто такі, які містять вуглецеві кільця, відмінні від шестикутників;
- нанотрубки з дефектами регібридизації, спричиненими схильністю атомів вуглецю до sp^2 - і sp^3 -гібридизації;
- нанотрубки з дефектами незаповнених зв'язків – вакансіями, дислокаціями тощо;
- леговані нанотрубки, в яких атоми вуглецю заміщені атомами інших елементів.

Вивчення дефектів структури вуглецевих нанотрубок є дуже важливим і, передусім, у тому аспекті, що дефекти істотно, а інколи кардинально, змінюють

властивості нанотрубок. З одного боку, це означає, що наявність дефектів може бути негативним чинником, який ускладнює прогнозування властивостей вуглецевих нанотрубок, які можуть бути отримані в результаті того чи іншого технологічного процесу їхнього виготовлення через складнощі його контролю. Проте, з іншого боку, це означає, що введення дефектів у вуглецеву сітку поверхні нанотрубки може бути дуже ефективним засобом зміни її властивостей і створення у такий спосіб нових структур, придатних для виготовлення наноприладів нового покоління.

Топологічні дефекти, відповідно до природи вуглецевих нанотрубок, з необхідністю з'являються передовсім поблизу їхніх закритих кінців, адже впровадження п'ятикутників (чи інших багатокутників з відмінною від шести кількістю сторін) є обов'язковою умовою згортання плоского графітового шару в закрити просторову фігуру. Атомна структура поверхні вуглецевої нанотрубки визначає її електронні властивості, передовсім енергетичний розподіл густини станів. Відтак топологічні дефекти, змінюючи атомну структуру нанотрубки, будуть змінювати густину квантових станів вільних електронів, а через неї і всі властивості, які з густиною станів зв'язані. Під впливом топологічних дефектів структура нанотрубки змінюється локально, тому і густина станів також змінюється локально. Оскільки відношення довжини нанотрубки до її діаметра є зазвичай величиною, що перевищує $10^2 - 10^3$, топологічні дефекти, що замикають нанотрубку, істотно впливають тільки на властивості її прикінцевої області, залишаючи властивості основної частини нанотрубки незмінними. Це наочно підтверджує характер змін енергетичного розподілу густини станів вільних носіїв заряду поблизу закритого кінця нанотрубки, який на прикладі нанотрубки (10, 10) показано на рис. 4.76.

Структура (10, 10) – це металева нанотрубка. У циліндричній області вона має постійну, відмінну від нуля, густину станів у широкому, близько ± 1 eV, діапазоні енергій в околі рівня Фермі, відносно якого на діаграмах рис. 4.76 ведеться відлік енергії (рис. 4.76, g). Проте при зміщенні у напрямку до закритого закінчення нанотрубки ситуація принципово змінюється. Найважливішою рисою цих змін є поява чітко вираженого різкого піка густини станів поблизу рівня Фермі, який асоціюється з наявністю п'ятикутників на вершині нанотрубки. Таке збільшення густини станів може приводити до відповідного підсилення польової емісії носіїв заряду та особливостей енергетичного розподілу електронів, емітованих полем з масивів таких вуглецевих нановершин.

Характер змін, які відбуваються в густині квантових станів вільних електронів, істотно залежить від взаємного розміщення п'ятикутників і ступеня їхньої локалізації на кінці вуглецевої нанотрубки. Різні топології закінчення нанотрубок можуть спричиняти зміну положення додаткового піка густини станів, який може локалізуватися як в області енергій валентних станів, так і

енергій, що відповідають станам зони провідності. Збільшення діаметра вершини нанотрубки спричиняє розширення піка, очевидно, внаслідок зменшення відносного впливу п'ятикутників.

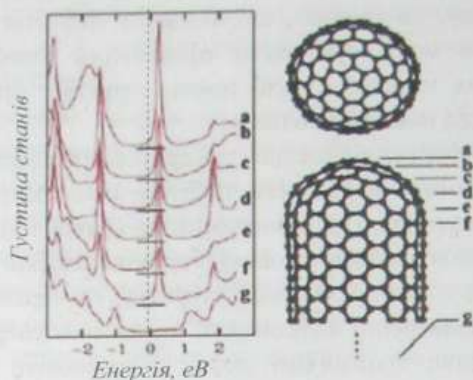


Рис. 4.76. Густина станів вздовж *armchair* (10, 10) нанотрубки, вершина якої сформована половиною молекули фулерена C_{244} . Горизонтальні лінії вказують нульову гуστину станів. Рівень Фермі відповідає нульовій енергії. Криві густини станів усереднені відповідно до атомарної структури поперечних перерізів нанотрубки, позначених буквами а – г, як показано на рисунку праворуч.
(Згідно з Charlier J.-C. *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1063)

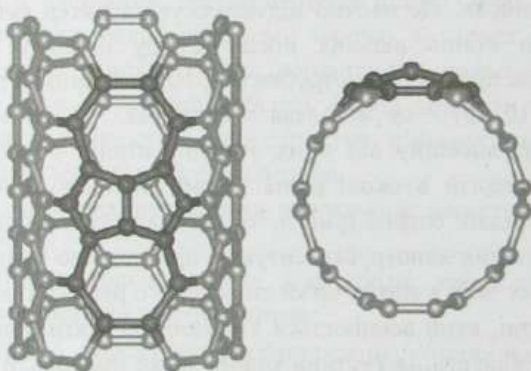


Рис. 4.77. 7-5-5-7 дефект на боковій стінці вуглецевої нанотрубки

Ще одним із видів топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок, які доволі часто спостерігаються, є так звані 7-5-5-7 дефекти (або дефекти Stone-Wales), які містять пару п'ятичленних і пару семичленних кілець (рис. 4.77). Дефект 7-5-5-7 спричиняє локальну деформацію бокової графітової стінки нанотрубки і, отже, збільшення викривлення у місці локалізації. Найбільше

викривлення існує на межі між двома п'ятичленними кільцями, що зумовлює достатньо істотні додаткові впливи на подвійні зв'язки між атомами вуглецю у цих позиціях.

Можливо, одними з найважливіших топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок є дефекти типу 5-7, сформовані одинарною парою п'ятикутник-семикутник або їхньою сукупністю у гексагональній структурі між двома сегментами нанотрубки різної киральності. Оскільки киральність нанотрубки визначає її електронні властивості, такий дефект, як вважається, може забезпечити можливість створення на основі нанотрубок наноелектронних приладів. Ці структури на основі нанотрубок могли би функціонувати як нанопереходи метал-напівпровідник, метал-метал чи напівпровідник-напівпровідник молекулярних розмірів.

Коли п'ятикутник з'єднується з семикутником, це викликає топологічні зміни, які можна розглядати як простий локальний топологічний дефект. Така 5-7 пара буде створювати малу локальну поперечну деформацію нанотрубки. Вона може також генерувати малі зміни у киральності структури, залежно від орієнтації шестикутників графітової сітки стінки нанотрубки. На рис. 4.78 показано можливе з'єднання за допомогою простої 5-7 пари двох вуглецевих нанотрубок, що володіють різними електронними властивостями.

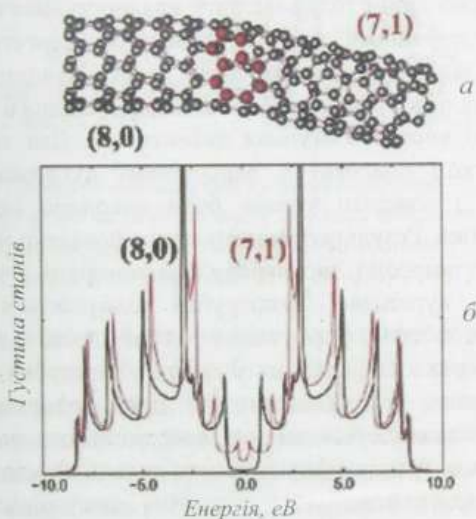


Рис. 4.78. а – атомна структура (8, 0) – (7, 1)

міжмолекулярного вуглецевого переходу. Темними кульками позначено атоми, що формують пару п'ятикутник-семикутник;

б – електронна густина станів нанотрубок (8, 0) і (7, 1). (Згідно з Chico L., Crespi V.H., Benedict L.X. et al. Phys. Rev. Lett., 96 (1996) 971)

Нанотрубка (8, 0) – це напівпровідникова структура. Вона має заборонену зону з шириною близько 1,2 еВ. Нанотрубі (7, 1) притаманні практично металеві властивості, хоча, якщо точніше, поблизу рівня Фермі можливе виникнення вузької щілини, індукованої викривленням моноатомного графітового шару. Отже, об'єднання напівпровідникової і металеві нанотрубок, використовуючи 5-7 пару, інкорпоровану в гексагональну сітку, може бути запропоноване як основа нанодіодів чи молекулярних діодів для наноелектроніки.

Вуглецева нанотрубка може втрачати атоми, наприклад, внаслідок опромінення чи повторного випаровування під час росту. Як реагуватиме поверхня нанотрубки на такі втрати? Результатом цього процесу могла би бути або структура високої дефектності початкових розмірів, або цілком реконструйована атомна сітка стиснутого розміру. Експериментальні мікроскопічні спостереження за поведінкою ізольованих одностінних вуглецевих нанотрубок упродовж їхнього електронного опромінення вказують на істотне зменшення діаметра трубки від вихідної величини близько 1,36 нм до неймовірно малих розмірів – приблизно 0,4 нм, тобто найменших з діаметрів нанотрубок, які коли-небудь спостерігалися.

В умовах постійного опромінення нанотрубки повільно і постійно втрачають атоми вуглецю. Втрата атомів створює вакансії. Вакансії можуть об'єднуватися у великі діри і тоді внаслідок наявності висячих зв'язків, які асоціюються з такими дефектами, система ставала би енергетично нестабільною. Тому відбувається заліковування цих дірок перегрупуванням атомів поверхні нанотрубки. У результаті формується циліндр меншого діаметра з моноатомною поверхнею високого ступеня дефектності. Для того, щоб зрозуміти природу реконструкції поверхні в одностінних вуглецевих нанотрубках у процесі вилучення з поверхні атомів, були виконано модельні розрахунки молекулярної динаміки. Результати моделювання показано на рис. 4.79.

Моделювання показало, що перебудова поверхні і зменшення розмірів досконалої (10, 10) вуглецевої нанотрубки відбувається переважно через насичення обірваних зв'язків, формування у такий спосіб кільця з відмінною від шести кількістю сторін і спарювання у ґратці нанотрубки дефектів типу 5-7. Симулювання виявило, що більшість із дірок, сформованих створенням вакансій у ґратці, заліковуються зміною координатного оточення атомів вуглецю від двох до трьох сусідів з формуванням сильно дефектної сітки.

На різних стадіях перебудови поверхні спостерігалися різні негексагональні кільця, такі, як квадрати, п'ятикутники, семикутники, восьмикутники, дев'ятикутники і десятикутники. Однак кільця з великою кількістю сторін виявляються нестабільними і зникають за механізмом Stone-Wales, який веде до структури шестикутників з включеннями п'ятикутних і семикутних кілець. На рис. 4.79, б показана реконструйована поверхня нанотрубки (10, 10) після того, як з неї було видалено половину атомів. Найстабільнішою виявилася структура,

поверхня якої містить п'ятнадцять пар дефектів типу 5-7. Як наслідок реконструкції дуже істотно зростає густина станів вільних електронів в околі енергії Фермі (рис. 4.79, в і з). Хоча очевидно залишається металева поведінка перебудованої нанотрубки, сингулярності ван Гова, які виникають у досконалій нанотрубці (рис. 4.79, в), практично зникли для дефектної нанотрубки (рис. 4.79, з), що наводить на думку, що така сильна дефектність зменшує обмеження свободи руху для електронів у радіальному напрямку нанотрубки і вказує на зменшення ступеня одновимірної природи провідності одностінних дефектних вуглецевих нанотрубок.

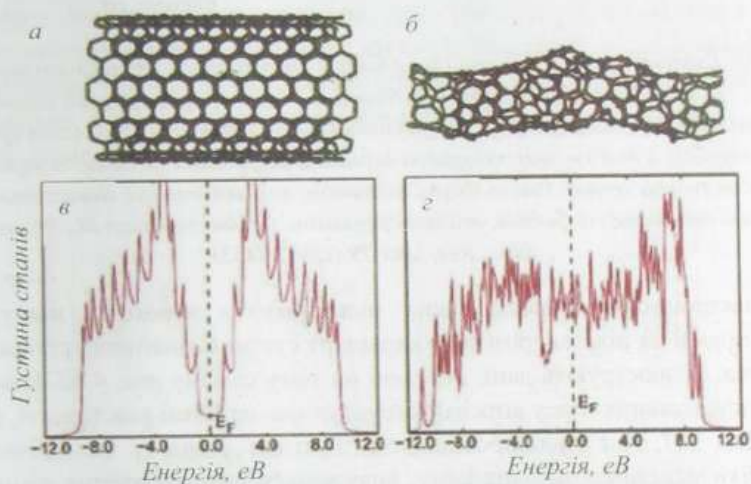


Рис. 4.79. Поверхня одностінної вуглецевої нанотрубки (10, 10) і густина станів до (а і в) та після (б і з) того, як з неї у випадковий спосіб по довжині трубки було вилучено 200 атомів вуглецю. (Згідно з Aayan P.M., Ravicurnar V., Charlier J.-C. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 1437)

Важливу роль семикутні кільця відіграють у формуванні молекулярних переходів вуглецевих нанотрубок різної геометрії. Переходи конфігурацій типу "X", "У" і "Т", сформовані у результаті ковалентного з'єднання перехрещених одностінних вуглецевих нанотрубок за допомогою зварювання електронним пучком за підвищених температур, як з'ясувалося, є стабільними після закінчення процесу опромінення. Наявність семикутників виявилася ключовою у топології таких молекулярних переходів, сформованих нанотрубками. Один із таких переходів на прикладі ідеального "X" – з'єднання armchair (5, 5)-нанотрубки, що перетинається з zigzag (11, 0)-нанотрубкою, показано на рис. 4.80. Для того, щоб створити гладку топологію переходу, в кожену область перетину повинно бути введено по шість семикутників.

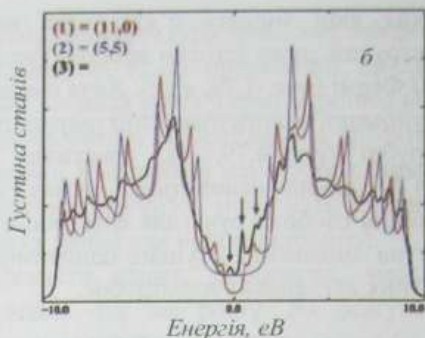
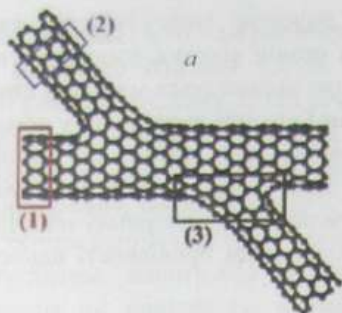


Рис. 4.80. Електронні властивості ідеального X -переходу (а), створеного перетином між $(5, 5)$ і $(11, 0)$ вуглецевими нанотрубками. б – одновимірна густина електронних станів напівпровідникової $(11, 0)$ (червона крива), металевої $(5, 5)$ (синя крива) нанотрубок, а також молекулярного переходу, усереднена по області перетину нанотрубок (чорна крива). Рівень Фермі відповідає нульовій енергії. Локалізовані стани, зумовлені наявністю дефектів, вказані стрілками. (Згідно із Menon M., Srivastava D. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4453)

Електронні властивості таких молекулярних переходів можуть бути проаналізовані на підставі розгляду характеру густини квантових станів вільних електронів. Її ілюструють дані, наведені на тому самому рис. 4.80. Нанотрубка $(5, 5)$ як представник класу armchair-структур має металеві властивості, а zigzag-нанотрубка $(11, 0)$ є напівпровідником. Густина станів у тих областях, де нанотрубки перетинають одна одну, виявляється підвищеною на рівні Фермі, що вказує на сильну металеву поведінку.

Наявність семикутників у перехідних областях зумовлює наявність локалізованих донорних станів у зоні провідності, показаних на рис. 4.80, б стрілками. Новий невеличкий пік густини станів у валентній зоні поблизу рівня Фермі, який також показаний стрілкою, можливо, спричинений сильним викривленням графітового шару в області переходу. Іншою характерною рисою області переходу є чітко виражене зменшення особливостей ван Гова, які наявні в електронному спектрі густини станів вихідних нанотрубок і які явно зникають в області переходу. Це чітко ілюструє зменшення одновимірного характеру цієї частини молекулярної структури нанотрубок, що перетинаються.

Істотні зміни електронної структури вуглецевих нанотрубок викликає їхнє легування сторонніми домішками. Загалом модифікування властивостей систем субмікронних розмірів за допомогою легування пов'язане зі значними труднощами, оскільки введення сторонніх домішок викликає гігантські напруження всередині таких ультрамалих структур. У вуглецевих нанотрубках ситуація дещо краща, оскільки нанотрубки є поверхневими структурами.

Найпридатнішими для використання як легувальні домішки у вуглецевих нанотрубках є найближчі до вуглецю хімічні елементи – бор і азот. Бор, у структурі якого на один електрон менше за вуглець, є ефективним акцептором. Азот, навпаки, є донором, оскільки його електронні оболонки містять сім електронів. Вплив бору та азоту на властивості вуглецевих нанотрбок був досліджений за допомогою тунельної сканувальної електронної мікроскопії, яка дає змогу безпосередньо досліджувати енергетичний розподіл локальної електронної густини станів. На рис. 4.81 результати таких досліджень показано на прикладі легованих бором і азотом вуглецевих нанотрбок (10, 10). З наведених даних видно, що як вихідна структура, так і леговані як бором, так й азотом вуглецеві нанотрубкі мали металевий характер. Введення легувальної домішки в обох випадках приводить до появи в локальній густині станів поблизу рівня Фермі сильно локалізованих акцепторних станів у разі домішки бору, і донорних станів у разі домішки азоту.

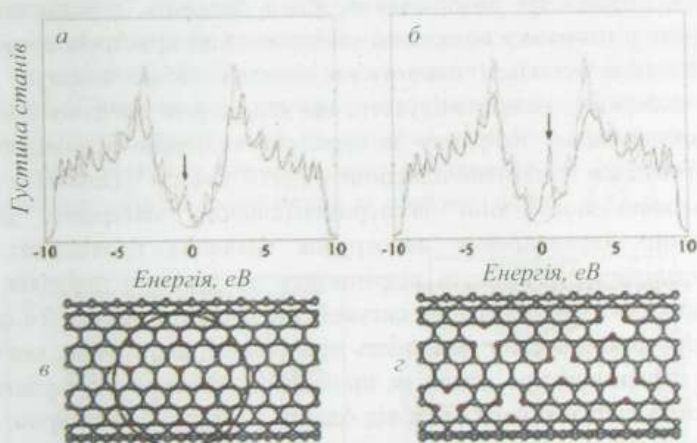


Рис. 4.81. Вуглецеві нанотрубкі, леговані бором та азотом: а, б – порівняння одновимірної густини електронних станів легованої (чорна крива) і вихідної нанотрубки (10, 10): а – домішка бор; б – домішка азот. Рівень Фермі розміщується при нульовій енергії. Локалізовані акцепторні (а) і донорні (б) стани, вказані стрілками, спричинені наявністю атомів В і N відповідно; в, г – найпростіші моделі, які пояснюють експериментальні енергетичні залежності густини станів легованих (10, 10) нанотрбок: в – атом бору (червоні кульки) зв'язується з трьома атомами вуглецю (сині кульки); г – атом азоту (червоні кульки) зв'язується з двома атомами вуглецю (сині кульки). (Згідно із Carroll D.L., Redlich Ph., Blasé X. et al. Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 2332; Czerw R., Terrones M., Charlier J.-S. et al. Nano Lett. 1 (2001) 457)

Розрахунки з перших принципів показують, що кількісні зміни густини станів нанотрбок, легованих бором, які фіксуються експериментами за допомогою тунельної мікроскопії, не можуть бути пояснені впливом простого

домішкового центру типу домішки заміщення. Найпростіша модель, яка дає змогу задовільно пояснити ці зміни, – це модель утворення під час легування нанорозмірних доменів з острівців складу BC_3 , які розташовуються на поверхні нанотрубки так, як показано на рис. 4.81, в. З аналогічних розрахунків випливає, що за характер металевий поведінки вуглецевих нанотрубок, легованих азотом, і появу в них електронних донорних станів поблизу рівня Фермі відповідає дефект типу, показаного на рис. 4.81, б, коли атом N межує тільки з двома атомами C .

16.5. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Електропровідність вуглецевих нанотрубок є ключовим параметром, від величини і можливості вимірювання якого залежать перспективи їхнього використання у напрямку подальшої мініатюризації пристроїв сучасної електроніки. Оскільки вуглецеві нанотрубки являють собою згорнуту в циліндр графітову поверхню, можна очікувати, що характерне значення їхньої провідності у поздовжньому напрямку за порядком величини відповідає значенню провідності вздовж графітової площини – $2,6 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Однак, як випливає з аналізу накопиченого нині експериментального матеріалу, навіть для індивідуальних одношарових нанотрубок значення провідності, отримані різними дослідниками, можуть відрізнятися на декілька порядків величини. Щодо багатшарових нанотрубок ситуація ще неоднозначніша. Те саме можна сказати і про температурну залежність провідності нанотрубок, яка зазвичай є джерелом інформації про механізм провідності матеріалу. Результати різних експериментів відрізняються один від одного не тільки характером, але навіть знаком подібної залежності як для одношарових, так і для багатшарових нанотрубок. Тому, перш ніж перейти до безпосереднього розгляду питання щодо електропровідності вуглецевих нанотрубок, необхідно зробити декілька вступних зауважень.

Перше – коли йдеться про електропровідність як характеристику вуглецевих нанотрубок, необхідно розрізнити провідність індивідуальних нанотрубок (одношарових та багатшарових) і провідність матеріалу, сформованого нанотрубками як структурними елементами. Якщо провідність індивідуальних вуглецевих нанотрубок визначається передовсім їхньою геометричною структурою і наявністю дефектів, то провідність матеріалу, сформованого нанотрубками, значною мірою залежить від ступеня контакту між сусідніми трубками, а також від наявності і складу домішок. Внаслідок цього як абсолютні значення, так і характер температурної залежності провідності подібних

матеріалів визначаються не тільки методом, що використовується для отримання нанотрубок, але й ступенем їхнього очищення.

Друге – під час постановки експерименту і трактування його результату необхідно обов'язково брати до уваги методичний аспект проблеми визначення електропровідності вуглецевих нанотрубок. Коли йдеться про величину електропровідності таких мініатюрних об'єктів, якими є вуглецеві нанотрубки, то першочергового значення набувають питання створення на експерименті струмових та вимірних електричних контактів до нанотрубок. З одного боку, це зв'язано з мініатюрними розмірами нанотрубок, що створює труднощі для здійснення надійних вимірювань, а з іншого – з надзвичайно низьким опором індивідуальної нанотрубки, який, як правило, є значно нижчим за опір підвідних контактів. Тому виникає необхідність забезпечити таку схему вимірювань, за якої роль контактів могла би бути зведеною до мінімуму. Одна з найпростіших для визначення електропровідності чи опору зразка чотиризондова схема вимірювання у застосуванні до нанотрубок має вигляд, показаний на рис. 4.82, а, коли для вимірювань нанотрубка просто кладеться на струмові і вимірні електроди чи останні напилюються поперек нанотрубки, що розміщена на підкладці. Водночас, завдяки розвитку техніки маніпулювання нанометровими об'єктами, нині реалізуються і витонченіші двозондові схеми вимірювань на основі електронних чи атомних силових мікроскопів, коли для створення одного контакту використовується наконечник мікроскопа, а для іншого, наприклад, розплавлений метал, як показано на рис. 4.82, б.

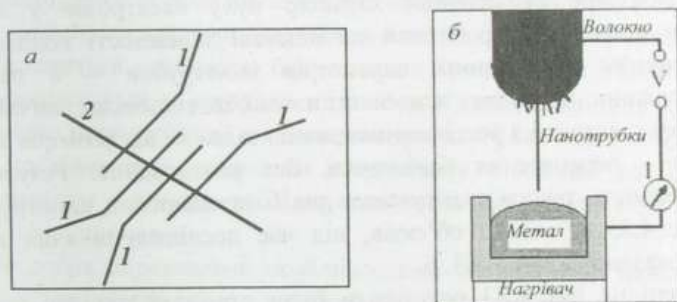


Рис. 4.82. Схема вимірювання опору індивідуальних вуглецевих нанотрубок: а – чотиризондовий метод: 1 – контактні зонди, 2 – нанотрубка; б – двозондовий метод: нанотрубка нанесена на зонд електронного мікроскопа і може за його допомогою опускатися у рідкий метал. Опір може бути виміряний як функція величини занурення нанотрубки у рідкий метал, тобто її довжини

Крім того, завжди існує необхідність прив'язки отриманих експериментально значень до реальної чистоти зразків і досконалості нанотрубок. Останні, як ми бачили, кардинально впливають на густину квантових

електронних станів у нанотрубках, а відтак і на всі зв'язані з густиною станів їхні характеристики, зокрема й електропровідність.

Насамперед саме методичними проблемами, вочевидь, можна пояснити те, що у наявних сьогодні експериментальних даних щодо електропровідності вуглецевих нанотрбок спостерігається, як зазначалося на початку, величезний розкид, який стосується не тільки абсолютних значень цього параметра, а і його залежності від зовнішніх чинників, зокрема такого важливого, як температура. Зважаючи на це, ми розглянемо тут тільки ті питання, які певною мірою є вже такими, що не викликають значних сумнівів. До них належить рівень здатності нанотрбок проводити електричний струм, балістичний характер руху електронів у нанотрубках і квантування їхнього опору.

Як ми вже з'ясували, залежно від діаметра і киральності вуглецевих нанотрбок вони можуть володіти металевою провідністю або провідністю, притаманною напівпровідникам. У металевому стані провідність вуглецевих нанотрбок дуже велика. Відповідно до наявних оцінок такі нанотрубки можуть пропускати струми густиною до мільярда ампер на квадратний сантиметр. Для порівняння: мідний провід виходить з ладу за густини струму, на три порядки нижчої, – мільйон ампер на квадратний сантиметр – внаслідок того, що за таких струмів виділення джоулевого тепла призводить уже до плавлення проводу.

Однією з причин високої провідності вуглецевих нанотрбок є балістичний характер руху електронів вздовж осі нанотрубки, коли останні можуть пролітати з краю в край нанотрубки, не розсіюючись. Тому великий струм не нагріває вуглецеву нанотрубку так, як мідний провід.

Висновок про балістичний характер руху електронів у вуглецевих нанотрубках може бути зроблений на підставі залежності кондактансу від характеристичних структурних параметрів нанотрубки – її поперечного перерізу і довжини. Якщо такі залежності плавні, це відповідає звичайному класичному руху електрона з розсіюванням, якщо залежно від розмірів кондактанс квантується – перенесення балістичне, без розсіювання. Результати, які доводять наявність такого квантування для багат шарових нанотрбок, наведені на рис. 4.83, *а*, вигляд об'єктів, під час дослідження яких вони були одержані, показано на рис. 4.83, *б*.

Наведені на рис. 4.83 результати були отримані під час дослідження багатостінних вуглецевих нанотрбок, одержаних електродуговим методом. Нанотрубки були переважно прямими, мали довжину від 1 до 10 мкм, зовнішній діаметр коливався від 5 до 25 нм, внутрішній – від 1 до 4 нм, кількість шарів становила приблизно п'ятнадцять. Нанотрубки різної довжини формувалися у в'язанки, як показано на рис. 4.83, *б*. Одна з усіх нанотрбок у досліджуваних зразках завжди істотно домінувала за довжиною над іншими. Зразки розміщалися на кінці зонда електронного мікроскопа, який використовувався як один електричний контакт до нанотрбок. Іншим контактом слугував розплавлений метал (рис. 4.82, *б*).

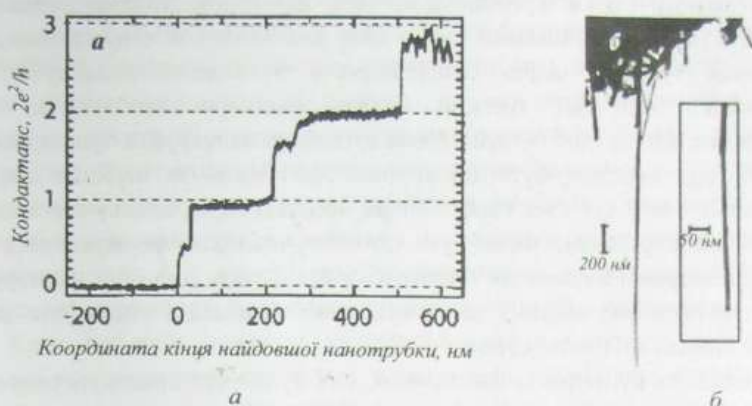


Рис. 4.83. а – кондуктанс багат шарових нанотрубок як функція глибини їхнього занурення у розплавлений метал, знята за експериментальною схемою, показаною на рис. 4.82; б – мікрофотографія одного із досліджуваних зразків, отримана методом електронної мікроскопії на просвіт. (Згідно з Frank S., Poncharal P., Walt Z.L., de Heer W.A. Science 280 (1998) 1744)

Як добре видно, коли нанотрубка входить у контакт з розплавленим металом, кондуктанс стрибком зростає від нуля до величини одного кванта провідності $G_0 = 2e^2/h$ і залишається сталим упродовж тривалого занурення вуглецевої нанотрубки у розплавлений метал, що еквівалентно зменшенню відстані між вимірними зондами. Постійне значення кондуктансу зразка змінної довжини узгоджується з моделлю балістичного провідника з постійним перерізом і не узгоджується з моделлю класичного провідника, для якого кондуктанс обернено пропорційний до довжини зразка. Наявність цієї балістичної особливості провідності зі значенням кондуктансу, близьким до G_0 , є дуже вагомим свідченням того, що досліджувана вуглецева нанотрубка є справді квантованим провідником.

Іншими добре вираженими особливостями кондуктансу, наведеного на рис. 4.83, а, є наявність чітко вираженого протяжного плато, на якому провідність дорівнює $2G_0$, а також те, що кондуктанс не одразу зростає до G_0 чи $2G_0$, а дорівнює приблизно $0,5G_0$ чи $1,5G_0$ упродовж 25 – 40 нм на початковій стадії формування сходинок. Поява сходинок з подвоєним кондуктансом спричинена тим, що під час опускання зразка у розплавлений метал ще одна нанотрубка ввійшла в контакт з ним, а отже, кількість нанотрубок, що забезпечують провідність, подвоїлася. Наявність невеличких плато з приблизно напівцілим кондуктансом зумовлена формою нанотрубок, а саме тим, що їхні закінчення мали конічний характер.

Вважається, що у разі багат шарової нанотрубки у формуванні її кондуктансу бере участь тільки один шар – зовнішній. Оскільки одношарові

вуглецеві нанотрубки є провідниками або напівпровідниками залежно від киральності (n, m) і металевими є ті з них, для яких $n-m$ є кратним до 3, то тільки одна третина шарів багатошарової вуглецевої нанотрубки буде провідниками, інші дві третини будуть напівпровідниками чи майже діелектриками. Отже, щоб багатошарова вуглецева нанотрубка була провідною, верхній її шар повинен бути провідним. Наступний за верхнім шар буде ізолювальним, тому він і всі глибші шари не даватимуть внеску в кондактанс. Крім того, зовнішній шар може бути єдиним учасником формування кондактансу багатошарової вуглецевої нанотрубки ще й тому, що опір нанотрубки у напрямку, перпендикулярному до її осі, дуже великий і відповідно шари є ефективно ізолювані один від одного.

Провідність вуглецевих нанотрубок, як і будь-яких інших упорядкованих структур, залежить від їхньої дефектності. На рис. 4.84 показано вплив вакансій на характер провідності металевих (n, n) вуглецевих нанотрубок. Як видно, у разі зміни положення рівня Фермі кондактанс досконалої нанотрубки або зберігається постійним, доки рівень Фермі залишається у межах одновимірної енергетичної зони, або змінюється стрибком на величину, кратну до одиниці кванта провідності $G_0 = 2e^2/h$, коли рівень Фермі переходить у наступну одновимірну зону. Наявність вакансії порушує постійність кондактансу і зменшує його величину. Це зменшення особливо істотне для нелегованої системи, коли рівень Фермі відповідає енергії $E = 0$. Воно сягає величини одного кванта провідності $2e^2/h$, зменшуючи кондактанс на 50% відносно досконалої нанотрубки.

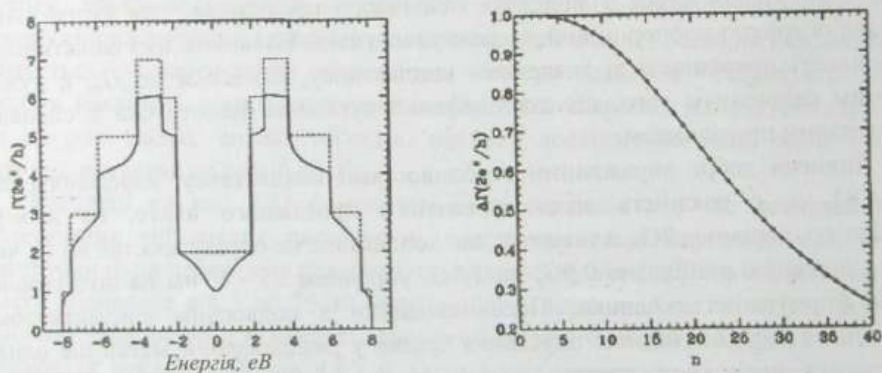


Рис. 4.84. а – кондактанс $(4, 4)$ вуглецевої нанотрубки з вакансією (суцільна лінія) і досконалої $(4, 4)$ нанотрубки (штрихова лінія) як функція енергії Фермі; б – різниця між кондактансами (n, n) нанотрубок без вакансії і з вакансією як функція n .
(Згідно з Chico L., Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L. Phys. Rev. B, 54 (1996) 2600)

Дані рис. 4.84, б ілюструють різницю між кондактансами (n, n) вуглецевих нанотрубок без вакансії і з вакансією як функцію n для значення енергії Фермі $E_F = 0$. Оскільки збільшення значення індексу n вуглецевої (n, n) нанотрубки означає зростання її радіуса, це еквівалентно залежності зміни кондактансу нанотрубки під впливом вакансії залежно від її радіуса чи довжини кола основи. Якщо вакансія введена, кондактанс зменшується і це зменшення тим істотніше, чим вужча нанотрубка. З фізичної точки зору зростання радіуса нанотрубки відповідає зміні характеру її поведінки від квазіодновимірної до квазідвовимірної. А у досконалому двовимірному графітовому шарі зміни у кондактансі, спричинені наявністю одиначної вакансії, є нехтовно малими.

Крім дефектів поверхні нанотрубок, які викликають відхилення від ідеальної гексагональної структури, впливати на провідність може і наявність приєднаних радикалів, наприклад, OH , CO тощо, які змінюють положення валентної зони і зони провідності нанотрубки.

16.6. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ І МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Вуглецеві нанотрубки утворюються за високих температур у результаті специфічних хімічних перетворень широкого спектра матеріалів, які містять вуглець. Реалізації процесів, що приводять до формування нанотрубок, сприяють доволі різноманітні фізичні умови. Вони, своєю чергою, визначають набір тих технологічних методів, які можуть бути застосовані для отримання нанотрубок.

Типовими і найпоширенішими нині методами вирощування вуглецевих нанотрубок, які тією чи іншою мірою здатні забезпечити можливість їхнього синтезу у макроскопічних кількостях, є:

- розпорошення графіту в полум'ї електричної дуги;
- розпорошення графіту під впливом лазерного випромінювання;
- каталітичний розклад вуглеводнів.

Саме ці методи детально розглядаються та аналізуються нижче.

16.6.1. Електродуговий метод вирощування нанотрубок

Історично першим серед методів синтезу вуглецевих нанотрубок був метод, що ґрунтується на використанні дугового розряду. Дугу запалюють між графітовими електродами в атмосфері інертного газу, зазвичай гелію, хоча для забезпечення появи нанотрубок у продуктах горіння графіту можуть бути використані й інші газу, наприклад, аргон чи азот. Метод дає змогу отримувати

вуглецеві нанотрубки у кількостях, достатніх для їхніх детальних фізико-хімічних досліджень.

Суть електродугового методу вирощування нанотрубок зводиться до такого. У дуговому розряді постійного струму з графітовими електродами за напруги 15–25 В, струму у декілька десятків чи сотень ампер, відстані між електродами у декілька міліметрів і тиску інертного газу у декілька сотень тор відбувається інтенсивне термічне розпорошення матеріалу анода. Продукти розпорошення осідають у тих частинах технологічної камери, які мають низьку температуру. Передовсім це охолоджені стінки розрядної камери, а також поверхні катода, який холодніший за анод. Саме в катодному осаді, як уже зазначалося, і були вперше виявлені вуглецеві нанотрубки.

Як ми вже бачили, електродуговий метод успішно застосовується для виробництва фулеренів. Тепер ми говоримо про те, що цей самий метод є одним з основних для синтезу нанотрубок. Очевидно, такий стан речей є природним, оскільки і фулерени, і нанотрубки є продуктами одного й того самого хімічного елемента – вуглецю. Водночас, як показали детальні дослідження з оптимізації виробництва нанотрубок і підвищення їхнього відносного виходу, умови горіння дуги з графітовими електродами, оптимальні для виробництва нанотрубок, і умови її горіння, сприятливі для одержання фулеренів, відрізняються між собою. Найбільше ці відмінності стосуються тиску буферного газу гелію. В оптимальних з погляду виробництва нанотрубок умовах цей тиск становить не 100–150 Тор, як під час виробництва фулеренів, а є істотно більшим і досягає рівня близько 500 Тор.

У перших технологічних експериментах з вирощування вуглецевих нанотрубок електродуговим методом їхній відносний вміст у катодному осаді не перевищував декількох процентів. Завдяки оптимізації установок, спроектованих спеціально для цієї мети, вдалося доволі істотно підвищити продуктивність виробництва вуглецевих нанотрубок. Їхню сумарну масу, яку отримують під час одного технологічного експерименту, почали вимірювати у грамах, а відносний вміст у катодному осаді сягнув величини близько 60%. Схема однієї з таких оптимізованих установок показана на рис. 4.85.

Аналіз параметрів процесів росту вуглецевих нанотрубок та їхнього впливу на вихід корисного кінцевого продукту допоміг встановити, що основними технологічними чинниками, які мають вирішальне значення для формування нанотрубок, є наявність буферного газу і величина його тиску, діаметр катода, тепловий режим процесу, стабільність параметрів дугового розряду та струм горіння дуги. Про тиск буферного газу ми вже говорили. Розглянемо тепер й інші параметри.

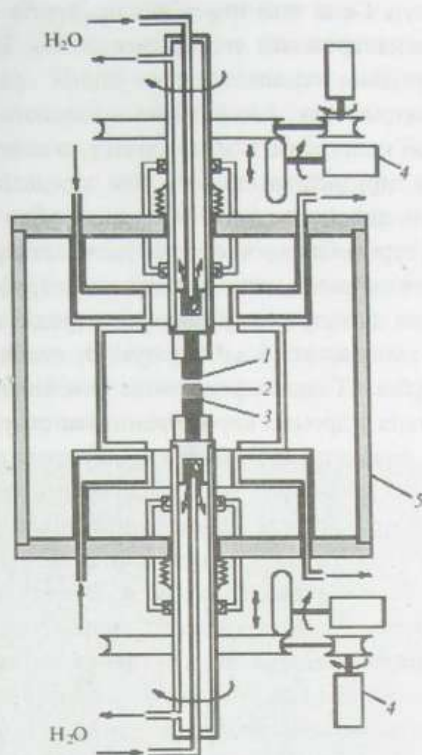


Рис. 4.85. Схема електродугової установки для отримання нанотрубок у кількості, що вимірюється грамами: 1 – графітовий анод; 2 – осад, що містить нанотрубки; 3 – графітовий катод; 4 – пристрій автоматичної підтримки міжелектродної відстані на заданому рівні; 5 – стінка камери. Стрілками показано напрям прокачування води, що використовується для охолодження. (Згідно з Colbert D.T., Zhang J., McClure S.M. et al. *Science* 266 (1994) 1218)

Оскільки в електродугових процесах нанотрубки ростуть переважно в осаді, що формується на торцевій поверхні катода, то логічно, що більшого їхнього виходу можна очікувати, збільшуючи діаметр катода. Але збільшення поперечного перерізу електродів породжує низку супутніх чинників, які не завжди сприяють формуванню якісних нанотрубок. Одним із них є збільшення струму, який може забезпечити існування електричної дуги. Збільшення струму дуги, своєю чергою, призводить до більшого нагрівання електродів, особливо їхньої серцевинної частини, де концентрація тепла є найвищою. Таке перегрівання, зрозуміло, може виявитися негативним чинником, у результаті впливу якого може відбуватися термічне зрощення, спікання нанотрубок між собою, подібно до процесів фулерен-фулеренової коалесценції, які легко здійснюються

за високих температур. Саме така поведінка продуктів електродугового розпо-
рошення графіту і спостерігалася експериментально. Виявилося, що робота з
графітовими електродами типових для ранніх експериментів діаметрів
(приблизно 6 міліметрів) дає змогу відносно просто отримувати збагачені
нанотрубками катодні композити. Однак перехід до електродів з діаметрами, які
перевищують 10 мм, призводить до того, що композит, який формується на
торці катода, стає неоднорідним і містить нанотрубки тільки у периферійній
області, тоді як його серцевина просто спікається і затвердіває. А це означає, що
вирішення проблеми підвищення виходу нанотрубок в електродугових
процесах збільшенням діаметра графітових електродів потребує розроблення і
вжиття запобіжних заходів, які б забезпечували необхідний тепловий режим
формування нанотрубок. Таким ефективним запобіжним заходом виявилось
охолодження електродів у процесі вирощування нанотрубок.

Експерименти показали, що якщо масивні графітові електроди належно
охолоджувати під час горіння дуги, то можна досягти формування однотипного
плоского вуглецевісного композита на поверхні катода й уникнути спікання його
серцевини. Наведені міркування в сукупності з експериментальними даними
дають змогу підсумувати, що для досягнення оптимального теплового режиму
технологічного процесу електродугового вирощування нанотрубок обо-
в'язковим є забезпечення ефективного відведення тепла від електродів. З цією
метою, зокрема, в установці, яка наведена на рис. 4.85, графітові електроди
поміщали у мідні вставки, які охолоджували за допомогою багатоканальної
системи прокачування води. На практиці використовують й інші системи
охолодження графітових електродів, наприклад, охолодження за допомогою
зрідженого азоту.

Для максимального виходу вуглецевих нанотрубок у графітовій сажі
параметри дугового розряду між графітовими електродами під час горіння дуги
повинні обов'язково підтримуватися стабільними. Що насамперед може змі-
нити умови такого горіння, якщо живлення дуги є фіксованим? Відповідь
напрошується сама собою – це зміна відстані між електродами, яка неминуче
виникає внаслідок розпорошення графітового анода електродуговим розрядом.
Щоб запобігти цим змінам, сучасні установки електродугового вирощування
вуглецевих нанотрубок обладнують спеціальними автоматизованими прист-
роями, які підтримують відстань між електродами на фіксованому рівні. Типове
значення цієї відстані лежить у межах 1–2 мм.

Які ж зі стабільних параметрів горіння дуги є оптимальними для
вирощування вуглецевих нанотрубок? Експериментально було встановлено, що
оптимізації параметрів росту нанотрубок сприяє використання малих струмів.
Для підвищення виходу нанотрубок бажано знизити струм дуги до рівня
мінімально можливого, який ще здатний підтримувати її горіння стабільним.

Випадкове підвищення струму лише упродовж кількох хвилин перетворює добру сажу з високим вмістом нанотрубок на непридатний для досліджень шматок спеченого графіту. Так, у наведеній на рис. 4.85 установці з використанням циліндричних електродів діаметром 12,5 мм напруга дуги становила 17–20 В, а струм змінювався у діапазоні 110–130 А. У разі використання електродів з діаметром 19 мм за тієї самої напруги струм становив 250–300 А. Неважко бачити, що ці різні за величиною діапазони струму відповідають одному і тому самому діапазону його густини – приблизно 22–26 А / см². В обох випадках близько 90 % всієї маси вуглецю, яка виділялася з анода в результаті його термічного розпорощення, осідала безпосередньо на катоді.

Типовий вигляд вуглецевого катодного композита, який формувався у разі використання наведеної на рис. 4.85 установки на охолоджуваному катоді великого діаметра, показано на рис. 4.86.

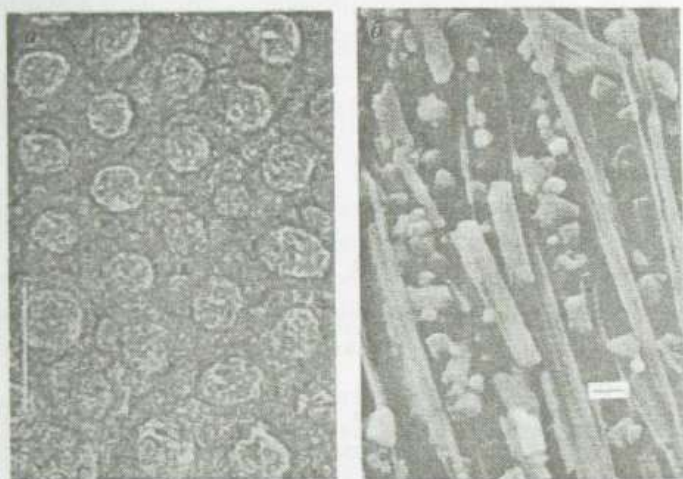


Рис. 4.86. а – зображення торця частини вуглецевого катодного композита, виготовленого з використанням катода діаметром 19 мм, одержане на сканувальному електронному мікроскопі за низької роздільної здатності. Видно регулярне розташування вершин циліндричних утворень (фаза 1) і перехідні області між циліндрами (фаза 2). Шкала масштабу – 100 мкм; б – мікрознімок за допомогою того самого мікроскопа за високої роздільної здатності зразка, виколеного вздовж циліндричної колони. Видно нанотрубки, орієнтовані вздовж осі колони, і дрібний бій. Шкала масштабу – 750 Å. (Згідно з Colbert D.T., Zhang J., McClure S.M. et al. *Science* 266 (1994) 1218)

Фотографії, наведені на рис. 4.86, одержані за допомогою сканувального електронного мікроскопа з повернутого до анода торця композита. Як можна помітити, вуглецевий композит має ніби “двофазний” характер. Одну фазу, яку

ми для простоти називатимемо "фаза 1", формують утворення, які проєктуються в торець у фігури, близькі за формою до круга. У просторовому аспекті це циліндроподібні утворення. Простір між цими циліндричними утвореннями суцільно заповнюють перехідні області, які ми називатимемо "фаза 2". Подібний двофазний характер загалом є специфічною особливістю композитів великого діаметра, що формуються електричною дугою. Циліндричні утворення фази 1 формують доволі регулярну структуру, переріз якої нагадує двовимірну гексагональну ґратку. Одержане в експериментах за оптимальних умов росту нанотрубок середнє значення діаметрів циліндрів було на рівні 50 мкм, хоча як діаметр циліндричних утворень, так і їхнє просторове розташування могли дещо змінюватися вздовж радіуса композита. Циліндри, що формують фазу 1, просторово відділені один від одного. Відстань між ними співмірна з діаметром, тобто є близькою до 50 мкм.

Дослідження поверхні свіжоприготованого катодного композита показали, що вершини циліндричних утворень мають сфероподібний характер. Поздовжнім скануванням цих утворень електронним променем на високій роздільній здатності вдалося встановити, що вони формуються нанотрубками, орієнтованими приблизно паралельно до осі росту циліндрів, які у багатьох місцях з'єднані, спечені між собою (рис. 4.86, б).

Перехідні області фази 2 складаються з великої кількості нанотрубок і мікрочасток, які співіснують у цих просторових проміжках без будь-якого визначеного упорядкування. Нанотрубки, наявні у зоні 2, загалом так тісно переплутані, що це не дає змоги звичайним мікроскопічним способом виміряти їхню довжину. Проте оцінки показують, що довжина індивідуальних нанотрубок може сягати 40 мкм.

Нині ще, мабуть, рано говорити про повне розуміння механізму росту нанотрубок під час електродугового розпорощення графіту. Наголосимо тільки на такому важливому моменті формування двофазного композита, як вплив фази 1 на формування дуги. Як вважається, мільйони паралельних відкритих нанотрубок цієї фази композита діють як високоефективні польові емітери – настільки ефективні, що ця польова емісія стає домінантним механізмом інжекції електронів у плазму дуги. Як результат, густина іонів вуглецю і потік електронів у плазмі концентруються в областях поблизу циліндроподібних жмутів нанотрубок зони 1. Така структура плазми, своєю чергою, підтримує і підсилює ріст зони 1 катодного композита.

Вуглецеві нанотрубки ростуть швидко тільки за умови, що їхні вершини відкриті. Хоча вільна енергія структури нанотрубки з відкритою вершиною є вищою за енергію закритої структури і за високих температур, які відповідають температурі поверхні катода за горіння дуги (приблизно 3000 °C) нанотрубка мала би бути вже закритою, концентрація негативного заряду високої густини

біля її вершини веде до різкого зростання кінетичного бар'єра закриття нанотрубки, що запобігає такому закриванню. Це екстремально високе поле зберігає кінці нанотрубок відкритими і, отже, не тільки підсилює емісію електронів з їхніх наконечників, але також сприяє притяганню позитивних іонів вуглецю, що забезпечує концентрування в цих областях переважаючої кількості вихідного для росту нанотрубок матеріалу. В результаті ріст композита набуває характеру формування системи з ознаками самоорганізації. Підсилення потоку C^+ іонів в області циліндричних утворень сприяє росту нанотрубок у межах цих утворень паралельно одна до одної. Підсилення буде тим більшим, чим вищою буде ефективність польової емісії і, відповідно, густина носіїв заряду. А для цього циліндричні жмути нанотрубок повинні розташовуватися так близько один до одного, наскільки це можливо, для забезпечення найвищої густини потоку іонів вуглецю. З іншого боку, якщо відстань між жмутами стане аж надто малою, закінчення будь-якого із них зазнаватиме екранувального впливу електричного поля сусідів, а отже, умови для його росту погіршаться. Тому повинна існувати певна оптимальна віддаль між циліндричними жмутами нанотрубок у композиті, що формується під впливом електричної дуги на катоді, яка приблизно дорівнює діаметру окремо взятого циліндра.

Результати прямих спостережень, виконаних з використанням електронної мікроскопії на просвіт за високої роздільної здатності показують, що нанотрубки, які входять до складу одного жмута, значно менше відрізняються своїми структурними параметрами одна від одної, ніж нанотрубки, що належать різним жмутах. Такі відмінності зумовлені неідентичними умовами синтезу, які реалізуються в різних областях плазми.

Внаслідок взаємодії буферного газу гелію з іонами вуглецю утворюються бокові потоки газу, спрямовані убік від вершин циліндричних жмутів нанотрубок. Ці потоки є відповідальними за формування перехідних областей зони 2.

Ефективним способом подальшого розвитку технології отримання вуглецевих нанотрубок із заданими характеристиками у дуговому розряді є застосування каталізаторів. З хімії відомо, що швидкість хімічної реакції між двома речовинами за однієї і тієї самої температури можна збільшити або зменшити введенням у реакційну суміш третьої речовини, яка сама під час реакції не зазнає кількісних змін, але впливає на її перебіг. Ті з речовин, які підвищують швидкість перебігу хімічної реакції, називаються каталізаторами. Хоча однозначного і вичерпного розуміння механізму каталізу нині так і немає, відомо, що, як правило, каталізаторами є речовини, здатні утворювати з одним із реагуючих компонентів нетривкі сполуки, які швидко розкладаються, повертаючи в систему відповідні молекули в активованому вигляді.

Перелік хімічних елементів та їхніх сполук, які ефективно застосовуються як каталізатори при електродуговому синтезі вуглецевих нанотрубок, достатньо

широкий. До них належать метали лантаноїдного ряду – *Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er*, метали платинової групи *Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt*, метали залізо-нікелевої групи *Cr, Mn, Fe, Co, Ni*, інші матеріали, як-от *Li, Cu, Ag, Zn, B, Si, Ti, V, W* тощо, а також їхні оксиди й інші подвійні і навіть потрійні суміші.

Найпоширеніший спосіб введення металевих частин каталізатора в електророзрядну плазму полягає у заповненні поздовжнього каналу, який просвердлюють в торці анодного стержня, сумішшю дрібнодисперсних частинок металу з порошкоподібним аморфним вуглецем. Цю суміш впресовують в отвір, повернутий до катода. Під час горіння дуги анод розпорошується, каталізатор потрапляє в дугову плазму і через неї впливає на процес формування нанотрубок.

Низька відтворюваність результатів технологічних експериментів з вирощування вуглецевих нанотрубок, відмінність технологічних умов росту, які використовуються у різних експериментах, не дають змоги поки що зробити якісь надійні однозначні узагальнення. Проте деякі результати не викликають сумніву, а саме:

- Використання каталізаторів збільшує вихід нанотрубок у вуглецевій сажі, що формується у полум'ї електричної дуги.
- Різні групи металів мають різну каталітичну ефективність. Використовуючи елементи групи лантаноїдів, наприклад, можна, швидше за все, розраховувати на отримання багат шарових, не дуже довгих (десятки – сотні нанометрів) вуглецевих нанотрубок. Одержанню одношарових, порівняно довгих нанотрубок сприяє використання як каталізаторів металів групи платини і заліза.
- Підвищення ефективності отримання одношарових нанотрубок можна досягти використанням змішаних каталізаторів, до складу яких входять, наприклад, два метали групи заліза чи інша пара хімічних елементів.

У процесі термічного розпорошення матеріалу анода його продукти осідають на стінках технологічної камери, що охолоджується, на катоді (його циліндричній та плоскій поверхнях), а також формують газову фазу. Як вдалося встановити, вуглецеві системи, які у присутності каталізаторів формуються у різних місцях технологічної камери, істотно відрізняються за складом. Крім, власне, збільшення виходу вуглецевих нанотрубок, той чи інший тип каталізатора впливає і на переважне місце формування одношарових нанотрубок – чи то на плоскій поверхні катода, чи на циліндричній, чи у газовій фазі.

Наявність каталізаторів має й інший вплив на формування продуктів електродугового розпорошення графіту – вони значно розширяють набір частинок, які спостерігаються у катодному осаді. Поряд з нанотрубками формуються також частинки металу і його вуглецевих сполук (карбідів, наприклад GdC_2), які, як правило, виявляються загорнутими в одношарові чи багат шарові графітові оболонки.

На закінчення зазначимо, що від умов горіння дуги залежить не тільки процентний вихід нанотрубок, а й їхній розподіл за розмірами і кутом кінральності, які наразі погано відтворюються від одного технологічного експерименту до іншого.

16.6.2. Лазерний метод вирощування нанотрубок

Поряд з електродуговим методом термічного розпорошення графіту, для отримання нанотрубок застосовується також метод лазерного його випаровування в атмосфері буферного газу. Суть методу зводиться до такого. Графітову мішень розміщують у кварцовому контейнері, через який з невеликою швидкістю прокачують буферний газ (гелій або аргон) при тиску близько 500 Тор, і нагрівають. Торцеву поверхню мішені опромінують імпульсним лазером належної потужності, щоби домогтися її розпорошення. Потік буферного газу виносить продукти термічного розпорошення графіту з гарячої області, які осідають на поверхню металевого колектора, що охолоджується водою. На цій поверхні, поряд з іншими вуглецевими наноструктурами, і виростають нанотрубки, які є, як правило, багат шаровими. Переважного утворення в результаті лазерного розпорошування графіту одношарових вуглецевих нанотрубок можна домогтися введенням у графітову мішень металевих каталізаторів, зокнайкраще подвійних сплавів, які містять *Ni*, *Co*, *Fe*, *Y* і *Pt*. Оптимальний вміст матеріалу каталізатора в графітовій мішені становить близько 1 – 2 %.

З накопичених нині експериментальних даних можна зробити висновок, що найкращих за якістю нанотрубок результатів можна, швидше за все, досягти, опромінюючи у присутності каталізатора поверхню графіту імпульсами двох лазерів. За певних умов (тиск і сорт буферного газу, тип каталізатора, інтенсивність лазерного випромінювання) нанотрубки, що утворюються, характеризуються неймовірно вузьким розподілом за діаметрами і довжиною до декількох сотень мікрометрів. Нанотрубки у регулярний спосіб спілітаються в жмути, що містять сотні індивідуальних трубок, і скручуються у клубки та інші чудернацькі фігури. Розглянемо цей процес на конкретному прикладі.

В одному з доволі успішних експериментів нанотрубки вирощували за допомогою лазерного випаровування графітової мішені, до якої в кількості 1,2 ат. % додавали суміш *Ni* і *Co* у співвідношенні 50:50 у вигляді порошку з середнім розміром частинок близько 1 мкм у підігрітому до температури 1200 °С стані. Мішень опромінювали двома різними імпульсними лазерами коаксіально. Характеристики першого лазера були такими: довжина хвилі 0,532 мкм, діаметр світлового пучка 5 мм, енергія в імпульсі 254 мДж, частота імпульсів 10 Гц. Характеристики другого лазера: довжина хвилі 1,064 мкм, діаметр світлового пучка 7 мм, енергія в імпульсі 300 мДж. Імпульси другого

лазера слідували через 50 нс після імпульсів першого лазера. Така процедура забезпечувала однорідніше розпорощування мішені, яке здійснювали у потоці аргону за тиску 500 Тор. Продукти лазерного розпорощення піддавалися тепловій обробці у вакуумі при 1000 °С для очищення нанотрубок від C_{60} та інших малих фулеренів за допомогою їхньої сублимації. Результати експерименту показано на рис. 4.87.

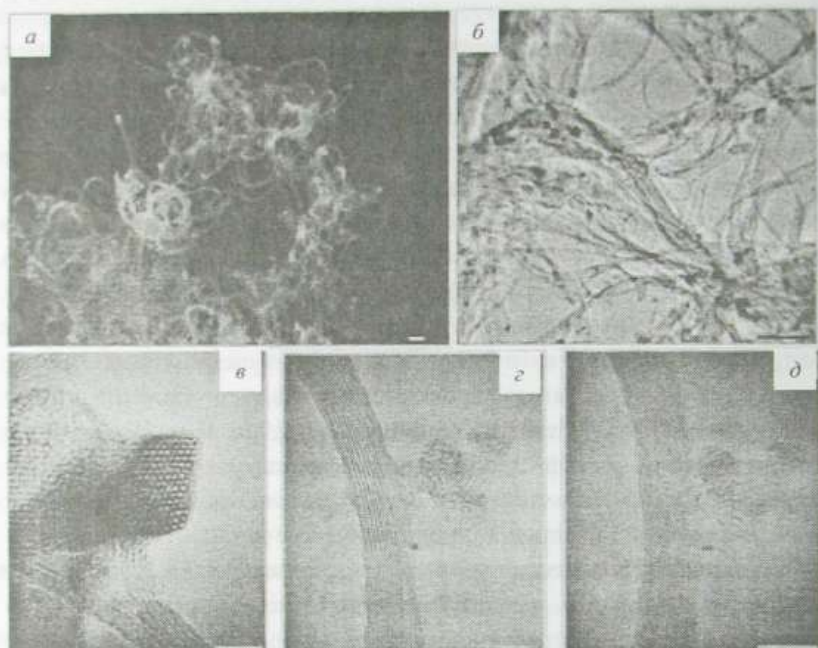


Рис. 4.87. Електронні мікрофотографії вуглецевого композита, сформованого внаслідок лазерного розпорощення графітової мішені двома імпульсними лазерами: а – загальний вигляд на сканувальному електронному мікроскопі; б – фрагмент, який демонструє, що сформований композит складається майже виключно з канатів з одностінних вуглецевих нанотрубок з невеликим вмістом частинок з графіту і металів каталізатора; в – одиничний канат, який складається з близько ста одностінних вуглецевих нанотрубок, самоорганізованих у структуру гексагональної симетрії; г, д – вид збоку на сегмент одного із канатів для двох азимутальних орієнтацій, що відрізняються на 30° . Шкала масштабування: а, б – 100 нм; в – 10 нм; г, д – 20 нм. б – д – мікрофотографії, отримані за допомогою електронної мікроскопії на просвіт. (Згідно з Thess A., Lee R., Nikolaev P. et al. Science 273 (1996) 483)

Методами дифракції рентгенівських променів та електронної мікроскопії на просвіт було встановлено, що в результаті застосування технології подвійного лазерного променя утворюються практично виключно одностінні вуглецеві нанотрубки. Вони є дуже близькими одна до одної за діаметром. Як

можна бачити з рис. 4.87, *a*, нанотрубки виростають не індивідуально, а формують багаточленні утворення на зразок канатів з десятків і сотень нанотрубок. Діаметр таких канатів лежить у межах від 10 до 20 нм, а довжина становить десятки–сотні мікрометрів. З електронної картинки виготовленого з вирощеного композита зразка, наведеної на рис. 4.87, *б*, видно, що канати одностінних нанотрубок зберігають свій діаметр постійним по всій довжині. Під час формування канатів трубки проявляють елементи самоорганізації, за яку, очевидно, відповідає ван-дер-ваальсівська взаємодія між ними, яка приводить до упорядкованого розташування нанотрубок у канаті, що характеризується гексагональною симетрією (рис. 4.87, *в*). Оцінка параметра ґратки, показаної на рис. 4.87, *в* гексагональної структури, дає приблизно 17 Å. Вигляд канатів вуглецевих нанотрубок “у профіль” показано на рис. 4.87, *г*, *д*. За електричними характеристиками канати мали металічну провідність, що, очевидно, свідчить про те, що домінує киральність сформованих за таких умов нанотрубок – (10, 10).

Вихід матеріалу канатів, що містили одностінні вуглецеві нанотрубки у композитах, сформованих дією на графітову мішень променів двох лазерів, оцінювався в межах від 70 до 90 %, при тому, що жодної багатостінної вуглецевої нанотрубки у картинках електронної спектроскопії на просвіт виявлено не було. Коли тільки один лазер використовувався для розпорошення графітової мішені, вихід жмутів одностінних нанотрубок був у межах 50–60 %. Кінці всіх одностінних вуглецевих нанотрубок мали досконалий вигляд закритої напівсферою чи ковпаком структури і не містили жодних асоціатів з металевими каталізаторами. Частинки *Ni-Co* каталізатора у випадковий спосіб розподілялися у композиті і зазвичай вмонтовувалися у шматочки аморфного вуглецю.

Важливою особливістю лазерного методу отримання вуглецевих нанотрубок є висока чутливість структурних параметрів синтезованих нанотрубок до умов синтезу, що уможливорює “настроювання” цих параметрів за допомогою зміни умов синтезу. Зокрема, підвищення температури мішені, яка піддається лазерному розпорошенню за фіксованих параметрів лазерного випромінювання, веде до збільшення діаметра домінуючих одностінних вуглецевих нанотрубок, що формуються у кінцевому продукті. Своєю чергою, фіксуючи тепловий режим експерименту, можна змінювати діаметр нанотрубок, змінюючи характеристики лазерного випромінювання, яке падає на поверхню графітової мішені. Проілюструємо це на конкретному прикладі.

Виконано експеримент, в якому мішенню для розпорошення слугувала спресована суміш графітової пудри з розміром часток близько 4 мкм і дрібнодисперсного порошку *Co* і *Ni* з вмістом 0,6 ат. % кожного. Мішень опромінювали імпульсами *YAG:Nd* лазера ($\lambda = 1,064$ мкм) з модульованою добротністю. Середня інтенсивність опромінення мішені в неперервному режимі

могла досягати $3,5 \text{ кВт} / \text{см}^2$, пікова інтенсивність в імпульсному режимі змінювалася від $0,2$ до $3,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$. Інтенсивність опромінення мішені регулювалася змінами тривалості і частоти повторення імпульсів. Як буферний газ використовували аргон за тиску 500 Тор . Нанотрубки вирощували за двох різних температурних режимів – за кімнатної температури та температури $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

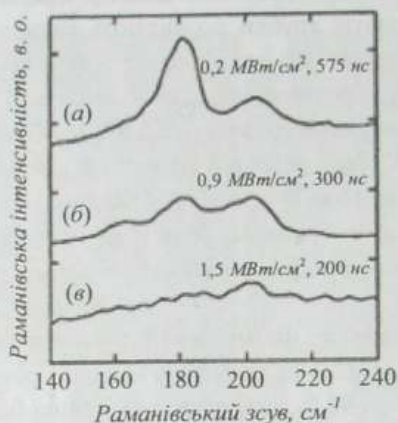


Рис. 4.88. Раманівські спектри дихальних радіальних мод одностінних вуглецевих нанотрубок, вирощених при розпорошенні графітової мішені, що перебувала за кімнатної температури, імпульсним лазером з довжиною хвилі $1,064 \text{ мкм}$. Потужність в імпульсі: а – $0,2 \text{ МВт} / \text{см}^2$; б – $0,9 \text{ МВт} / \text{см}^2$; в – $1,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$. Тривалість імпульсу: а – 575 нс ; б – 300 нс ; в – 254 нс . Частота імпульсів: а – 24 кГц ; б – 10 кГц ; в – 6 кГц . (Згідно з Dillon A.C. et al / Chem. Phys. Letters 316 (2000) 13)

Продукти розпорошення мішені, отримані за різних технологічних умов, досліджували за допомогою спектрів комбінаційного розсіювання.

Характер спектрів продуктів лазерного розпорошення мішені за кімнатної температури показано на рис. 4.88. Дослідження виявили істотну залежність розподілу вуглецевих нанотрубок за діаметром від пікової інтенсивності лазерного опромінення. Для матеріалу, одержаного з використанням 575 -наносекундних лазерних імпульсів з піковою інтенсивністю опромінення $0,2 \text{ МВт} / \text{см}^2$, у спектрах комбінаційного розсіювання спостерігаються дві чіткі лінії 183 і 202 см^{-1} . Перший, високоенергетичний, сигнал домінує і відповідає дихальній радіальній моді agmchair (9, 9) нанотрубки (діаметр $1,22 \text{ нм}$). Другий, низькочастотний, сигнал володіє приблизно половиною інтенсивністю першого і вказує на наявність у композиті нанотрубок киральності (8, 8), які мають менший діаметр – $1,08 \text{ нм}$. Скорочення лазерного імпульсу до 300 нс і збільшення його пікової інтенсивності до $0,9 \text{ МВт} / \text{см}^2$ веде до появи у раманівському спектрі композита лінії 165 см^{-1} , що вказує на формування за

таких умов і нанотрубок киральності (10, 10) з діаметром 1,35 нм. Але їхній сигнал майже вдвічі поступається сигналам від (9, 9) і (8, 8) нанотрубок, які зрівнюються за інтенсивністю. Як результат, розподіл одностінних вуглецевих нанотрубок за діаметром зміщується у бік менших діаметрів порівняно з матеріалом, приготованим з використанням лазерних імпульсів інтенсивності $0,2 \text{ МВт/см}^2$. Зазначена тенденція до зменшення середнього діаметра нанотрубок із підвищенням інтенсивності лазерного опромінення мішені зберігалася й у разі використання імпульсів тривалості 254 нс та інтенсивності $1,5 \text{ МВт/см}^2$ (рис. 4.88, в). За таких технологічних умов вирощування нанотрубки діаметром 1,08 нм, що мають індекси киральності (8, 8), домінували. Однак їхній вміст у сформованому композиті знизився до приблизно 4%. У разі подальшого скорочення тривалості імпульсу до 175 нс і зростання пікової інтенсивності до $3,5 \text{ МВт/см}^2$ у раманівських спектрах сформованого композита жодних сигналів, які б належали нанотрубкам, не спостерігалось.

Які ж частинки формують композит за високої пікової інтенсивності лазерного імпульсу, що розпорошує графітову мішень? Відповідь на це запитання була отримана в результаті дослідження раманівських спектрів як самої мішені, так і продуктів її розпорошення у високочастотній області спектрів $1200 - 1800 \text{ см}^{-1}$, де містяться характеристичні лінії комбінаційного розсіювання графіту. Ці спектри показані на рис. 4.89.

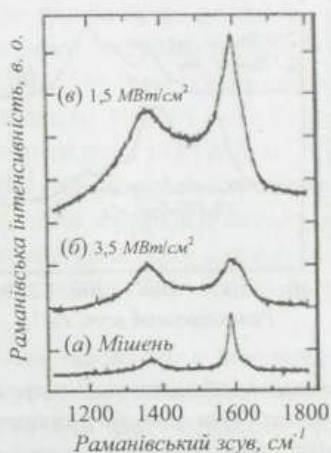


Рис. 4.89. Раманівські спектри вихідної мішені (а) та сажі, виготовленої імпульсним лазером з довжиною хвилі $1,064 \text{ мкм}$ з потужністю в імпульсі $3,5 \text{ МВт/см}^2$ (б) і $1,5 \text{ МВт/см}^2$ (в). (Згідно з Dillon A.C. et al/ Chem. Phys. Letters, 316 (2000) 13)

Як вихідна мішень, так і продукти її розпорошення у цій спектральній області проявляють два характерні піки. У вихідній мішені домінує пік 1589 см^{-1} ,

який відповідає відомій фундаментальній моді E_{2g} графіту і може бути приписаний 4-мікронним графітовим зернам у мішені. Слабша розширена смуга з максимумом поблизу 1360 см^{-1} , яку називають D -зоною, відповідає структурним розупорядкуванням sp^2 -зв'язків вуглецю на краях і дефектах графітових частинок. Встановлено, що обидві ці моди – E_{2g} і D – мають тенденцію до розширення у разі зменшення розмірів зерен графіту і, крім того, інтенсивність D -зони істотно зростає, якщо розміри зерен нижчі від рівня в 1 мкм . Коли розміри доменів досягають близько 10 нм , обидва раманівські піки графіту набувають приблизно однакової інтенсивності. Подібна картина відповідає випадку (б) на рис. 4.89. Однак наявність доволі гострого піка при 1589 см^{-1} вказує, що в продуктах конденсації додатково наявні графітові частинки розмірами близько 4 мкм , які потрапили сюди з мішені. Отже, сажа, виготовлена лазерними імпульсами потужності $3,5\text{ МВт/см}^2$, містить нанокристаліти, сформовані у результаті сублимації і конденсації вуглецю, а також частинки мішені, викинуті за рахунок абляції, тобто винесення маси мішені потоками гарячих газів.

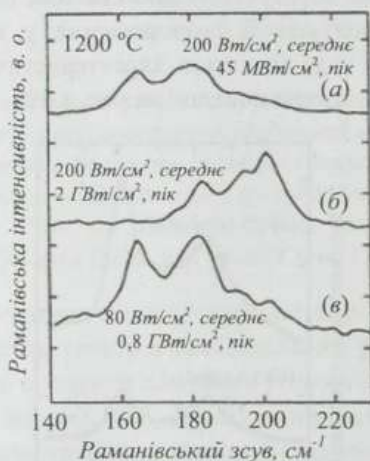


Рис. 4.90. Спектри комбінаційного розсіювання радіальних дихальних мод одностінних вуглецевих нанотрубок. Матеріали були створені розпорошенням мішені при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ імпульсами лазерного випромінювання $1,064\text{ нм}$, які повторювалися з частотою 10 Гц . Середня потужність: а, б – 200 Вт/см^2 ; в – 80 Вт/см^2 . Пікова потужність: а – 45 МВт/см^2 ; б – 2 ГВт/см^2 ; в – $0,8\text{ ГВт/см}^2$. Тривалість імпульсу: а – 450 нс ; б, в – 10 нс . (Згідно з Dillon A.C. et al. Chem. Phys. Letters 316 (2000) 13)

Висновки про залежність діаметра вуглецевих нанотрубок, отримані під час їхнього лазерного вирощування з використанням “холодних” мішеней, виявилися справедливими і у разі їхнього вирощування із застосуванням на-

грітих мішеней. На рис. 4.90 показані раманівські спектри в області дихальних радіальних мод композита одностінних вуглецевих нанотрубок, виготовленого розпорощенням графітової мішені за температури 1200 °С, для трьох різних параметрів лазерних імпульсів.

Спектр композита, виготовленого з використанням мінімальної пікової потужності 45 МВт/см² (рис. 4.90, *a*), містить дві знайомі з попереднього експерименту смуги поблизу 164 і 182 см⁻¹, що відповідають (10, 10) і (9, 9) нанотрубкам. Доволі чітко видно додаткову смугу поблизу 177 см⁻¹, яку приписують нанотрубкам киральності (16, 0). Спектр комбінаційного розсіювання різуче зміщується в область високих частот, що відповідає меншим за діаметром нанотрубкам, коли середня потужність випромінювання залишається незмінною 200 Вт/см², але лазер працює в режимі модульованої добротності з піковою потужністю 2 ГВт/см² і тривалістю імпульсу 10 нс (рис. 4.90, *б*). Пік 164 см⁻¹, отже, нанотрубки (10, 10) більше не спостерігаються, а інтенсивність сигналів 177 і 182 см⁻¹, тобто вміст нанотрубок (16, 0) і (9, 9), істотно зменшується. Зате з'являються дві нові інтенсивні смуги 193 і 202 см⁻¹, першу з яких приписують нанотрубкам (14, 0), а другу – вже згадуваним нанотрубкам (8, 8). Зменшення пікової потужності до 0,8 ГВт/см² за тієї самої тривалості імпульсу 10 нс і середньої потужності випромінювання 80 Вт/см² зміщує розподіл нанотрубок за розмірами у бік більших значень порівняно з розподілом, отриманим для пікової потужності 2 ГВт/см² і стає подібним до розподілу, який був одержаний для середньої потужності лазерного випромінювання в 200 Вт/см² з великою довжиною імпульсу (рис. 4.90, *a* і *в*). Знову проявляються два домінуючі піки при 164 і 182 см⁻¹, що відповідають (10, 10) і (9, 9) нанотрубкам, хоча слабо проявляються і високочастотніші моди 193 і 202 см⁻¹.

Результати описаного дослідження демонструють можливість спрямованого синтезу за допомогою лазерного методу вуглецевих нанотрубок із заданими структурними параметрами. Це є дуже принциповою перевагою цього методу синтезу вуглецевих нанотрубок. На жаль, продуктивність методу є недостатньо високою.

Дослідження показують також, що в лазерному методі як буферний газ можна успішно використовувати не тільки благородні гази, наприклад, гелій чи аргон, але й значно доступніший азот N₂. Вихід і структурні характеристики нанотрубок, синтезованих в атмосфері азоту, є практично аналогічними до відповідних параметрів нанотрубок, синтезованих в атмосфері гелію.

16.6.3. Каталітичний метод вирощування нанотрубок

Можливо, найбільші сподівання щодо технології створення вуглецевих нанотрубок, яка в майбутньому могла б мати навіть промислові перспективи,

пов'язують з технологією реакцій термохімічного розкладу сполук, що містять вуглець, на поверхні металевих каталізаторів, нанесених на підкладку – піролітичного розкладу вуглеводнів у присутності каталізатора. Вона дає змогу безпосередньо синтезувати ізольовані і порівняно чисті одностінні вуглецеві нанотрубки. Суть методу, який називають ще методом хімічного осадження в парі (Chemical Vapour Deposition, CVD), схематично ілюструє рис. 4.91.

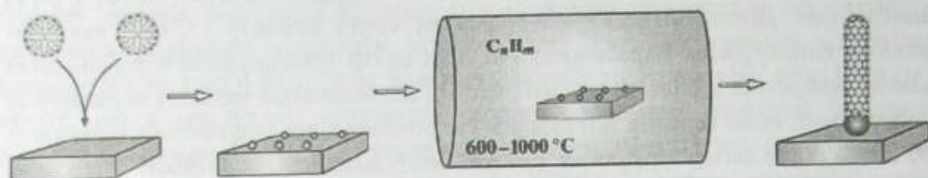


Рис. 4.91. Схема синтезу індивідуальних вуглецевих нанотрбок методом хімічного осадження в парі продуктів розкладу вуглеводнів на частинках каталізатора, нанесених на підкладку

Для реалізації технології каталітичного вирощування нанотрбок на першому етапі процесу на підкладку наносять часточки металевого каталізатора. Далі в атмосфері буферного газу за допомогою продування до каталізатора на підкладці за температури, достатньої для піролізу, доставляють певну кількість вуглеводнів. Якщо правильно підібрати температурний і часовий режими реакції (зазвичай це температури приблизно 700 – 1000 °C, тривалість процесу – від декількох хвилин до декількох годин), пропорції між буферним газом і газоподібним вуглеводнем (можливий склад суміші, наприклад, – ацетилен C_2H_2 і азот N_2 у пропорції 1 : 10), склад і структуру каталізатора (наприклад, дрібнодисперсний металевий порошок), то можна на поверхні каталізатора наростити достатньо високої якості одношарові або багатшарові вуглецеві нанотрубки завдовжки до декількох десятків мікрометрів і діаметром від декількох одиниць до декількох десятків нанометрів. Геометричні параметри нанотрбок істотно визначаються умовами процесу – температурою, тиском і сортом буферного газу, а також мірою дисперсності і сортом каталізатора. Привабливою особливістю цього методу є можливість контролю діаметра нанотрбок, що синтезуються, через контроль розмірів частинок каталізатора.

Серед методів вирощування вуглецевих нанотрбок за допомогою каталітичного розкладу вуглеводнів особливо значні перспективи мають ті з їхніх різновидів, які уможливають нарощування великої кількості нанотрбок на поверхні спеціально підготованих підкладок – шаблонів. Це забезпечує можливість створення великомасштабного промислового виробництва приладів і пристроїв, що містять нанотрубки, зокрема електронних польових емітерів.

Вирощування великої кількості однакових вуглецевих нанотрубок на підкладці значної площі можливе за умови забезпечення однакових умов проходження процесу на всіх ділянках поверхні. До таких умов насамперед належать розміри частинок каталізатора, а також стан ділянок підкладки, котрі оточують каталітичні частинки. Саме приготування належної поверхні підкладки і нанесення на неї матеріалу каталізатора є основною проблемою отримання великих масивів вуглецевих нанотрубок.

Численними дослідженнями було встановлено, що найвищий ступінь однорідності вуглецевих нанотрубок, вирощених методом піролітичного розкладу вуглеводнів у присутності каталізатора, досягається у разі використання пористої підкладки з максимально високим ступенем однорідності пор. На цьому етапі як підкладки успішно використовуються мезопористі пластини з оксиду кремнію, мембрани з анодованого оксиду алюмінію, мікропористі кристали $AlPO_4$ тощо. Оптимальною в аспекті нарощування масивів нанотрубок є ситуація, коли пори заповнені частинками металевого каталізатора, розміри яких збігаються з розмірами пор. За таких умов діаметр вуглецевих нанотрубок, що відростають від частинок каталізатора, виявляється близьким до розміру частинок і, відповідно, до розміру пор. Якщо пори є достатньо глибокими, а їхня поверхнева густина достатньо висока, нанотрубки відростають практично строго перпендикулярно до поверхні площадки і характеризуються високим ступенем однорідності.

Важливим етапом на шляху розвитку технології виготовлення великих масивів вуглецевих нанотрубок промислового спрямування стало використання як підкладок для вирощування нанотрубок пластин з кремнію. Найкращі результати досягаються із застосуванням спеціально приготованого поруватого кремнію, розгалужена структура поверхні якого сприяє росту вуглецевих нанотрубок. Проілюструємо ці досягнення на прикладі одного з реальних експериментів.

Зразки поруватого кремнію діаметром 5 см отримували за допомогою електрохімічного травлення пластин $n^+ - Si(100)$, сильно легованих фосфором. У результаті травлення формувалася макропорувата поверхня підкладки, що характеризувалася порами субмікронних розмірів, яка закінчувалася тонким нанопоруватим шаром з діаметром пор близько 3 нм. Після порування підкладки її поверхню покривали упорядкованою сіткою квадратних острівців плівки заліза завтовшки 5 нм, яку формували за допомогою електронно-променевого напилення через тіньові маски, які мали квадратні отвори розмірами 10 – 250 мкм, що повторялися з кроком у 50 – 250 мкм. Завершальним етапом приготування підкладок був їхній відпал на повітрі упродовж кількох годин за температури 300 °С.

Нарощування нанотрубок здійснювалося за температури 700 °С за допомогою піролітичного розкладу етилену C_2H_4 у потоці буферного газу аргону, які

продувалися через кварцовий контейнер ростової печі з інтенсивністю $1000 \text{ cm}^3/\text{хв}$. Для встановлення впливу поруватості поверхні підкладки на ріст вуглецевих нанотрубок виконували також аналогічні експерименти на гладких підкладках кремнію, поверхню яких покривали залізом за тією самою процедурою. Результати експериментів у вигляді електронних мікрознімків продуктів росту для обох типів кремнієвих підкладок показано на рис. 4.92.

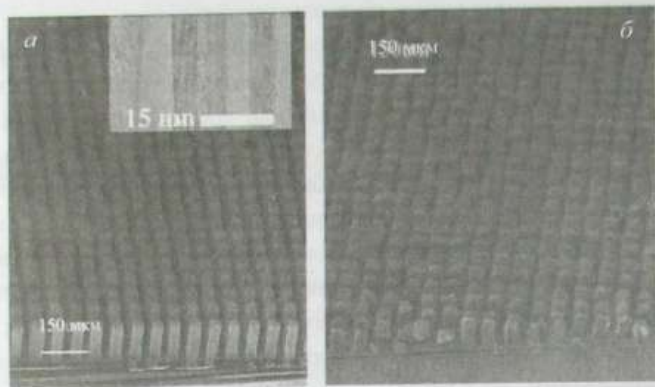


Рис. 4.92. Зображення матриць вуглецевих нанотрубок, вирощених на підкладці поруватого (а) і гладкого (б) кремнію, отримані за допомогою сканувального електронного мікроскопа. (За даними роботи Fan S., Liang W., Dáng H. et al. *Physica E* 8 (2000) 179)

Як можна зрозуміти з рис. 4.92, а, у результаті вирощування на поверхні підготованій в описаний спосіб підкладки поруватого кремнію утворювалися тривимірні періодично упорядковані масиви вертикальних блоків вуглецевих нанотрубок, сформованих на покритих залізом площадках підкладки. Ширина блоків, як показали дослідження за допомогою сканувального електронного мікроскопа, була такою самою, як ширина залізних площадок. Блоки мали чітко окреслені краї і кути.

Дослідження структури блоків за допомогою електронної мікроскопії на просвіт показали, що вони формуються із чистих багатостінних вуглецевих нанотрубок, які доволі щільно упаковані й утворюють гігантські за кількістю трубок пучки, причиною чого, очевидно, є ван-дер-ваальсівська взаємодія між нанотрубками. Діаметр нанотрубок, отриманих на підготованій у такий спосіб поруватій кремнієвій підкладці, становив 16 нм. Нанотрубки мали досконалу структуру і по всій довжині мали низьку густину дефектів, що ілюструє вставка на рис. 4.92, а.

Тривимірні періодично впорядковані масиви блоків вуглецевих нанотрубок виростили також і на плоскій (100) кремнієвій підкладці (рис. 4.92, б). Однак, на відміну від підкладок поруватого кремнію, тут часто спостерігалися

нахилені до підкладки блоки, а також наявність на їхніх вершинах частинок залізного каталізатора. Це свідчить про слабку взаємодію на межі розділу між нанотрубками і плоскою поверхнею кремнію. Іншою важливою відмінністю є гірше вирівнювання блоків нанотрубок на плоскій підкладці відносно поруватої. Крім того, синтезовані на плоскій кремнієвій підкладці нанотрубки мали більший діаметр і проявляли тенденцію до дефектності структури. Втім, надзвичайна простота використання плоских кремнієвих підкладок для вирощування орієнтованих і упорядкованих масивів нанотрубок на великих підкладках робить цей підхід доволі привабливим.

Оскільки самоорієнтовані вуглецеві нанотрубки можуть бути синтезовані як на поруватій, так і на плоскій кремнієвій підкладці, то це означає, що ні нано-, ні мікропори у поруватій підкладці не відповідають за орієнтацію нанотрубок. Однак поруваті кремнієві підкладки мають певні важливі переваги над плоскими аналогами. Як однозначно показали експерименти, швидкість росту нанотрубок на поруватих підкладках приблизно на 50 % більша, ніж на плоских. Це видається доволі природним, оскільки поруваті кремнієві структури є проникними для молекул етилену, так, що вуглецевий будівельний матеріал доходить до каталізатора швидше ніж на плоскій підкладці. З іншого боку, нанопоруватий шар кремнію є відмінною підтримкою каталізатора – на стадії відпалу при 300 °C під його впливом формуються наночастинки оксиду заліза з вузьким розкидом за розмірами. Сильна взаємодія каталізатора з поруватим кремнієм запобігає також спіканню частинок каталізатора за підвищених температур.

Важливо зазначити, що після того, як матриці нанотрубок знімали з поверхні підкладки і нагрівали останню в повітрі до 700 °C, підкладка зберігала здатність до росту орієнтованих нанотрубок у результаті подальшого піролітичного осадження етилену. Це свідчить про те, що механізм росту вертикально орієнтованих нанотрубок в умовах такого експерименту визначається процесами, які проходять на поверхні підкладки. Частинки каталізатора активно взаємодіють з підкладкою і залишаються закріпленими на ній упродовж росту. Нанотрубка росте на щільно упакованих частинках каталізатора і видовжується у відкритий простір перпендикулярно до підкладки. Коли нанотрубки видовжуються, вони починають взаємодіяти за рахунок сил ван-дер-Ваальса, що забезпечує їм можливість рости в одному напрямку.

16.6.4. Вирощування нанотрубок декомпозицією карбіду кремнію

Карбід кремнію SiC – це хімічна сполука елементів IV групи кремнію і вуглецю, яка має дуже високу, вищу за 2000 °C, температуру плавлення. Карбід кремнію трапляється у кубічній модифікації β -SiC та в гексагональній модифікації α -SiC, яка у контексті питання, що розглядається, якраз і є цікавою для нас.

Елементарна комірка гексагонального карбїду кремнію – це призма з перерізом у вигляді 120° ромба, в якій розташування атомів кремнію повністю повторяє закономірності розташування атомів вуглецю: над кожним атомом вуглецю на однакових відстанях розміщуються атоми кремнію. Структура забудовується паралельними, рівновіддаленими один від одного шарами атомів, що орієнтуються перпендикулярно до поворотної осі кристала 6-го порядку. Кожен шар карбїду кремнію гексагональної модифікації формується атомами одного сорту.

Виявилось, що плоскі підкладки карбїду кремнію, орієнтовані в площині (0001), тобто в площині, перпендикулярній до осі 6-го порядку, можуть бути успішно використані для керованого вирощування упорядкованих ансамблів вирівняних вуглецевих нанотрубок, якщо їх за належних умов нагріти до високої температури. На кінцевий результат впливають чинники, найважливішими з яких є природа атомів, які формують верхню границю підкладки (вуглець чи кремній), температура, за якої здійснювалося нагрівання підкладки, час нагрівання і зовнішній тиск. Результати експериментів показано на рис. 4.93.

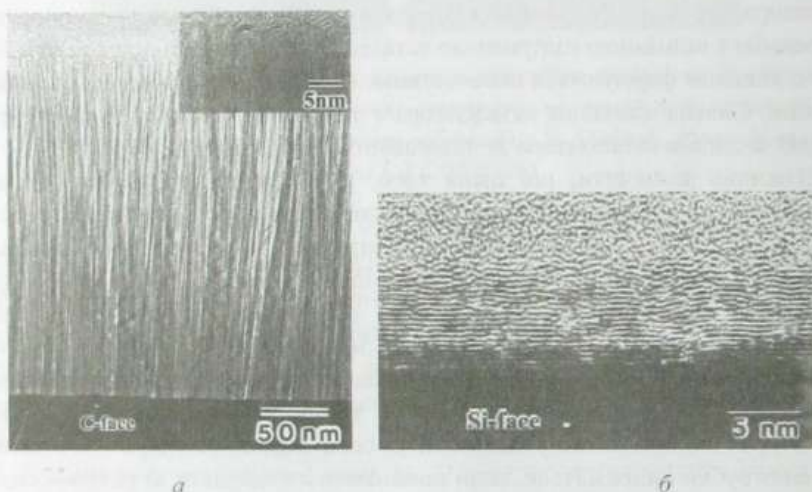


Рис. 4.93. Вигляд у розрізі поверхні монокристалічної підкладки SiC, нагрітої протягом 30 хв за температури 1700°C , отриманий за допомогою електронної мікроскопії на просвіт на високому розділенні. Верхній шар підкладки: а – C; б – Si. Аморфний прошарок на вершинах зразків зумовлений впливом клею, який використовувався під час підготовки зразків до мікроскопії. (Згідно з Kusunoki M. et al. Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 531)

Як видно з рис. 4.93, а, якщо поверхню підкладки обрамляє шар атомів вуглецю, на підкладці формується ансамбль вертикально вирівняних вуглецевих нанотрубок. Довжина нанотрубок за використаного температурно-

часового режиму оброблення підкладки становила близько 250 нм, а діаметр, як видно зі вставки у правому верхньому куті мікрофотографії на рис. 4.93, а, – у межах 2–5 нм. Натомість коли поверхню підкладки обрамляв шар атомів кремнію, на ній не було виявлено жодних ознак утворення вуглецевих нанотрубок, хоча поверхня й у цьому разі зазнала істотних змін (рис. 4.93, б). Вони полягали у тому, що на поверхні підкладки тепер формувався шар графіту. За застосованих умов оброблення товщина графітового шару становила близько 5 нм, він складався з сімнадцяти моноатомних шарів, розташованих паралельно до Si-поверхні. Отже, хімічний склад верхнього шару SiC-підкладки визначав не тільки характер її модифікації під час нагрівання за високих температур, а й швидкість цієї модифікації – товщина шару нанотрубок, сформованого на C-поверхні, виявилася майже в 50 разів більшою за товщину графітового шару, сформованого на Si-поверхні за тих самих умов термічного оброблення підкладки.

Характер вуглецевих нанотрубок, які формуються декомпозицією поверхні орієнтованої підкладки карбїду кремнію за високих температур, розкривають дані електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.94.

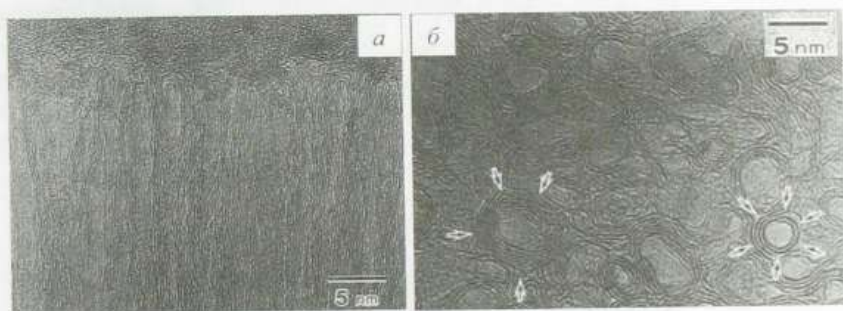


Рис. 4.94. Мікрофотографії півки вуглецевих нанотрубок на SiC(0001)-підкладці, останній атомний шар якої сформований атомами вуглецю, отримані з високим розділенням методом електронної мікроскопії на просвіт: а – вигляд верхньої частини ансамблю вуглецевих нанотрубок у розрізі, перпендикулярному до поверхні підкладки; б – вигляд того самого ансамблю у розрізі, паралельному до поверхні підкладки. (Згідно з Kusunoki M. et al. *Phil. Magaz. Letters* 79 (1999) 153)

Як добре видно, за такого технологічного підходу формуються близькі до циліндричних багат шарові вуглецеві нанотрубки, які містять від двох до п'яти шарів, які щільно прилягають один до одного. Перерізи деяких нанотрубок мали полігональний вигляд, відзначений стрілочками на рис. 4.94, б. Мікрофотографія, наведена на рис. 4.94, б, дає змогу оцінити густину нанотрубок, значення якої виявилось приблизно $3 \cdot 10^4$ мкм⁻².

Для встановлення можливого механізму декомпозиції поверхонь підкладки SiC , обмежених атомними шарами вуглецю і кремнію, під час високотемпературного оброблення у вакуумі були виконані електронно-мікроскопічні дослідження модифікації поверхонь за нижчих температур. На рис. 4.95, *a* і *б* показано мікрофотографії *C*-обрамлених поверхонь підкладки, що прогрівалися упродовж півгодини за температур 1250 і 1300 °C відповідно. На рис. 4.95, *в* подана аналогічна мікрофотографія *Si*-обрамленої поверхні, обробленої за температури 1350 °C.

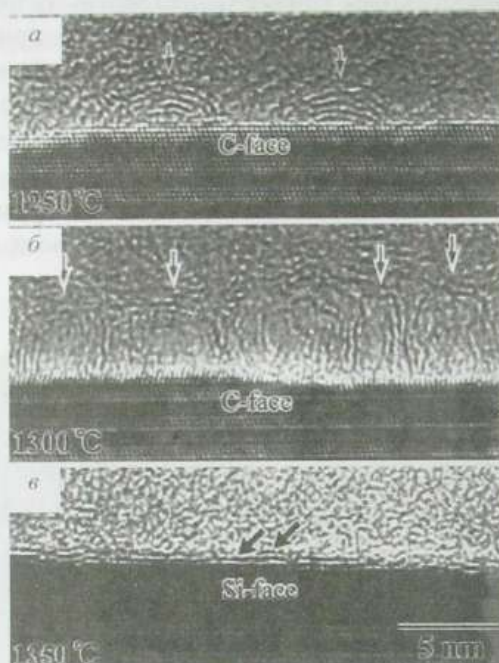


Рис. 4.95. Зображення розрізів поверхонь монокристалічних підкладок SiC , нагрітих протягом 30 хв за температури 1250 (*a*), 1300 (*б*) і 1350 °C (*в*), отримані за допомогою електронної мікроскопії на просвіт з високим розділенням. Верхній шар підкладки: *a*, *б* – *C*; *в* – *Si*. Аморфний прошарок на вершинах зразків зумовлений впливом клею, який використовувався під час підготовки зразків до мікроскопії. (Згідно з Kusunoki M. et al. Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 531)

Як видно з рис. 4.95, *a*, під час нагрівання до температури 1250 °C на поверхні підкладки, обрамленої вуглецем, в окремих її точках починають з'являтися куполоподібні зародки нової фази. На їхнє розташування вказують стрілочки. Добре видно фігурки з чотирьох вигнутих графітових шарів із зовнішнім діаметром в 5 нм і висотою 1–2 нм. Це явище відповідає початковій фазі декомпозиції *C*-поверхні підкладки. Після того, як температура

прогрівання була підвищена до 1300 °С, дво-тришарові ковпаки діаметром 3–5 нм і висотою 3–5 нм почали густо з'являтися на поверхні підкладки, як показано на рис. 4.95, б. Цей результат вказує на те, що вершина кожної вуглецевої нанотрубки, яка генерується на ранньому етапі її формування, визначає надалі діаметр повністю сформованої нанотрубки, тобто після закінчення формування вершини наростання нанотрубки відбувається практично за постійного її поперечного перерізу.

У разі Si-обрамовувального шару на поверхні підкладки, прогрітої упродовж все тих самих півгодини навіть за дещо вищої температури 1350 °С, з'являлися тільки декілька плоских графітових шарів, показаних стрілками на рис. 4.95, в, які були паралельними до поверхні підкладки.

Висота нанотрубок, природно, зростала з підвищенням температури нагрівання підкладки. Така поведінка розмірів нанотрубок спостерігалася аж до 1700 °С. Але коли температуру прогрівання збільшували до 2000 °С, упродовж півгодини на поверхні підкладки формувалася 10-мікронний шар графіту і жодних слідів нанотрубок не спостерігалось.

За фіксованої температури термічної обробки протяжність нанотрубок збільшувалася у разі зростання тривалості прогрівання підкладок і зменшувалася у разі поглиблення вакууму в камері їхньої термічної обробки. Ці результати показали, що довжиною вуглецевих нанотрубок, які формуються декомпозицією поверхні підкладки SiC, можна порівняно просто і легко керувати, задаючи необхідну температуру прогрівання, час термічної обробки і тиск залишкових газів. Останнє також свідчить, що важливу роль у формуванні нанотрубок відіграє взаємодія з киснем.

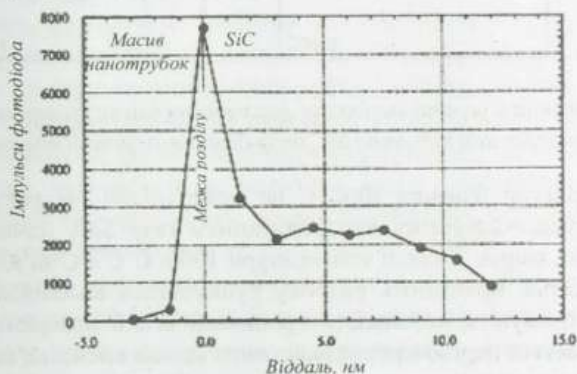


Рис. 4.96. Концентраційний профіль кисню на межі між ансамблем вуглецевих нанотрубок і підкладкою SiC. (Згідно з Kusunoki M. et al. *Phil. Magaz. Letters* 79 (1999) 153)

Зважаючи на можливу роль окиснення у формуванні ансамблів вуглецевих нанотрубок декомпозицією карбиду кремнію, були виконані дослідження розподілу атомів кисню біля межі розділу між масивом нанотрубок і підклад-

кою. Характер цього розподілу показано на рис. 4.96. Видно, що концентрація кисню є максимальною на межі розділу. Це дає змогу вважати, що, по-перше, визначальну роль в окисуванні підкладки відіграє залишковий кисень, який є у вакуумній камері і який вступає в реакцію з поверхнею SiC під час нагрівання, а, по-друге, що саме наявність цього залишкового кисню відіграє найважливішу роль для самоорганізації вуглецевих нанотрубок на поверхні підкладки.

Зважаючи на отримані експериментальні результати, був запропонований механізм формування вуглецевих нанотрубок на обрмленій моноатомним шаром вуглецю поверхні карбіду кремнію, схематично показаний на рис. 4.97.

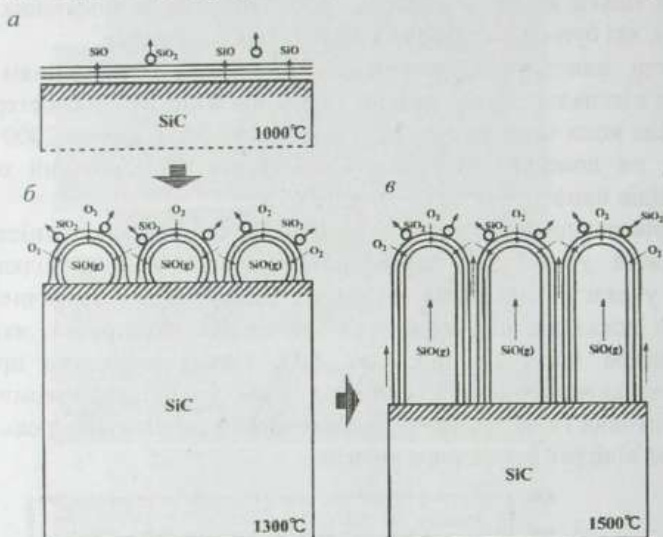
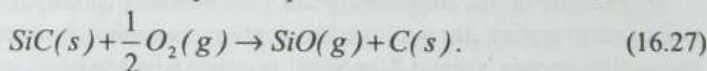


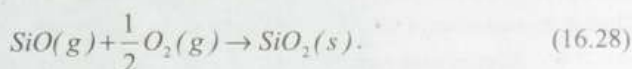
Рис. 4.97. Схематична діаграма механізму формування плівки вуглецевих нанотрубок на кристалічній підкладці SiC методом декомпозиції поверхні

За температури близько $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхні SiC за рахунок окиснення кремнію, що супроводжується випаровуванням газу SiO , починається формування графітових шарів. В околі температури $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $C-C$ зв'язки між атомами у графітових шарах починають потроху руйнуватися внаслідок окисування і молекули O_2 отримують можливість проникати вглиб поверхні SiC . Під їхнім впливом відбувається першочергове окиснення атомів кремнію, що далі продукує газ SiO . Молекули газу накопичуються на границі розділу у місцях розривів. Під їхнім тиском наявні графітові шари деформуються, формуючи куполоподібні вуглецеві каркаси, які оточують бульбашки газу над поверхнею SiC , як схематично показано на рис. 4.97, б. Це наводить на думку, що розміри нанокуполів визначаються тиском газу SiO . Процес окиснення можна подати як

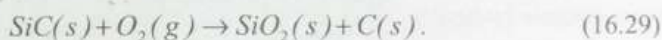


Упродовж перебігу реакції карбід кремнію, який перебуває у твердій фазі, неперервно оксидується з утворенням газу SiO без формування плівки пасивного SiO_2 . У реакції (16.27) $C(s)$ відповідає вуглецевій нанотрубці.

Молекули SiO проникають крізь розриви тонких графітових шарів. Оскільки вакуум у камері є низьким, приблизно 10^{-4} Тор, вони взаємодіють із залишковим киснем, що приводить до утворення кластерів SiO_2 , які розлітаються в усі боки:



Тому результируючий процес, який визначає проходження реакції, можна подати як



У процесі високотемпературного оброблення кисень постійно роз'їдає кристалічну підкладку SiC , що підтримує формування потоку газу SiO згідно з (16.27) і відповідно подальший ріст нанотрубок (рис. 4.97, в).

16.6.5. Розділення та очищення нанотрубок

Як ми переконалися, усі відомі методи синтезу як одностінних, так і багатостінних вуглецевих нанотрубок ведуть до утворення негомогенних матеріалів, які поряд з нанотрубками, що характеризуються як різним діаметром, так і різною довжиною, містять й інші алотропні різновиди вуглецю, такі, як аморфний вуглець, фулерени та графітові наночастинки. До того ж у продуктах синтезу спостерігаються також домішки металевих кластерів, що переважно прикріплюються до вершин пучків нанотрубок і зв'язують одностінні вуглецеві нанотрубки. Ці кластери виникають внаслідок використання у процесах синтезу металевих каталізаторів, які необхідні для формування одношарових структур. Компоненти сажі, що містить нанотрубки, тісно переплітаються і переплутуються між собою. Все це створює значні труднощі як для встановлення властивостей вуглецевих нанотрубок як фізичних об'єктів, так і для дослідження можливостей їхнього технічного застосування і, природно, робить одним із першочергових технологічних завдань розділення та очищення нанотрубок.

Технологічні підходи, умови, послідовність операцій, які використовуються на сучасному етапі в експериментах, спрямованих на виділення вуглецевих нанотрубок з вуглевмісних осадів, одержаних різними методами, є надзвичайно різноманітними, як завжди на етапі пошуку оптимальних рішень. Перш ніж робити певні узагальнення, розглянемо декілька конкретних прикладів ефективного очищення нанотрубок.

Здавалось би природним використати з метою очищення вуглецевих нанотрубок ті самі технологічні прийоми, які зарекомендували себе як ефек-

тивні для очищення і розділення фулеренів, зокрема їхнє розчинення в органічних розчинниках і хроматографію. Та, як виявилось, ні нанотрубки, ні наночастинки, які є продуктами термічного розкладу графіту, на відміну від фулеренів, не розчиняються в органічних розчинниках. Нерозчинність нанотрубок в органічних розчинниках ускладнює використання для їхнього очищення і розділення методів і підходів, основаних на традиційних ідеях рідинної хроматографії і вимагає пошуку нових способів вирішення проблеми. Орієнтирами пошуку можна вважати розв'язання таких локальних задач:

- відділення вуглецевих нанотрубок від наночастинок металевих катализаторів та оксидів;
- відділення нанотрубок однієї від одної, а також від інших вуглецевих компонентів продуктів синтезу;
- розділення нанотрубок за розмірами.

Розглянемо одну з можливих реалізацій такого триетапного процесу на прикладі очищення матеріалу, що містить одностінні вуглецеві нанотрубки.

На першому етапі очищення матеріалу-сирцю позбуваються оксидів і частинок катализатора, які містяться у ньому. Для цього вихідний матеріал протягом 3 годин прогривають в 65 % азотній кислоті. Типове співвідношення реагентів – 150 мл кислоти на 100 мг вихідного матеріалу. Результатом такого оброблення кислотою є втрата матеріалом-сирцем близько 20 % своєї маси і формування ним чорного колоїдного розчину в кислоті. Колоїдний розчин за допомогою центрифуги розділяють на два компоненти – прозору жовто-коричневу кислотну рідину, яка спливає і яку зливають, і на чорний осад, який залишається на дні центрифуги. Корисний матеріал – вуглецеві нанотрубки – залишається у чорному осаді. На цій стадії очищення осад містить ще значну кількість захопленої кислоти. Тому наступним кроком очищення є вимивання з нього кислотних залишків. Для цього з осаду готують повторну суспензію, тепер уже в дистильованій воді, і здійснюють її центрифугування. Після кількох послідовних циклів промивання і центрифугування вміст кислоти у продуктах очищення значно зменшується.

Щоб видобути вуглецеві нанотрубки з осаду, що залишився, і збагатити ними рідку фазу, останній піддають диспергуванню у дистильованій воді за допомогою коротких ультразвукових імпульсів. Це приводить до формування слабо окисненої суспензії, що містить близько одного міліграма виключно одностінних нанотрубок і наночастинок на один мілілітр дистильованої води, яку відділяють від залишків осаду простим зливанням. На цьому етапі очищення вихідного матеріалу з його складу виводиться більшість частинок металевих катализаторів, які розчиняються у кислоті.

Наступним етапом очищення є оброблення водної суспензії, що містить одностінні вуглецеві нанотрубки, ультразвуком. Тривалість такого оброблення становить близько однієї хвилини. Основне призначення цього етапу –

відділити нанотрубки і наночастинки одні від інших. Водночас оброблення ультразвуком, звичайно, подрібнює наночастинки, а також розбиває нанотрубки і їхні пучки. Але, зрештою, відмінності у розмірах між одностінними нанотрубками і розбитими частинками зростають, що є дуже важливим для їхнього подальшого взаємного розділення. Стан очищеного матеріалу після другого етапу очищення ілюструє рис. 4.98.

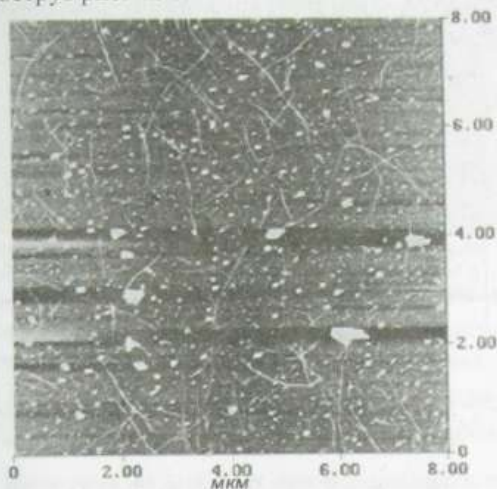


Рис. 4.98. Зображення матеріалу одностінних вуглецевих нанотрубок після оброблення азотною кислотою, дистильованою водою, центрифугуванням та ультразвуком, одержане за допомогою атомної силової мікроскопії, яке фіксує наявність великої кількості домішок та окремих пучків нанотрубок. (Згідно з Holzinger M. et al. Appl. Phys. A 70 (2000) 599)

Завершальним і найважливішим етапом очищення одностінних вуглецевих нанотрубок є їхнє розділення за допомогою хроматографії. Її відмінною рисою у застосуванні до нанотрубок є використання як стаціонарної фази, через яку пропускається суспензія, що містить вуглецеві нанотрубки, поруватого полімерного матеріалу – поліакрилату калію.

Специфікою поліакрилату калію є залежність його стану від ступеня вологості. У сухому стані близько 99 % частинок полімеру мають розміри, що не перевищують одного мікрметра. Якщо ж поліакрилат калію змочити, ситуація різко змінюється. У намоклому стані він сильно набухає, перетворюючись на гель. Воду з гелю, який утворився, за кімнатної температури неможливо витіснити навіть за допомогою тиску. У процесі набухання, залежно від ступеня змоченості, розміри частинок полімеру можуть зростати у 300 разів. Це приводить до створення між ними дрібних порожнин, достатньо великих, щоб забезпечити можливість для нанотрубок і їхніх пучків проходити крізь гель, водночас не пропускаючи або інкапсулюючи у собі наночастинки.

Принцип методики рідинної хроматографії з використанням як стаціонарної фази поруватого поліакрилату калію схематично показує рис. 4.99. Він має одну характерну відмінність від традиційної процедури рідинної хроматографії. Застосовуючи останню для забезпечення елюації розчину крізь хроматографічні колонки, часто використовують високий тиск. У такому разі проходження компонентів суспензії крізь гель забезпечується відпомповуванням і створенням вакууму, що стимулює набухлий полімер діяти як губка.

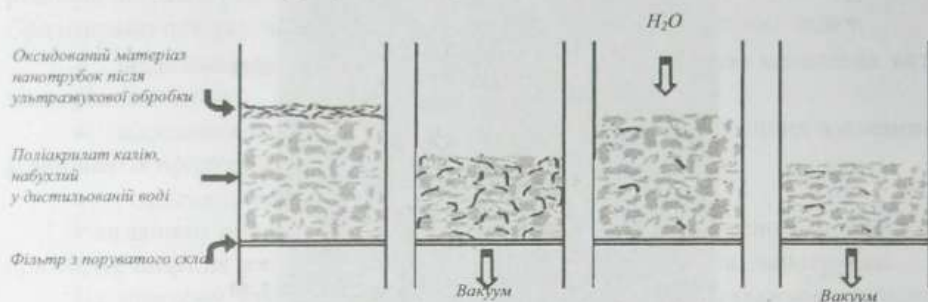


Рис. 4.99. Схематичне зображення хроматографічного очищення вуглецевих нанотрубок з використанням поліакрилату калію

Одностінні вуглецеві нанотрубки розмірів, за яких вони не захоплюються порожнинами, вільно рухаються каналами пор, проникаючи крізь гель і фільтр з поруватого скла як перша фракція. Такі нанотрубки становлять близько 40 % від загальної їхньої маси у суспензії. Якість одностінних вуглецевих нанотрубок першої фракції ілюструє мікрофотографія, отримана за допомогою атомної силової мікроскопії, наведена на рис. 4.100, а. Матеріал, що залишився в порах гелю після першого проходження суспензії, містить значну кількість інших фракцій одностінних вуглецевих нанотрубок нижчої якості. Вони можуть бути вимиті за допомогою стимулювання додаткового набухання гелю у дистильованій воді і відпомповування вмісту пор. Якість другої фракції хроматографічної обробки матеріалів, що містять одностінні вуглецеві нанотрубки, можна оцінити на рис. 4.100, б.

Як бачимо, перша фракція матеріалу, виділеного за допомогою такої розмірної хроматографії, містить велику кількість одностінних вуглецевих нанотрубок і зовсім малу кількість домішок, які на мікрознімку проявляються у вигляді світлих точок більшого чи меншого діаметра. Як правило, це аморфний вуглець, але серед цих домішок є й мікрочастинки металевих каталізаторів. Наступна фракція очищеного матеріалу, як видно з рис. 4.100, б, містить значно більше наночастинок і продуктів руйнування, ніж перша. А більшість роздробленого ультразвуковим обробленням вуглевмісного матеріалу, у зв'язку зі специфікою стаціонарної фази хроматографічної установки, залишається у порах поліакрилату калію.

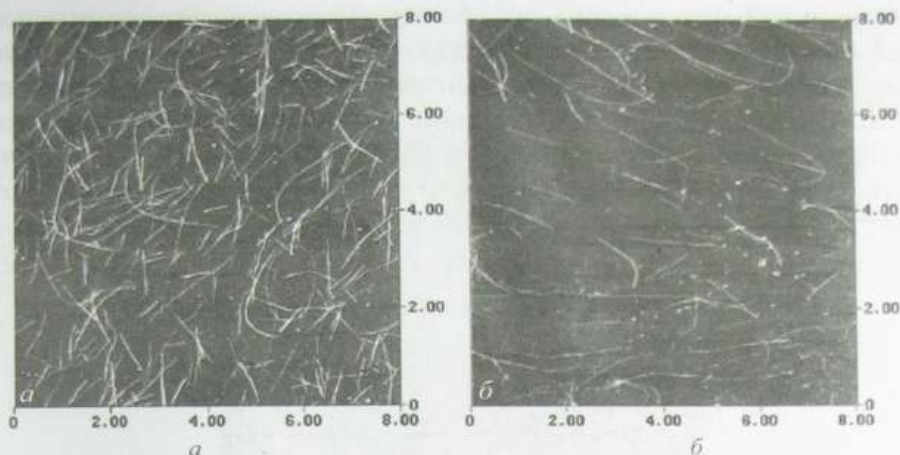


Рис. 4.100. Зображення першої (а) і другої (б) фракції одностінних вуглецевих нанотрубок після хроматографічного розділення з використанням поліакрилату калію як нерухомої фази, одержані за допомогою атомної силової мікроскопії. (Згідно з Holzinger M. et al. Appl. Phys. A 70 (2000) 599)

Як бачимо, очищення вуглецевих нанотрубок за допомогою технічних прийомів фільтрування, центрифугування і хроматографії диспергованих ультразвуком суспензій вихідних матеріалів дає змогу до певної міри відділити великі частки від індивідуальних нанотрубок, розділити їх за розмірами, але вона не відділяє повною мірою нанотрубки від наночасток. Тому необхідними є додаткові засоби очищення, які б давали змогу позбуватися вмісту вуглецевих наночастинок різної природи, структури і форми. Непотрібні вуглецеві конструкції за сприятливих обставин можна було б знищити звичайним окисненням, яке приводить до утворення вуглекислого газу, котрий летить. Оксиди, які не летять, можна розчинити, додатково обробивши у придатній для цього кислоті. Сприятливі обставини повинні означати те, що окиснюються непотрібні частинки, а окиснення потрібних або зовсім не відбувається (що, звичайно, малоімовірно), або відбувається набагато повільнішими темпами. Саме останній варіант і реалізується у разі вуглецевих нанотрубок, коли конденсат, що містить нанотрубки, обробляють за високих температур за допомогою кисню чи звичайного повітря.

Яку роль і в який спосіб відіграє кожен із елементів процедури термічного і хімічного очищення нанотрубок, можна простежити на підставі даних конкретного експерименту, в якому цей вплив досліджувався методами дифракції рентгенівських променів та електронної мікроскопії на просвіт. Очищення одностінних вуглецевих нанотрубок, що містилися у вихідній сажі, передбачало її оброблення у воді, оксидування у повітрі та остаточне промивання в соляній

кислоті за високої температури. 100 мг вихідного матеріалу спочатку поміщали у стакан з дистильованою водою і нагрівали до 100 °С, одночасно розмішуючи суміш магнітною мішалкою. Після цього зразки фільтрували і просушували при 80 °С. Залишкову сажу прогрівали в повітрі при 700 °С протягом 45 хв. Нарешті вихідний чорний продукт промивали у соляній кислоті при 100 °С. Які зміни відбувалися у сажі в результаті кожного етапу її оброблення, демонструють рентгенівські дифрактограми, наведені на рис. 4.101.

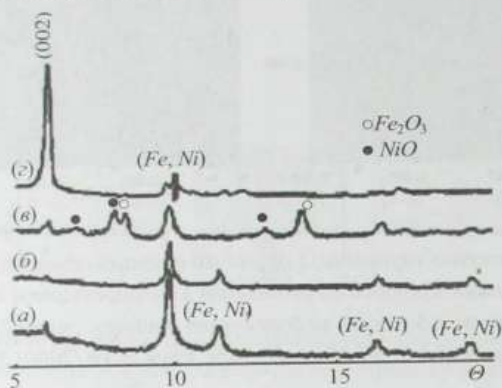


Рис. 4.101. Рентгенівські дифрактограми зразка: а – вихідного матеріалу; б – після нагрівання у воді; в – після окисидування у повітрі; г – очищеного обробленням у соляній кислоті. (Згідно з Bougrine A. et al. *Synthetic Metals* 103 (1999) 2720)

Для запису дифрактограм зразки вуглевмісного матеріалу, дисперговані ультразвуком, осаджували на мідну сітку, покриту дірватою плівкою аморфного вуглецю. Дифрактограма вихідного продукту (рис. 4.101, а) зафіксувала рефлекс 0,344 нм, подібний до рефлексу d_{002} , що відповідає структурі графіту, а також рефлекси, які відповідають каталізаторам Fe і Ni. Дифрактограма зразка після прогрівання у киплячій воді (рис. 4.101, б) не фіксує ніяких якісних змін, окрім очікуваного зменшення інтенсивності піка (002). Це вказує на те, що при такому обробленні розбиваються зв'язки між нанотрубками в пучках і з сажі видаляється значна кількість аморфного вуглецю.

Найістотнішим результатом оброблення матеріалу нагріванням у повітрі було природне й очікуване окисидування зразка. Воно проявлялося двоюко – формуванням оксидів матеріалів каталізаторів NiO і Fe₂O₃, піки яких з'явилися на дифрактограмі (рис. 4.101, в), та втратою ваги зразка, яка за час оброблення становила більше ніж 40 %, і яку, очевидно, спричиняло окиснення вуглецевих структур з утворенням вуглекислого газу CO₂.

Після фінальної процедури очищення – промивання у нагрітій соляній кислоті – майже всі оксиди були розчинені (рис. 4.101, г). Пік (002), який може бути спричинений або аморфним вуглецем, або графітовими наноструктурами,

що асоціюються з вуглецевими одностінними нанотрубками, тепер повністю домінує над інтенсивністю піків, що відповідають залишковим металевим частинкам.

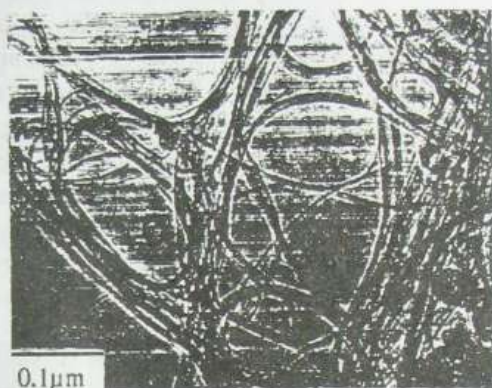


Рис. 4.102. Електронна мікрофотографія на просвіт зразка після кінцевого очищення. (Згідно з Bougrine A. et al. *Synthetic Metals* 103 (1999) 2720)

Високий ступінь результуючого очищення вуглецевих нанотрубок підтвердили і результати досліджень кінцевого продукту за допомогою електронної мікроскопії на просвіт, показані на рис. 4.102. Видно, що в зразку залишилися тільки сплетені пучки одностінних нанотрубок і в невеликій кількості – аморфний вуглець, більшість якого в процесі оброблення була видалена.

Чи є відмінність у взаємодії за високих температур між киснем і одностінними вуглецевими нанотрубками залежно від того, формують трубки щільні жмути чи є порівняно незалежними одні від одних? Відповідь на це важливе як у технологічному аспекті, так і в аспекті з'ясування механізму взаємодії питання була наочно отримана в експерименті. Травленню оксидуванням було піддано зразки композита, вирощеного електродуговим методом з використанням катода великого діаметра. Як зазначалося вище у п. 16.6.1, за оптимальних умов росту у такому разі на катоді формується двофазний осад, фаза 1 якого має вигляд упорядкованої системи циліндроподібних утворень, в яких одностінні нанотрубки зібрані в щільні жмути, а фаза 2 має вигляд перехідних областей, в яких нанотрубки хоч і тісно переплутані між собою, але не формують щільних структур і є порівняно незалежними. Травлення здійснювалося у потоці повітря за температури 650 °C і тиску 1 атм протягом 30 хвилин. Його результати показано на рис. 4.103.

Як видно з рис. 4.103, високотемпературне оксидування практично повністю випалило одностінні нанотрубки фази 1, що формували щільні циліндричні жмути, залишивши в зразку приблизно 50-мікронні у діаметрі діри

(нагадаємо, що саме в 50 мкм оцінювався середній діаметр циліндричних жмутів нанотрубок). Водночас одностінні нанотрубки фази 2 залишилися у доволі чистому вигляді і великій кількості, оточуючи своїми сплутаними клубками випалені циліндричні діри (рис. 4.103, а). Відмінності травлення матеріалів зон 1 і 2 ще наочніше ілюструє рис. 4.103, б, де показано вигляд бокової стінки і вершини досліджуваного зразка після відпалу при 650 °С. Добре видно циліндроподібні порожнини, які виникали на місці утворень, що формували зону 1, оточені стінками, сформованими залишками матеріалів із зони 2. Структуру цього залишкового матеріалу показує картинка, отримана з високим розділенням методом сканувальної електронної мікроскопії, наведена на рис. 4.103, в. Як видно, він повністю складається з нанотрубок, переплутаних без певного порядку. Видно також, що індивідуальні нанотрубки часто можуть зчіплятися між собою на певному відтинку, а потім знову розходитися.



Рис. 4.103. а – збільшене зображення тієї самої, що на рис. 4.86, області катодного композита після травлення оксидуванням на повітрі при 650 °С протягом 30 хв. Шкала масштабу – 10 мкм. Колони, які видно на рис. 4.86, повністю витравлені і залишаються клубки переплутаних нанотрубок з перехідних областей зони 2 композита; б – вигляд збоку протравленого оксидуванням того самого зразка, шкала масштабу – 100 мкм. Залишилися тільки нанотрубки зони 2. Нанотрубки, початково наявні в колонах зони 1, зазнали переважajúчого оксидування, тому що вони були взаємно спеченими, що призводить до виникнення дефектів і розломів, які спричиняють швидке травлення оксидуванням; в – деталізація нанотрубок із зони 2 після травлення оксидуванням.

Помітно майже повну відсутність інших, ніж нанотрубки, частинок, шкала масштабу – 1 мкм. (Згідно з Colbert D.T. et al. Science 266 (1994) 1218)

Як взаємодіють з киснем під час нагрівання багат шарові вуглецеві нанотрубки? Відповідь була отримана за допомогою експерименту, виконаного на зразках, синтезованих спалюванням графіту в електричній дузі. Структура синтезованих матеріалів, які містили багат шарові вуглецеві нанотрубки, показана на рис. 4.104, а.

Для очищення зразки поміщали у піч, нагрівали їх до температури 750 °С у повітрі або кисні і витримували за таких умов. Маса зразка швидко змен-

шувалася і приблизно через 30 хвилин він перетворювався на залишок високої якості, показаний на рис. 4.104, б, маса якого становила близько 1 % від вихідної. Це були довгі багат шарові нанотрубки. Відношення їхньої довжини до діаметра коливалося у межах від ста до двадцяти.

Якщо порівняти вихідний (рис. 4.104, а) і результуючий (рис. 4.104, б) зразки, то наочним стає основний результат оброблення – дуже істотне поліпшення відношення між нанотрубками і наночастинками в результаті процедури оксидування на користь нанотрубок. Необхідно зазначити, що для видалення усіх наночастинок зі зразка необхідно було оксидувати більше ніж 99 % матеріалу. Під час оксидування 95 % маси зразка тільки близько 10 – 20 % його залишку містило чисті нанотрубки, але все ще проявлялося стійке зменшення пропорції наночастинок у загальній масі зразка. У зразку, оксидованому менше ніж на 85 %, практично ніяких змін у відношенні між наночастинками щодо вихідного зразка не спостерігалось.

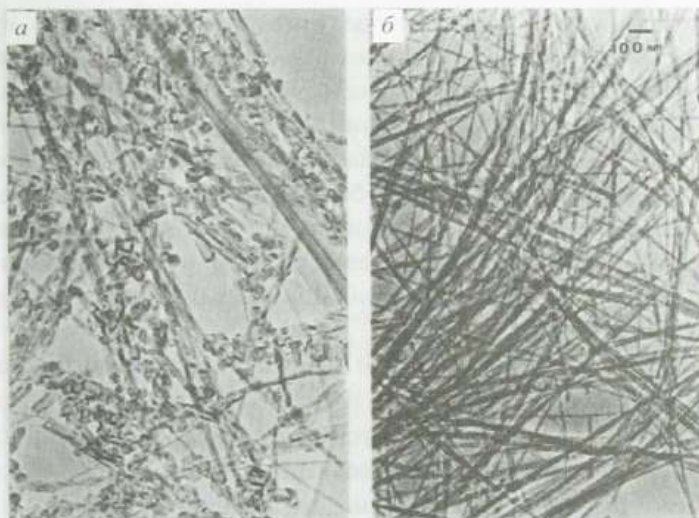


Рис. 4.104. Мікроснімки типового зразка з нанотрубками, синтезованого електродуговим методом (а) і зразка, очищеного окисненням відкритих вуглецевих нанотрубок, отримані методом електронної мікроскопії на просвіт з низьким підсиленням. (Згідно з Ebbesen T.W. et al. Nature, 367 (1994) 519)

У процесі оксидування відбувалося не тільки очищення багат шарових вуглецевих нанотрубок, але й істотні зміни у структурі останніх. Експеримент показав, що, по-перше, в остаточно очищеному зразку всі нанотрубки переходили із закритих у відкриті, а, по-друге, з них частково були видалені зовнішні шари.

Чому більше ніж 99 % ваги повинно бути втрачено для виготовлення чистих вуглецевих нанотрубок у процесі їхнього оксидування, не до кінця зрозуміло. Одне з можливих пояснень може полягати в тому, що окиснювальні групи нездатні однаковою мірою досягати усіх частинок зразка, тому що вихідні нанотрубки і наночастинки тісно переплетені. Іншою з можливих причин того, що таку велику частку зразка необхідно зруйнувати для повного очищення нанотрубок, є те, що різниця в реакційній здатності щодо взаємодії з киснем між нанотрубками і наночастками, яка власне відповідає за домінуюче руйнування останніх під час окиснення, є малою.

Яка природа очищення нанотрубок від інших вуглецевих матеріалів за допомогою окиснення? Щоб дати відповідь на це запитання, згадаємо, що вуглецева нанотрубка містить дві принципово різні за реакційною здатністю частини. Циліндрична стінка складається з шестикутників, тому є хімічно достатньо інертною. Натомість вершина нанотрубки має доволі високу реакційну здатність як унаслідок сильних локальних викривлень і недосконалостей геометричної структури, так і внаслідок наявності п'ятичленних вуглецевих кілець. Значна різниця у швидкостях реакції окиснення куполоподібних вершин вуглецевих нанотрубок порівняно з циліндричною поверхнею повинна приводити до руйнування куполів і відкриття нанотрубок у процесі їхнього оксидування. Структура і геометрія наночастинок є багато в чому подібною до структури і геометрії вершин нанотрубок, хоча ці наночастинки є дещо більшими за розмірами. А отже, і наночастинки, так само, як вершини нанотрубок, знищуватимуться в процесі оксидування, хоча і з меншою, ніж останні, швидкістю, оскільки вершини нанотрубок є сильніше викривленими, а отже, напруженішими.

Є ще одна відмінність взаємодії з киснем нанотрубок і наночастинок. Реакція окиснення нанотрубки йде зі змінною швидкістю. Доки існують вершини нанотрубок, ця швидкість висока. Після того, як вершини нанотрубок руйнуються, останні фактично перетворюються на досконалу гексагональну вуглецеву сітку форми циліндра і реакція окиснення сповільнюється. Реакція ж окиснення наночастинок повинна йти з приблизно сталою швидкістю, оскільки усі їхні шари мають подібну структуру і стравлюються однаково.

Відповідно до сказаного в процесі оксидування усі вершини і наночастинки повинні бути зруйнованими, залишаючи у зразку тільки відкриті вуглецеві циліндри нанометрових розмірів.

У якій послідовності відбувається взаємодія складових сажі, яка містить одношарні вуглецеві нанотрубки, з повітрям чи киснем у процесі нагрівання матеріалу, дали можливість встановити термогравіметричні експерименти. Дослідження здійснювали на матеріалі-сирці, отриманому електродуговим методом з використанням як каталізаторів порошків сплаву YNi_2 або порошків

суміші CaC_2 з Ni . Досліджувалися втрати маси зразків під час їхнього нагрівання від кімнатної температури до 900°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ при продуванні повітрям з інтенсивністю $70\text{ см}^3/\text{хв}$. Результати можна оцінити з даних, показаних на рис. 4.105.

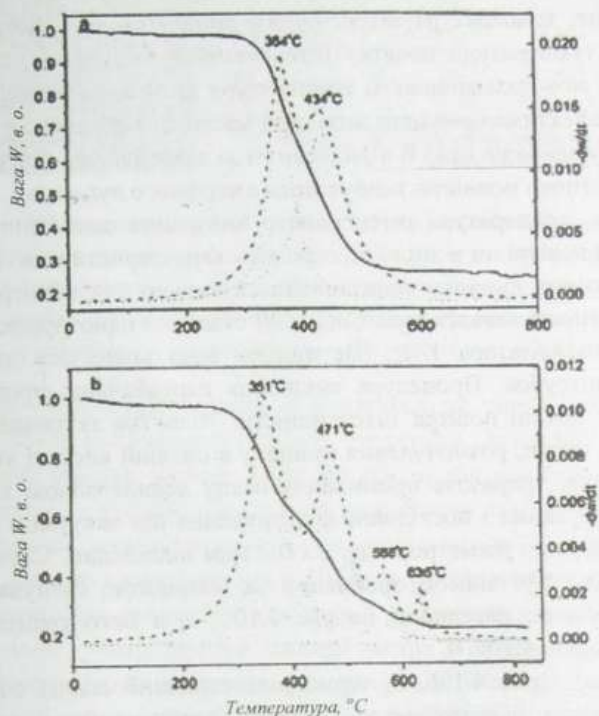


Рис. 4.105. Криві термогравіметричного аналізу матеріалу-сирцю, вирощеного електродуговим методом з використанням як каталізатора росту YNi_2 (a) і суміші CaC_2 з Ni (b). Суцільні лінії – інтегральні, штрихові – диференціальні залежності, точкові лінії – підгонка кривими Лоренца диференціальних залежностей. (Згідно з Shi Z., Lian Y., Zhou X. et al. *Solid State Communs*, 112 (1999) 35)

Як впливає з рис. 4.105, під час нагрівання до температури близько 200°C починається інтенсивне вигорання вуглевмісного матеріалу-сирцю – продукту електродугового синтезу. Швидкість вигорання істотно залежить від температури – на кривих температурної залежності втрати маси спостерігаються сходинки. Для матеріалу, вирощеного під впливом каталізатора YNi_2 , таких сходинок виявилося дві, з максимальними значеннями швидкості втрати маси за температур близько 364 і 434°C . Для матеріалу, вирощеного під впливом каталізатора CaC_2 з Ni , таких сходинок було чотири. Положення

максимумів на кривих залежності $-dW/dt = f(T)$ відповідають температурам 351, 471, 568 і 635 °С. Наявність таких максимумів пов'язують з інтенсивним вигоранням аморфного вуглецю, одностінних вуглецевих нанотрубок, фулеренів і вуглецевих наночастинок.

З наведених результатів випливають два практично важливі висновки.

По-перше, температура інтенсивного випалювання нанотрубок хоча і є близькою до температури початку інтенсивної втрати маси матеріалу-сирцю загалом, але є все-таки вищою за температуру вигорання аморфного вуглецю. Це дає змогу ефективно очищати вихідний матеріал від одного з основних компонентів-забруднювачів сажі її відпаленням за температури близько 350 °С, що дає змогу практично повністю позбутися аморфного вуглецю.

По-друге, температура інтенсивного вигорання одностінних вуглецевих нанотрубок на повітрі чи в кисні не є якоюсь характеристичною константою. У цьому конкретному випадку вона виявилася вищою для нанотрубок, сформованих у присутності каталізатора CaC_2 з Ni стосовно нанотрубок, сформованих під впливом каталізатора YNi_2 . Ще вищою вона виявилася для попередньо очищених нанотрубок. Процедура очищення передбачала: прогрівання матеріалу-сирцю у потоці повітря інтенсивністю $70 \text{ см}^3/\text{хв}$ за температури 350 °С протягом двох годин, розмочування залишку в соляній кислоті упродовж доби, центрифугування, триразове промивання осаду деіонізованою водою, ультразвукове диспергування і послідовне фільтрування під вакуумом за допомогою поруватих мембран з діаметром пор 1 і 0,2 мкм відповідно. Ступінь очищення матеріалу демонструє знімок, зроблений за допомогою сканувального електронного мікроскопа, наведений на рис. 4.106, а, а його термогравіметричну діаграму – дані рис. 4.106, б.

Як бачимо з рис. 4.106, б, термогравіметричний аналіз очищених одностінних вуглецевих нанотрубок на мікропоруватій мембрані з політетрафторетилену чітко фіксує дві сходинки на кривій залежності втрати маси від температури. Перший, низькотемпературний, пік швидкості втрати маси відповідає вигоранню матеріалу самої мембрани, другий, високотемпературний – вигоранню одностінних вуглецевих нанотрубок. Його положення на температурній шкалі відповідає температурі, значно вищій за аналогічну для вихідного матеріалу-сирцю. Оскільки в очищеному матеріалі зберігаються насамперед найдосконаліші структури, то звідси можна зробити висновок, що чим досконалішою є нанотрубка, тим стійкішою вона є до окиснення під час нагрівання.

Зазначимо, що придатними для розв'язання задачі окиснення вуглевмісних композитів можуть бути і рідкі окиснювачі, які в деяких аспектах виявляються зручнішими, ніж газоподібні, наприклад, концентровані кислоти. Оброблення в кислоті вже попередньо окиснених матеріалів, що містять нанотрубки, може мати й іншу мету – розчинення наявних у таких матеріалах твердих оксидів.

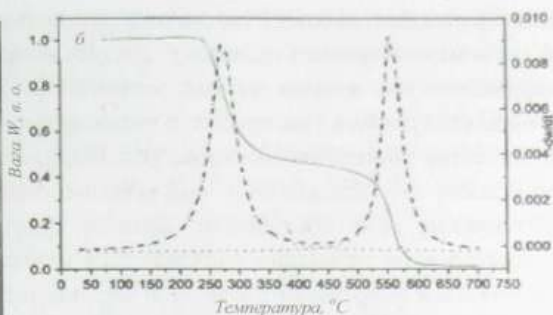
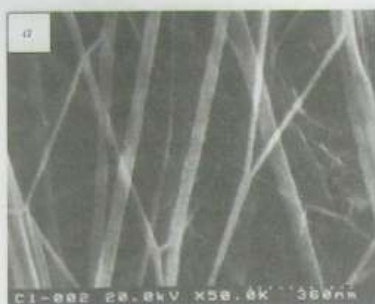


Рис. 4.106. *а* – зображення на сканувальному електронному мікроскопі очищених одношарових вуглецевих нанотрубок на мікропоруватій мембрані з політетрафторетилену; *б* – криві термогравіметричного аналізу очищених одношарових вуглецевих нанотрубок на мікропоруватій мембрані з політетрафторетилену (позначення на рис. 4.105)

На різних стадіях оброблення відбувається не тільки очищення нанотрубок, але й певні пошкодження їхньої структури. Більшість дефектів, які виникають на цих стадіях, можуть бути заліковані або видалені за допомогою високотемпературного відпалу у вакуумі за температур, вищих, ніж 1000 °С.

Узагальнюючи, можна зазначити, що основними технологічними прийомами, які нині використовуються для очищення і розділення вуглецевих нанотрубок, є розмочування вихідних матеріалів у придатних поверхнево-активних рідких розчинниках, ультразвукове диспергування колоїдних розчинів, фільтрування і центрифугування приготованих суспензій, їхня хроматографія, окисдування на повітрі чи в кисневій атмосфері, оброблення у кислотах і високотемпературний відпал у вакуумі.

16.7. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Під час вивчення структури вуглецевих нанотрубок постає ціла низка питань, однозначні відповіді на які знайти нелегко. Основними із них можна назвати питання щодо діаметра нанотрубок, їхніх індексів киральності (як ми бачили, один і той самий діаметр може відповідати різним значенням цих індексів), процентного вмісту нанотрубок з різними структурними параметрами у конкретному зразку, впливу на характеристики нанотрубок зовнішніх чинників, зокрема такого важливого, як взаємодія між нанотрубками, що виникає в пучках і в'язках, в які вони формуються у процесах синтезу, тощо. Сьогодні структуру вуглецевих нанотрубок визначають методами, в основу яких покла-

дено традиційні підходи, що використовуються для структурних досліджень об'єктів нанометрового діапазону. До них належать рентгенівська і нейтронна дифрактометрія, атомна силова мікроскопія, електронна мікроскопія – тунельна, сканувальна і на просвіт, а також спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та оптична спектроскопія. Більшість із цих методів не можуть бути застосовані для дослідження індивідуальних нанотрубок. Вони можуть бути ефективними для дослідження великої сукупності нанотрубок, структурні параметри яких не сильно відрізняються між собою. В результаті вимірювань отримуються усереднені структурні характеристики нанотрубок без детальної інформації про властивості індивідуальних об'єктів.

Діаметри одностінних вуглецевих нанотрубок можна визначити з прямих вимірювань їхньої ширини, використовуючи контрастні електронно-мікроскопічні зображення, коли індивідуальні нанотрубки або їхні пучки розташовані у фокальній площині мікроскопа в експериментах на просвіт. Переважаючий діаметр нанотрубок у зразку можна також визначити за допомогою дифракції рентгенівських променів. Обидва методи є достатньо надійними й апробованими, та, попри це, необхідно зазначити, що дослідження цими методами, виконані на одних і тих самих зразках, не завжди дають ідентичні результати і причина таких розбіжностей наразі остаточно не з'ясована.

Електронно-мікроскопічні дослідження дають змогу також оцінити киральність нанотрубок. Для цього застосовують методику сканувального тунельного мікроскопа. Тунельні дослідження здійснюються за низьких, приблизно 4 К, температур. Для забезпечення доброго електричного контакту, необхідного для застосування цієї методики, нанотрубки для досліджень наносять на підкладки, які володіють високою електричною провідністю, зазвичай із золота. Типове тунельно-скановане зображення індивідуальної вуглецевої нанотрубки, яке отримують на підставі експериментальних досліджень, показано на рис. 4.107, а.



Рис. 4.107. Зображення одностінної вуглецевої нанотрубки, відтворене за показами тунельного сканувального мікроскопа (а) та розраховане для нанотрубки з (15, 3) індексами киральності (б). в – відтворена на підставі вимірювань із застосуванням тунельного сканувального мікроскопа карта густини електронних станів, яка свідчить про металевий характер нанотрубки. (Згідно з Venema L.C. et al. Phys. Rev. B 61 (2000) 2991)

За будь-якого експериментального методу дослідження першочерговим є питання надійності його результатів. Кращі з отриманих дотепер за допомогою сканувальної тунельної мікроскопії результати дають змогу оцінити величину діаметра одностінних вуглецевих нанотрубок з мінімальною похибкою на рівні 0,1 нм, що становить близько 10 % від вимірюваної величини, і кут киральності з мінімальною похибкою на рівні 1°. Наведені значення похибок ілюструють сучасний рівень надійності визначення структурних параметрів вуглецевих нанотрубок за методикою сканувальної тунельної мікроскопії.

Як і для фулеренів, достатньо повну інформацію про структурні параметри нанотрубок можна отримати з досліджень комбінаційного розсіювання світла. Приклади деяких із найактивніших у комбінаційному розсіюванні мод коливань одностінних вуглецевих нанотрубок як ілюстрацію показано на рис. 4.108. Перші три (а–в) варіанти можливих коливань атомів вуглецю, що формують нанотрубку, – це приклади так званих радіальних дихальних мод, які фактично є не чим іншим, як різними типами коливань діаметра нанотрубки відносно середнього значення. Три останні випадки (г–е) – це приклади тангенціальних коливань атомів вуглецю поверхнею трубки.

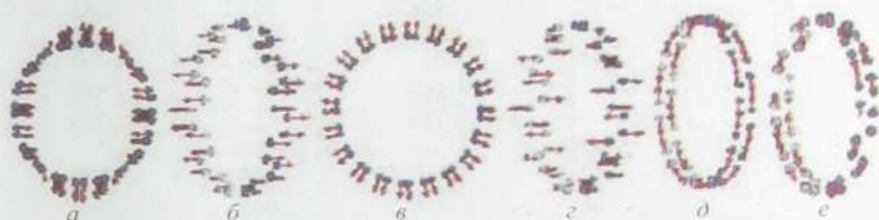


Рис. 4.108. Деякі активні у комбінаційному розсіюванні світла нормальні моди коливань одностінних вуглецевих нанотрубок. Червоні стрілки показують напрям відповідних зміщень атомів вуглецю, які зображені синіми і голубими кружечками

Основними характеристиками активних мод коливань, за якими можна ідентифікувати вуглецеві нанотрубки, є їхні частота й інтенсивність у спектрах комбінаційного розсіювання світла. Ідентифікація здійснюється на підставі порівняння спектрального положення та інтенсивності ліній комбінаційного розсіювання, що отримуються експериментально, з передбаченнями теорії. Отже, вихідною базою, основою для такої ідентифікації є розрахункові спектри коливань одностінних вуглецевих нанотрубок.

Теоретичний розрахунок частот нормальних коливань одностінних вуглецевих нанотрубок вимагає передовсім достовірної інформації щодо силових констант міжатомних C–C зв'язків. У першому наближенні, зазвичай, як силові константи використовують ті значення, які одержують на підставі оброблення експериментальних фононних дисперсійних залежностей для квазидвовимірних плоских графітових шарів. Звичайно, такий підхід не врахо-

вує змін силових характеристик, які спричиняються згортанням плоского шару атомів вуглецю у трубку, але він є цілком задовільним для нанотрубок, діаметри яких не є екстремально малими. Як приклад у табл. 4.1 наведено теоретичні значення активних у комбінаційному розсіюванні частот нормальних коливань, розрахованих для нанотрубок (n, n) armchair конфігурації зі значенням n від 8 до 11 з використанням одних і тих самих значень силових констант.

Таблиця 4.1

Теоретично розраховані у першому наближенні частоти активних у комбінаційному розсіюванні світла коливних мод для (n, n) armchair-нанотрубок (см^{-1}). Симетрія мод встановлена модельними розрахунками

Мода симетрії	(8, 8)	(9, 9)	(10, 10)	(11, 11)
E_{2g}	34	27	22	18
E_{1g}	146	130	117	106
A_{1g}	206	183	165	150
E_{2g}	333		368	
E_{2g}	458	408	371	335
E_{1g}		420		431
A_{1g}	671		670	
E_{1g}		690		683
E_{2g}		732		746
E_{2g}	742		722	
E_{1g}	762		766	
E_{2g}	866	866	866	866
E_{2g}	1106		1152	
E_{1g}		1216		1229
A_{1g}	1247		1252	
A_{1g}		1369		1369
E_{1g}	1377		1374	
E_{1g}		1513		1510
E_{2g}			1543	
E_{2g}	1547		1531	
A_{1g}	1583	1584	1585	1586
E_{1g}	1581	1582	1584	1585
E_{2g}	1589	1589	1590	1590

Згідно з Rao A.M., Richter E., Bandow S. et al Science 275 (1997) 187

Теоретичні інтенсивності комбінаційно-активних коливних мод одноштинних вуглецевих нанотрубок у найпростішому випадку оцінюють з урахуванням поляризаційних властивостей вуглецевих матеріалів з sp^2 -гібридизацією хімічних зв'язків. Теоретичний розрахунок показує, що для нанотрубок різного діаметра інтенсивність спектральних ліній комбінаційного розсіювання є різною. Цей висновок підтверджується також експериментальними дослід-

женнями спектрів комбінаційного розсіювання, один з яких на прикладі спектра зразка, сформованого відфільтрованими, у випадковий спосіб, орієнтованими одностінними вуглецевими нанотрубками, для ілюстрації наведено на рис. 4.109. На цьому самому рисунку результати експерименту порівнюються з розрахунковими даними для нанотрубок (n, n) armchair-конфігурації з тими самими значеннями n від 8 до 11, частоти для яких наведені в табл. 4.1.

Як бачимо, у характерному для вуглецевих нанотрубок спектральному діапазоні комбінаційно-активних коливних мод $20\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ у спектрах комбінаційного розсіювання світла серед усієї сукупності ліній виділяють дві групи ліній, які мають порівняно високу інтенсивність. Одна група – це високоенергетичні лінії, що лежать в області частот $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Друга група – лінії низькоенергетичні, які локалізовані у спектральній області близько $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

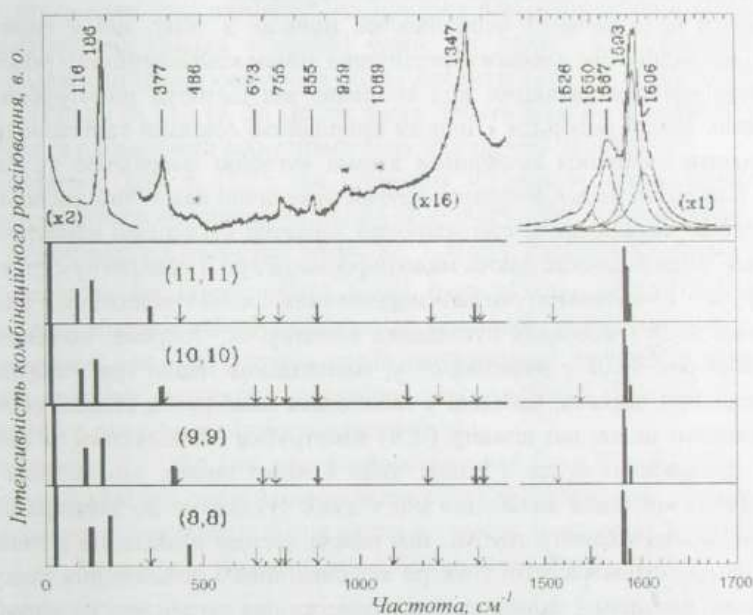


Рис. 4.109. Зверху – спектри комбінаційного розсіювання одностінних вуглецевих нанотрубок при збудженні лазером з довжиною хвилі $514,5\text{ nm}$ та інтенсивністю $\sim 2\text{ Вт/см}^2$. Знаком * вказані особливості, що експериментально відносяться до комбінаційного розсіювання другого порядку. Чотири нижні діаграми – розраховані спектри для (n, n) armchair-нанотрубок з n від 8 до 11. Спрямовані вниз стрілки вказують позиції решетки слабких, комбінаційно-активних мод.

(Згідно з Rao A.M., Richter E., Bandow S. et al Science 275 (1997) 187)

Зазначені групи ліній високої інтенсивності мають різне походження.

Група високоенергетичних ліній відповідає тангенціальним коливанням атомів вуглецю поверхнею нанотрубки. Стосовно цієї групи ліній необхідно звернути увагу на дві важливі особливості. Перша з них полягає в тому, що у спектрах комбінаційного розсіювання світла лінії, які належать тангенціальним модам коливань атомів вуглецю, притаманні тільки одношаровим вуглецевим нанотрубкам і практично не спостерігаються у багатшарових нанотрубках. Очевидно, це є наслідком того, що взаємодія між атомами вуглецю, які належать різним шарам нанотрубки, гальмує їхнє зміщення у тангенціальних до поверхні нанотрубки напрямках і через це гасить такі коливання. Звідси випливає перший практично важливий висновок, який можна сформулювати так: наявність у спектрах комбінаційного розсіювання ліній, які відповідають тангенціальним модам, з високою вірогідністю може розглядатися як доказ того, що ми маємо справу з одношаровими нанотрубками.

Друга із зазначених особливостей полягає в тому, що у спектральній області, яка відповідає високоенергетичним лініям комбінаційного розсіювання, залежність частоти активних мод коливань від діаметра нанотрубки є дуже незначною. Такий результат є цілком природним, оскільки тангенціальні моди відповідають коливним зміщенням атомів вуглецю поверхнею трубки, а не вздовж її радіуса. Звідси випливає другий практично важливий висновок – вказуючи своєю наявністю на одношаровий характер вуглецевої нанотрубки, тангенціальні моди водночас дають мало інформації про її конкретну структуру.

Група інтенсивних низькоенергетичних ліній відповідає радіальним дихальним модам коливань вуглецевих нанотрубок. Зокрема, коливанням, що показані на рис. 4.108 у позиціях $a - \nu$, відповідають перші три у порядку зростання величини частоти, наведені у табл. 4 для нанотрубок кожної киральності. Якщо зважити на те, що діаметр (n, n) нанотрубки збільшується зі зростанням індексу киральності n , то з даних табл. 4 чітко видно, що частоти низькоенергетичних коливних дихальних мод є дуже чутливими до діаметра нанотрубки – чим більший діаметр трубки, тим нижча частота радіальних коливань. Зважаючи на це, низькочастотні спектри комбінаційного розсіювання можуть бути використані для прямої оцінки діаметра одностінних вуглецевих нанотрубок.

Частота низькоенергетичних радіальних дихальних мод $\nu_{РДМ}$ у першому наближенні пов'язана з діаметром нанотрубки d оберненою залежністю, яку можна подати як

$$\nu_{РДМ} = C_1/d + C_2. \quad (16.30)$$

Узагальнення великої кількості експериментальних даних дало такі значення коефіцієнтів C_1 і C_2 для найінтенсивнішої лінії дихальних радіальних коливань, якщо діаметр нанотрубки вимірювати у нанометрах – $C_1 = 223,5 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$, $C_2 = 12,5 \text{ см}^{-1}$. Ефект викривлення у нанотрубках малого

діаметра може спричинити істотні відхилення поведінки частоти радіальних дихальних мод від тієї, що задається співвідношенням (16.30). Встановлено, що вплив цього ефекту найяскравіше виражений для нанотрубок, близьких до zigzag структур.

Знання діаметра нанотрубки, однак, не дає ще повної й однозначної інформації про її киральність. Якщо подивитися, наприклад, на пари одностінних вуглецевих нанотрубок (13, 3) – (9, 8) і (9, 1) – (6, 5), то в межах кожної з них діаметр обох нанотрубок є одним і тим самим (див. формулу (16.2)), як і однакові частоти коливних мод – 203,6 і 307,6 см⁻¹ відповідно. Отже, надійно встановити індекси киральності нанотрубки на основі самих тільки вимірів частот радіальних дихальних мод і використання співвідношення (16.30) складно.

Для достовірного встановлення індексів киральності вуглецевих нанотрубок за спектрами їхнього комбінаційного розсіювання світла, крім визначення частот радіальних дихальних мод, залучають додатково дослідження профілів збудження. Для наведених як приклад пар нанотрубок максимуми на їхніх профілях збудження відділені один від одного за довжиною хвилі збуджувального випромінювання на 40 нм для пари (13, 3) – (9, 8) нанотрубок і на 65 нм для пари (9, 1) – (6, 5). Це дає змогу досить надійно відрізнити у межах пари трубок з однаковими діаметрами одну нанотрубку від іншої.

Нагадаємо (див. п. 15.5), що профілем збудження деякої спектральної лінії комбінаційного розсіювання світла ω є залежність її інтенсивності I від частоти збуджувальної світлової хвилі $\omega_0 - I(\omega_0)$. Загалом на різних збуджувальних частотах ця інтенсивність може бути різною. Якщо підлаштувати довжину хвилі збуджувального джерела до величини енергетичної щільності між сингулярностями ван Гова густини станів одновимірних електронів нанотрубки, то можна досягти особливо сильного, резонансного підсилення сигналу комбінаційного розсіювання світла нанотрубною.

Для щілин E_{11} і E_{22} між сингулярностями ван Гова $C_1 - V_1$ і $C_2 - V_2$ зони провідності і валентної зони напівпровідникових вуглецевих (n, m) нанотрубок узагальненнями експериментальних даних отримано такі прості співвідношення (Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C. et al Science 298 (2002) 2361):

$$E_{11}/h = \left(\frac{10^7}{157.5 + 1066.9d} + \frac{A_1 \cos(3\Phi)}{d^2} \right) (\text{cm}^{-1}), \quad (16.31)$$

де $A_1 = -710$, якщо індекс $k = n - m$ нанотрубок набуває значення $3J + 1$ ($J = 0, 1, 2, \dots$), і $A_1 = 369$ для нанотрубок з індексом $k = n - m = 3J + 2$ ($J = 0, 1, 2, \dots$).

$$E_{22}/h = \left(\frac{10^7}{145.6 + 575.7d} + \frac{A_2 \cos(3\Phi)}{d^2} \right) (\text{cm}^{-1}), \quad (16.32)$$

де $A_2 = 1375$ і $A_2 = -1475$ для нанотрубок з $k = 3J + 1$ і $k = 3J + 2$ відповідно. Як зазначалося у п. 16.3, таким значенням індексу k відповідають напівпровідникові нанотрубки з середньою або широкою забороненою зоною. У співвідношеннях (16.31) і (16.32) h – стала Планка, Φ – кут киральності, d – діаметр нанотрубки, нормований на нанометр.

Співвідношення (16.31) і (16.32) задають частоти, у разі збудження в околі яких буде спостерігатися резонансне підсилення ліній комбінаційного розсіювання як функції діаметра нанотрубки і кута киральності, які в сукупності однозначно зв'язані з індексами киральності. Це означає, що на тій чи іншій частоті збудження результуючий сигнал буде особливо ефективно підсилюватися тільки тими нанотрубками, для яких найкраще виконуються умови резонансу. Саме це дає змогу за допомогою спільного розгляду специфіки частот радіальних дихальних мод і максимумів профілів збудження з високою мірою достовірності встановити індекси (n, m) киральності одностінних вуглецевих нанотрубок на підставі характерних рис індивідуальних спектрів комбінаційного розсіювання.

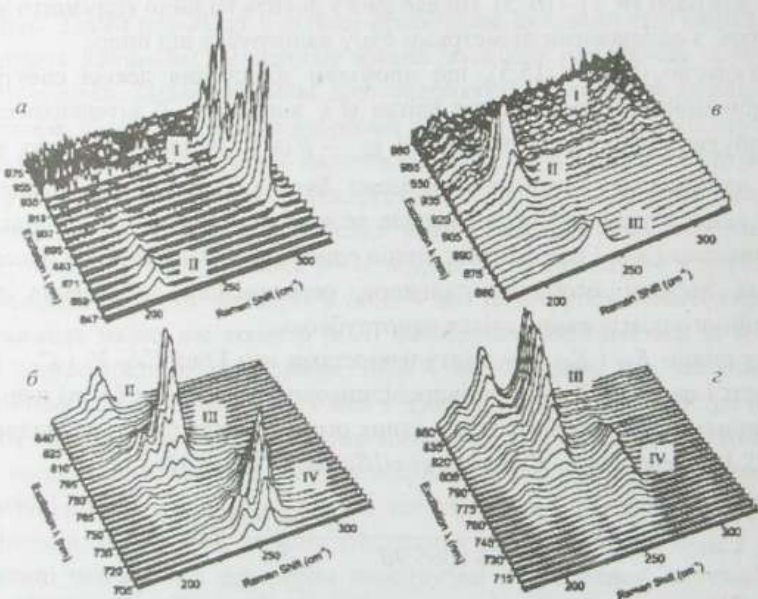


Рис. 4.110. Спектри комбінаційного розсіювання радіальних дихальних мод, індивідуалізованих у 1% розчині сульфату натрію напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрубок (а, б) і твердих зразків пучків нанотрубок (в, г), збуджені у діапазоні довжин хвиль від 700 до 985 нм.

(Згідно з O'Connell M.J. et al. Phys. Rev. B 69 (2004) 235415)

Типові профілі збудження одиничних вуглецевих нанотрубок показано на рис. 4.110. Як можна бачити, характер спектра комбінаційного розсіювання надзвичайно істотно залежить від довжини хвилі збудження. У різних діапазонах збудження для одного і того самого зразка домінують різні спектральні лінії комбінаційного розсіювання. Крім того, характер спектра комбінаційного розсіювання залежить також від того, є нанотрубка вільною чи перебуває у щільному контакті з подібними, як зазвичай у пучках, в які під час вирощування формуються нанотрубки. Останнє особливо наочно видно з результатів, наведених для окремих значень довжини хвилі збудження на рис. 4.111.

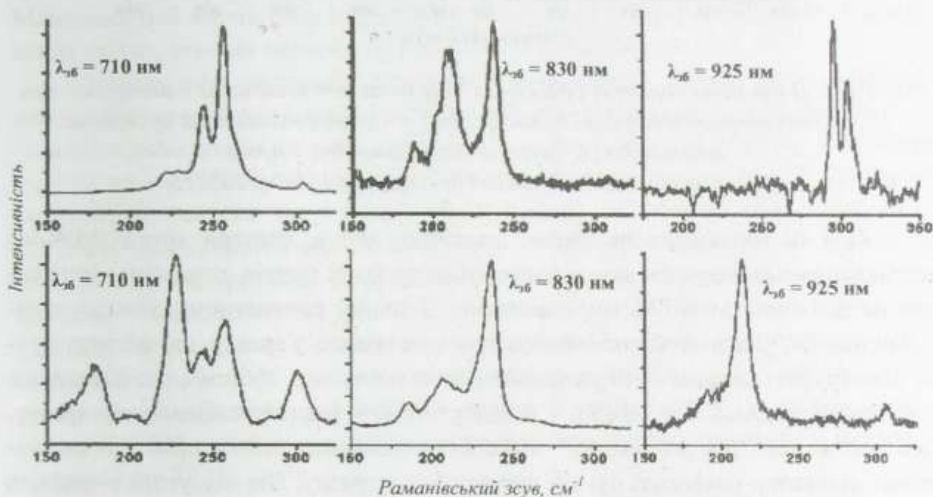


Рис. 4.111. Порівняння спектрів радіальних дихальних мод зразка індивідуалізованих вуглецевих нанотрубок (верхній ряд) і нанотрубок у пучках (нижній ряд) для різних умов збудження, вказаних на графіках.

(Згідно з O'Connell M.J. et al. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 235415)

Як зрозуміло з рис.4.110 і 4.111, повна оцінка нанотрубок не може бути отримана зі спектра комбінаційного розсіювання, записаного для однієї довжини хвилі збудження. Більше того, складнощі для аналізу додають відмінності у спектрах індивідуалізованих нанотрубок і нанотрубок у пучках. Та попри це раманівська спектроскопія залишається одним з найважливіших методів характеристики вуглецевих нанотрубок.

Як специфічний приклад на користь раманівської спектроскопії для характеристики вуглецевих нанотрубок цікаво розглянути поведінку спектрів комбінаційного розсіювання при збудженні на довжині хвилі 785 нм. Саме ця довжина хвилі є найпоширенішою у раманівській спектроскопії виготовлення і розділення нанотрубок. На рис. 4.112 наведено спектри радіальних дихальних

мод одностінних вуглецевих нанотрубок у разі збудження випромінюванням зазначеної довжини хвилі зразків, які сформовані з індивідуалізованих вуглецевих нанотрубок та вуглецевих нанотрубок у пучку.



Рис. 4.112. Порівняння спектрів радіальних дихальних мод вуглецевих нанотрубок при збудженні випромінюванням 785 нм зразків: а – індивідуалізованих вуглецевих нанотрубок; б – вуглецевих нанотрубок у пучку.
(Згідно з O'Connell M.J. et al. Phys. Rev. B 69 (2004) 235415)

Як і за збудження на інших довжинах хвиль, спектри комбінаційного розсіювання індивідуалізованих нанотрубок та їхніх пучків, отримані збудженням на довжині хвилі 785 нм, є різними. У цьому конкретному випадку найбільш вартою уваги особливістю спектрів є наявність у зразку, що містить пучки нанотрубок, сильної лінії радіальних дихальних мод 266 cm^{-1} , що відповідає нанотрубці киральності (10, 2), і її відсутність у індивідуалізованому зразку. Цей так званий “пік розділення” може бути використаний на практиці як чутливий індикатор наявності пучків нанотрубок у зразку. Він відсутній у зразку з індивідуалізованих нанотрубок не тому, що там немає (10, 2) структур, а через те, що на хвилі 785 нм у вільному стані умови їхнього збудження набагато гірші, ніж у пучку. В пучку ж вони є кращими тому, що взаємодія між нанотрубками змінює їхню електронну структуру і для цієї конкретної киральності такі зміни ведуть до резонансного підсилення радіальної дихальної моди 266 cm^{-1} .

Виникає природне запитання: чи означають яскраво виражені зміни характеру спектрів комбінаційного розсіювання, що спостерігаються під час експерименту з переходом від вільних індивідуальних нанотрубок до їхніх зв'язаних станів у пучках, що внаслідок ефектів зв'язування змінюються частоти радіальних дихальних мод нанотрубок. Чи стосуються зміни тільки електронної структури нанотрубок? Це питання є все ще дискусійним. З порівняння піонерських результатів експериментальних досліджень пучків нанотрубок з розрахунковими даними для індивідуальних нанотрубок випливало, що зв'язування вуглецевих нанотрубок у пучки збільшує частоти їхніх радіальних дихальних мод на 8–10%. Однак є і результати детальних порівнянь експериментальних спектрів комбінаційного розсіювання вільних і

зв'язаних нанотрубок, які не виявили ніяких істотних змін частоти радіальних дихальних мод нанотрубок з переходом від одних до інших. Це дає підстави стверджувати, що зв'язування нанотрубок не вносить істотних змін у частоти їхніх радіальних дихальних мод. Є достатньо даних, які вказують, що і багато інших зовнішніх чинників, наприклад, розчинення нанотрубок, яке використовується для їхнього очищення і розділення, чи обволікання поверхнево-активними речовинами і полімерними системами, також не змінюють цих частот.

Інформацію про структурні параметри одношарових вуглецевих нанотрубок можна отримати також і з оптичних спектрів поглинання зразків. Можливо, цей метод є не настільки точним, як метод комбінаційного розсіювання світла, зате він набагато простіший і доступніший.

Зв'язок між оптичним спектром поглинання і діаметром одношарової нанотрубки зумовлений взаємозалежністю між діаметром нанотрубки та енергетичним розподілом густини електронних станів, який формує вигляд спектра поглинання. Оскільки енергетична залежність густини станів $1D$ вуглецевих нанотрубок має, як ми бачили, пікоподібний осцилювальний характер, то подібних особливостей можна очікувати і в спектрах поглинання зразків, що містять такі нанотрубки. Експеримент підтверджує ці сподівання. Яскравий приклад – наведений на рис. 4.113 експериментальний спектр поглинання зразком, сформованим з очищених нанотрубок, синтезованих лазерним розпошенням графіту у присутності каталізатора Ni/Co , подрібнених ультразвуковим обробленням у колоїдній суміші з метанолом у масовому співвідношенні 1:100 і напилених пульверизатором на кварцову пластинку, нагріту до температури $70\text{ }^\circ\text{C}$.

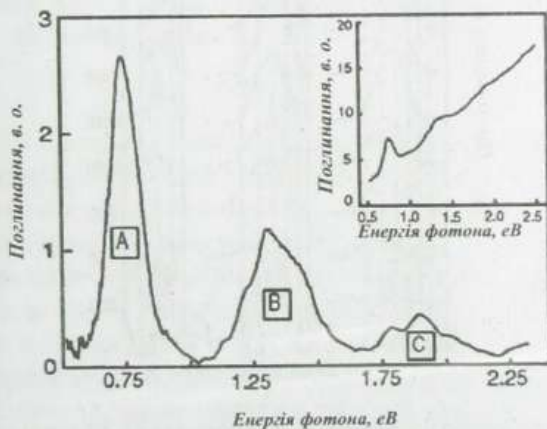


Рис. 4.113. Характерний спектр оптичного поглинання зразка з одностінних вуглецевих нанотрубок, нанесених на кварцову підкладку після видалення фону. На вставці показано вихідний спектр. (Згідно з Jost O., Gorbunov A.A., Pompe W. et al. *Appl. Phys. Letters* 75 (1999) 2217)

Характерними особливостями наведеного спектра оптичного поглинання отриманих у зазначений спосіб нанотрубок є осцилювальна поведінка коефіцієнта поглинання світла при зміні енергії фотона, що поглинається, і тонка структура спектра – наявність доволі близько розташованих один до одного слабко виражених екстремумів на кривій поглинання, яка наочніше продемонстрована на рис. 4.114.

Піки *A* і *B* належать до переходів між сингулярностями густини електронних станів нанотрубок з напівпровідниковими властивостями, а пік *C* відповідає аналогічному переходу для металевих трубок. Їхнє розташування на шкалі енергій визначається енергетичними зазорами між максимумами густини станів одновимірних електронів, енергії яких розміщені нижче і вище від рівня Фермі тих нанотрубок, вміст яких домінує у зразку. Нанотрубки більшого і меншого діаметрів, які поступаються за вмістом домінантній нанотрубки, спричиняють тонку структуру оптичних спектрів.

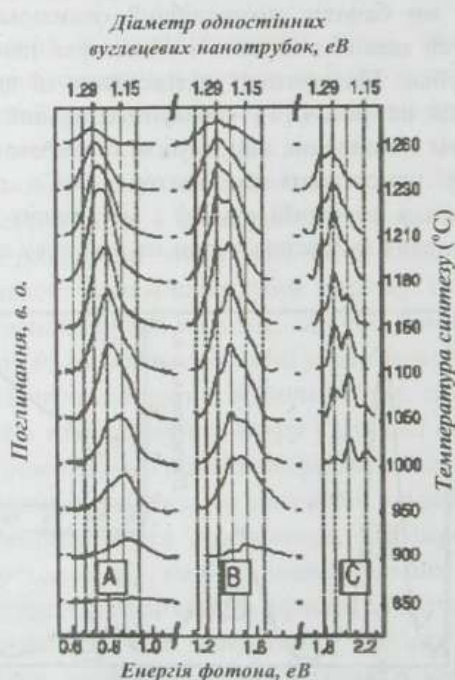


Рис. 4.114. Піки оптичного поглинання *A*, *B* (збільшений у 2,5 рази) і *C* (збільшений у 6 разів) як функція температури синтезу для складу каталізатора $Ni_{0,5}Co_{0,5}$, нанесені на шкалу енергій і діаметра нанотрубок. Штрихові лінії показують діаметри нанотрубок, які відрізняються на $\Delta d \sim 0,07$ нм.
(Згідно з Jost O. et al. Appl. Phys. Letters 75 (1999) 2217)

Як видно з рис. 4.114, позиції абсолютної більшості піків тонкої структури у межах роздільної здатності методики залишаються постійними для усіх досліджених умов синтезу. Це дає змогу стверджувати, що:

- отриманий у застосований спосіб матеріал складається з нанотрубок із дискретним набором діаметрів і цей набір не залежить від технологічних параметрів синтезу нанотрубок;
- діаметри нанотрубок, що формуються за застосованих умов росту, групуються навколо домінантних значень, які можуть змінюватися зі зміною температури синтезу нанотрубок.

Більше того, з одержаних спектрів поглинання видно, що спектральні позиції субпіків поглинання на шкалі енергії розташовані у такий спосіб, який засвідчує еквідистантність Δd діаметрів нанотрубок, переходами між відповідними сингулярностями ван Гова яких зумовлені ці піки. Еквідистантність Δd має одне і те саме значення у межах усіх трьох піків поглинання і є близькою до $\Delta d \approx 0,07$ нм.

Неважко показати, що таке значення еквідистантності, яке виявив експеримент, може бути отримано у нанотрубок, близьких до armchair-конфігурації, тобто (n, n) нанотрубок. Справді, згідно з формулою (16.2) різниця діаметрів двох близьких за індексами киральності armchair-нанотрубок, наприклад, $(n, n+1)$ і (n, n) , становить

$$\Delta d = \frac{\sqrt{3}d_o}{\pi} (\sqrt{3n^2 + 3n + 1} - \sqrt{3n}) \cong \frac{3d_o n}{\pi} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{n}} - 1 \right). \quad (16.33)$$

У співвідношенні (16.33) враховано, що для реальних нанотрубок $3n \gg 1$. Якщо $(1+1/n)^{1/2}$ розкласти у ряд за малим параметром $1/n$ і обмежитися першим членом розкладу, то для Δd отримаємо

$$\Delta d = \frac{3d_o}{2\pi}. \quad (16.34)$$

Як бачимо, у першому наближенні величина Δd нанотрубок, близьких до armchair-конфігурації, виявляється незалежною від n і з урахуванням того, що $d_o = 0,142$ нм, приблизно дорівнює $0,07$ нм. Це безпосередньо вказує на переважання у зразках нанотрубок armchair-конфігурації.

Оброблення оптичних спектрів дає змогу визначити, який діаметр нанотрубок домінує у зразку, а також який характер розподілу нанотрубок за діаметрами. На рис. 4.115 наведено результати оброблення одержаних спектрів – розподіли нанотрубок за діаметрами за різних технологічних параметрів їхнього вирощування. Як бачимо, такий порівняно простий експеримент дає змогу виявити, що домінуючим діаметром нанотрубок, які отримуються лазерним методом, можна технологічно керувати, змінюючи температурні умови розпорошення графіту і/або склад каталізатора, а розподіл нанотрубок за діаметрами порівняно вузький і за діаметрами вони відрізняються на величину приблизно в $0,07$ нм.

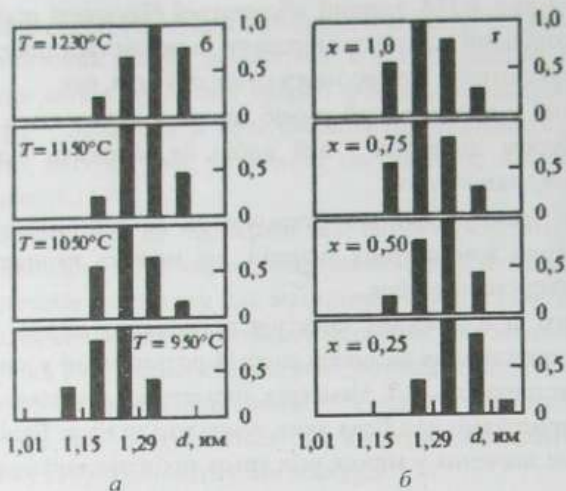


Рис. 4.115. Розподіли нанотрубок за діаметрами залежно від температури росту T (а) і складу x каталізатора Ni_xCo_{1-x} (б), отримані обробленням оптичних спектрів поглинання зразків, що містили одностінні вуглецеві нанотрубки.
(Згідно з Jost O. et al. *Appl. Phys. Letters* 75 (1999) 2217)

16.8. АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРУБОК

Однією з найцікавіших і найважливіших у багатьох аспектах властивостей вуглецевих нанотрубок є їхня надзвичайно висока питома поверхня. Це забезпечує широкі можливості заповнення як внутрішньої порожнини одностінних нанотрубок, діаметр найпоширеніших з яких коливається в межах 1 – 1,5 нм, так і міжшарових проміжків багатостінних нанотрубок, відстань між якими близька до відповідного значення 0,34 нм для кристалічного графіту, газоподібними та рідкими речовинами за рахунок захоплення цих речовин поверхнею трубок.

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

зберігання газоподібного водню. Якщо вони закінчатся успішно, можна буде очікувати створення нового типу автомобільних двигунів, що працюють на водні, які будуть володіти високим ступенем екологічної безпеки, оскільки єдиним продуктом окиснення водню є водяна пара.

Для оцінки потенційних адсорбційних можливостей будь-якого адсорбенту необхідно знати два його основні параметри – питому поверхню, тобто площу поверхні адсорбенту, яка припадає на одиницю його маси, та адсорбційну здатність, яка визначається як частка адсорбованої речовини у сумарній масі адсорбенту та адсорбату.

Оскільки вуглецеві нанотрубки є поверхневими структурами, то вся їхня маса сконцентрована у моноатомному шарі. Це значно спрощує розрахунок питомої поверхні нанотрубки S_C , яку можна знайти на підставі поверхневої густини моноатомного графітового шару σ_C . Останню легко встановити, зважаючи, що основним структурним елементом графіту є правильний шестикутник, на який припадають два атоми вуглецю. Тоді σ_C можна записати як

$$\sigma_C = \frac{2m_C}{S}, \quad (16.35)$$

де m_C – маса атома вуглецю, що дорівнює приблизно $2 \cdot 10^{-23}$ г; $S = 3\sqrt{3}d_0^2/2$ – площа правильного шестикутника, сторона якого d_0 становить 0,142 нм. Підставляючи ці значення у формулу для σ_C , отримаємо величину питомої поверхні графітового шару $S_C = 1/\sigma_C \approx 1300$ м²/г. Якщо для адсорбції доступна як внутрішня, так і зовнішня поверхні нанотрубки, наведене значення σ_C подвоюється. Отже, модельні оцінки дають максимально можливе значення питомої поверхні одношарових вуглецевих наноструктур – 2840 м²/г.

Значення питомої поверхні вуглецевих нанотрубок, знайдені експериментально, виявляються, як правило, набагато нижчими, ніж наведені модельні оцінки. У переважній більшості із відомих експериментів вони не перевищували 10^3 м²/г, а то і взагалі були на рівні декількох сотень квадратних метрів на грам. Помічено також, що результати вимірювань питомої поверхні вуглецевих нанотрубок критично залежать від умов підготовки зразків – методу вирощування матеріалу, що містить нанотрубки, рівня їхнього очищення, ступеня відкриття закінчень нанотрубок окисненням у повітрі тощо. Такі низькі порівняно з модельними розміри вимірної питомої поверхні вуглецевих нанотрубок зумовлені переважно тим, що нанотрубки, як правило, упаковані у щільні жмути, що істотно ускладнює проникнення газу всередину зразка і в результаті відображається на експериментальному значенні питомої поверхні нанотрубок. Очевидно, рекордним сьогодні результатом можна вважати експериментальне значення $S_C = 1587$ м²/г, отримане на гранично очищених нанотрубках, вирощених за допомогою термokatалітичного розкладу CO за високого тиску.

Граничну адсорбційну здатність графітового шару η можна оцінити, припустивши, що його поверхня покрита мономолекулярним чи моноатомним шаром адсорбату. Якщо поверхневу густину цього шару адсорбату позначити через σ_x , то η визначатиметься як відношення

$$\eta = \frac{\sigma_x}{\sigma_C + \sigma_x} \quad (16.36)$$

Якщо оцінити адсорбційну здатність графітового шару щодо водню η_H , припустивши, що його максимальна поверхнева густина у моношарі відповідає густині рідкого водню $\rho_H \approx 0,07 \text{ г/см}^3$, тобто σ_H становить $2,56 \cdot 10^{-9} \text{ г/см}^2$, то одержимо

$$\eta_H = \frac{\sigma_H}{\sigma_C + \sigma_H} \approx 3,2 \text{ (ваг. \%)} \quad (16.37)$$

Заповнення вуглецевих нанотрубок конденсованими речовинами тісно пов'язано з капілярними явищами. Як відомо, у разі змочування матеріалу капіляра рідиною рівень рідини у ньому є вищим, ніж рівень рідини у посудині, в яку занурено капіляр, і навпаки – за відсутності змочування рівень рідини в капілярі є нижчим, ніж у посудині. Поганому змочуванню сприяє, як впливає зі згаданого раніше співвідношення (1.49), велике значення коефіцієнта поверхневого натягу на границі тверде тіло – рідина. Дослідження характеру капілярного заповнення вуглецевих нанотрубок рідкими матеріалами різної природи підтвердили цей зв'язок між поверхневим натягом матеріалу і можливістю його капілярного втягування всередину нанотрубки. Було виявлено, що за рахунок капілярного ефекту всередину нанотрубки можуть втягуватися тільки матеріали з достатньо низьким значенням коефіцієнта поверхневого натягу – менше ніж 200 мН/м.

Для заповнення вуглецевих нанотрубок рідкими матеріалами з коефіцієнтом поверхневого натягу, більшим за значення $\alpha_0 \sim 200 \text{ мН/м}$, необхідно прикласти зовнішній тиск, величина якого залежить від перевищення матеріалом вказаного значення α_0 .

Ще один спосіб введення матеріалів у внутрішню порожнину нанотрубки ґрунтується на використанні розчинників, які мають низький поверхневий натяг і, відповідно, здатність проникати в нанотрубки за рахунок явища капілярності. Одним із найефективніших для цієї мети розчинників є концентрована азотна кислота, коефіцієнт поверхневого натягу якої порівняно невеликий – близько 43 мН/м. Використання методу розчинників, наприклад, все тієї самої азотної кислоти, дає змогу заповнювати нанотрубки металами, температура плавлення яких того самого порядку або вища за температуру руйнування вуглецевих нанотрубок.

Інтерес до проблеми заповнення вуглецевих нанотрубок металами й іншими речовинами пов'язаний з можливістю спрямованого впливу на елект-

ронні характеристики нанотрубки у результаті легування. Так, в атома металу, що впроваджений у внутрішню порожнину нанотрубки, проявляється тенденція до переходу деякої частини валентних електронів на зовнішню поверхню нанотрубки, де є незаповнені електронні стани. В результаті виникає додатковий механізм провідності, зв'язаний з рухом електрона цими станами. Наприклад, заповнюючи нанотрубки калієм, вдавалося підвищувати їхню провідність за кімнатної температури в 20–30 разів. Крім того, внаслідок легування нанотрубок змінюється зонна структура електронних станів, а також положення рівня Фермі. Отже, заповнення вуглецевих нанотрубок різними речовинами є ефективним засобом керування їхніми електронними характеристиками. З іншого боку, капілярне заповнення вуглецевих нанотрубок металами відкриває перспективу створення у внутрішній порожнині нанотрубки протяжного, однорідного по довжині металевого проводу нанометрового діаметра. Такі проводочки можна розглядати як прообрази майбутніх елементів наноелектронних схем.

Поряд з підходами, що ґрунтуються на явищах капілярного втягування, для заповнення вуглецевих нанотрубок металами використовують також й інші методи, такі, як витримування нанотрубок у парах металу, їхнє електрохімічне оброблення пропусканням електричного струму через електроліт, в якому є розчинені атоми металу, а катодом слугує зразок, що містить нанотрубки, тощо.

Ступінь заповнення внутрішньої порожнини нанотрубки металами істотно залежить від довжини нанотрубки. Це зумовлено надзвичайно низьким значенням коефіцієнта дифузії атомів металу всередині нанотрубки, в результаті чого заповнення внутрішньої порожнини нанотрубки відбувається вкрай повільно. Як наслідок, ступінь заповнення нанотрубки зростає в міру зменшення її довжини.

Найприродніший спосіб отримання нанотрубок, заповнених металами і їхніми сполуками, ґрунтується на технології каталітичного синтезу, в якій метали використовуються як каталізатори. Нанотрубки заповнюються металами й їхніми сполуками уже під час синтезу, що дає змогу оминати обмеження, зумовлені величиною поверхневого натягу металів. За такого підходу зазвичай одержують багат шарові вуглецеві нанотрубки. Перелік елементів, які вдалося ввести таким способом усередину нанотрубок, містить такі метали, як *Dy, Cr, Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Yb, Ti* та інші, а також сполуки цих елементів.

Характерне значення діаметра одношарової нанотрубки становить 1–1,5 нм. Цього виявляється достатньо для заповнення нанотрубки не тільки атомами чи молекулами різних речовин, але й складнішими високомолекулярними структурами, зокрема молекулами фулеренів. Нанотрубки, заповнені фулеренами, отримали назву “стручків” (“peapod”).

Діаметр молекули найстійкішого фулерена C_{60} становить 0,714 нм. Рівноважна відстань між графітовими шарами становить близько 0,335 нм. Звідси випливає, що заповнення одношарової нанотрубки молекулами фулерена C_{60} можливе за умови, що її діаметр приблизно становить 1,38 нм або більший. Саме такий діаметр має одна із найпоширеніших нанотрубок (10, 10). За аналогією з ендоедральними фулеренами, які позначають символом $M_k@C_n$, – молекула фулерена C_n , що містить k інкапсульованих атомів M – стручки прийнято позначати символом $C_n@SWNT$ ($SWNT$ – single walled carbon nanotube).

Геометрична структура молекулярного порядку, який виникає у разі заповнення вуглецевих нанотрубок фулеренами, строго контролюється діаметром нанотрубки. Теоретичні розрахунки передбачають, що в діапазоні діаметрів вуглецевих нанотрубок від 1,25 до 27,2 нм молекули фулерена C_{60} можуть формувати десять різних кристалічних фаз. Тип кристалічної фази строго визначається розміром порожнини нанотрубки, так що та чи інша фаза може існувати тільки в нанотрубках певного вузького діапазону діаметрів. Сьогодні існування щонайменше чотирьох із десяти передбачених розрахунками кристалічних структур підтверджено експериментально: лінійних одновимірних ланцюжків, некиральних зигзаг-структур, киральних подвійних спіралей і некиральних двомолекулярних шарів.

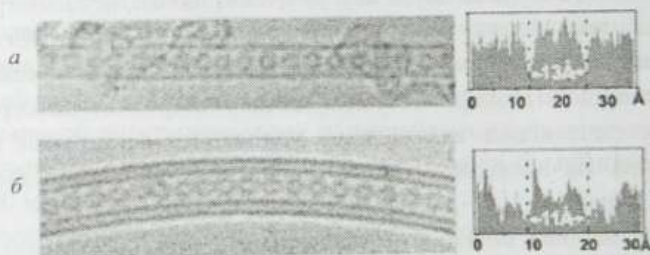


Рис. 4.116. Мікрофотографії (ліворуч) і профілі інтенсивності перпендикулярно до осі нанотрубок (праворуч) для (а) $C_{60}@SWNTs$ діаметра 1,3 нм і $C_{60}@DWNT$ внутрішнього діаметра 1,1 нм. (Згідно з Khlobystov A.N., Britz D.A., Ardavan A., Briggs G.A.D. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 245507)

Картини одновимірних періодичних структур, утворених молекулами фулерена C_{60} , що містяться всередині одностінної вуглецевої нанотрубки з діаметром 1,3 нм і двостінної нанотрубки з внутрішнім діаметром 1,1 нм, отримані методом електронної мікроскопії високого розділення на просвіт, які можна розглядати як одновимірний кристалічний фулерит, показані на рис. 4.116. Згідно з експериментальними даними, найменший діаметр одностінної вуглецевої нанотрубки, реально спроможної вмістити фулерен C_{60} , становить близько 1,25 нм. Порогове значення діаметра двостінних вуглецевих

нанотрубок (*DWNT* – *double walled carbon nanotube*) для заповнення їх фулереном C_{60} , є меншим, ніж для одностінних – спостерігалось ефективно заповнення двостінних нанотрубок з внутрішнім діаметром аж до $1,09 \pm 0,05$ нм. Різниця у поведінці між одностінними і двостінними вуглецевими нанотрубками зумовлена, очевидно, наявністю другого графітового шару у подвійних нанотрубках, який впливає на ван-дер-ваальсівське притягання між фулереном і нанотрубкою. Наявність другого графітового шару в багатошаровій нанотрубці має найбільший стабілізуючий вплив. Збільшення кількості стінок нанотрубки понад дві має вже значно менший вплив на потенціал системи C_{60} – нанотрубка.

Молекули фулерена C_{60} , заповнюючи двостінні вуглецеві нанотрубки, внутрішній діаметр яких менший за 1,5 нм, формують у них одновимірні кристалічні ланцюжки, що мають таку саму структуру, як $C_{60}@SWNT$ (рис. 4.116). У разі забезпечення належних технологічних умов і достатнього діаметра нанотрубки ланцюжок C_{60} заповнює її повністю, однотипно і без щілин.

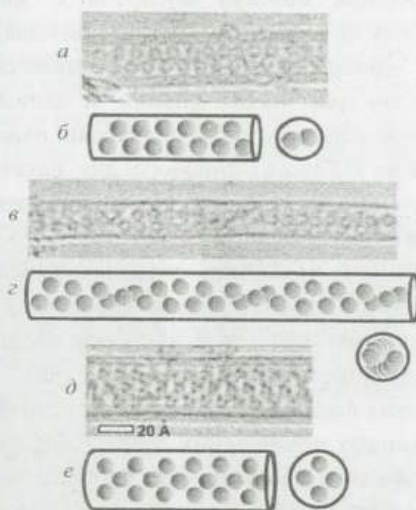


Рис. 4.117. Характер заповнення вуглецевих нанотрубок різного внутрішнього діаметра молекулами фулерена C_{60} , отриманий на підставі досліджень за допомогою електронної мікроскопії високого роздільного потужності на просвіт (а, в, д) та його схематичне подання (б, з, е): а, б – упорядкування типу "зигзаг"; в, з – гвинтова структура; д, е – структура двомолекулярних шарів. (Згідно з Khlobystov A.N., Britz D.A., Ardavan A., Briggs G.A.D. *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245507)

У нанотрубці з внутрішнім діаметром, більшим за 1,5 нм, спостерігається упаковка молекул C_{60} типу "зигзаг" (рис. 4.117, а, б). Центри молекул фулерена розміщені в одній площині і утворюють пилкоподібну криву. Вважається, що

зигзаг-фаза повинна бути найпоширенішою серед нанотрубок, наповнених фулереном C_{60} , порівняно з рештою дев'ятьма фазами, оскільки вона може існувати в найширшому діапазоні діаметрів нанотрубок (згідно з теоретичними оцінками – від 1,45 до 2,16 нм).

Подальше збільшення внутрішнього діаметра нанотрубки понад 2,16 нм супроводжується ускладненням внутрішньої структури фулериту. При цьому центри молекул не тільки зміщуються відносно осі нанотрубки, але й утворюють всередині нанотрубки спіральну структуру, крок якої залежить від внутрішнього діаметра нанотрубки (рис. 4.117, в, з). Якщо внутрішній діаметр нанотрубки стає більшим за приблизно 2,6 нм, вона здатна вміщати у поперечній площині до чотирьох молекул фулерена C_{60} , які заповнюють нанотрубку послідовністю двомолекулярних шарів (рис. 4.117, д, е).

Заповнення одношарових вуглецевих нанотрубок молекулами фулеренів, яке приводить до утворення стручків, відбувається за температур близько 500 °С. Нагрівання такого стручка у вакуумі до температури приблизно 800 °С і вище зумовлює об'єднання молекул фулерена і, зрештою, перетворення одновимірного ланцюжка цих молекул на нову одношарову вуглецеву нанотрубку. Як результат, одношарова нанотрубка, заповнена фулеренами, перетворюється на двошарову (рис. 4.118). Оцінки за даними електронної мікроскопії дають відстань між шарами у такій двошаровій нанотрубі $0,36 \pm 0,03$ нм, що близько до значення 0,335 нм, типового для багатшарових графітових структур. Вказане значення не залежить від співвідношення між діаметрами вихідної нанотрубки і молекули фулерена.

Важливою перевагою подвійних вуглецевих нанотрубок, отриманих високотемпературним нагріванням стручків у вакуумі, є висока структурна досконалість внутрішньої трубки. Такий висновок випливає з результатів досліджень комбінаційного розсіювання, з яких випливає, що спектри комбінаційного розсіювання таких подвійних вуглецевих нанотрубок характеризуються аномально малою шириною резонансних ліній, зв'язаних з радіальними дихальними модами внутрішньої нанотрубки – значення ширин резонансних ліній, що відповідають внутрішній нанотрубі, приблизно на порядок величини менші за відповідні значення для ізольованої нанотрубки того самого діаметра. Це свідчить про надзвичайно низький вміст дефектів у внутрішній вуглецевій нанотрубі.

Вуглецеві нанотрубки можуть бути заповнені не тільки молекулами фулерена C_{60} , але також й іншими молекулами, зокрема C_{70} , які мають не сферичну, а подовгувату структуру. Наявність у молекули C_{70} двох відмінних розмірів, подовжнього і поперечного, може приводити до формування двох різних структур стручків, які відрізняються одна від одної характером орієнтаційного впорядкування молекул C_{70} всередині стручків. Таке припу-

щення знайшло експериментальне підтвердження під час дослідження стручків, заповнених стандартно молекулами C_{70} , методом дифракції рентгенівських променів, яке виявило існування двох типів стручків, які відрізнялися середньою відстанню між центрами молекул $C_{70} = 1,0 \pm 0,01$ і $1,1 \pm 0,01$ нм. Ці два типи стручків відповідають “поперечному” і “поздовжньому” вибудовуванню молекул C_{70} у стручках.

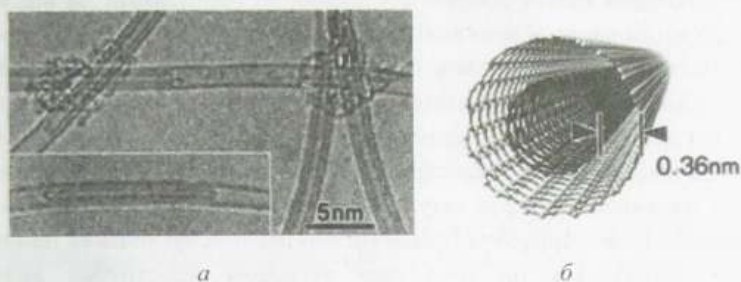


Рис. 4.118. Двошарова вуглецева нанотрубка, сформована у результаті високотемпературного нагрівання стручка, заповненого фулеренами C_{60} у вакуумі 10^{-6} Тор за температури 1200°C протягом 10 год: а – зображення, отримане за допомогою електронного мікроскопа на просвіт; б – комп'ютерне симульоване зображення. (Згідно з Bandow S., Takizawa M., Hirahara K. et al. Chem. Phys. Lett. 337 (2001) 48)

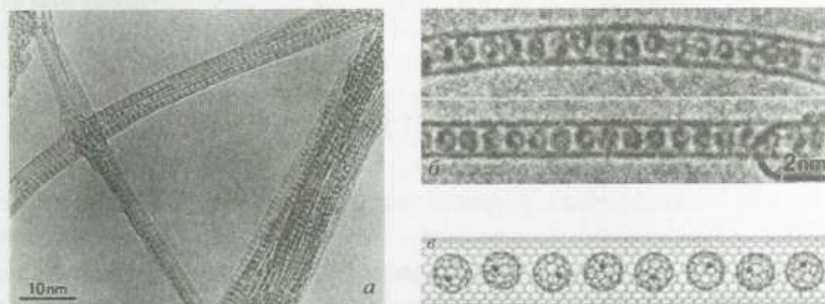


Рис. 4.119. Зображення стручка $Sc_2@C_{84}@SWCN$ (а) і $Gd@C_{82}@SWCN$ (б), отримані за допомогою електронної мікроскопії на просвіт і (в) комп'ютерного моделювання стручка $Gd@C_{82}@SWCN$. (Згідно з Iijima S. Physica B, 323 (2002) 1)

Поряд з фулеренами стручкові структури можуть утворювати і нанотрубки, заповнені ендоедральними молекулами фулеренів, тобто молекулами фулеренів, у внутрішній порожнині яких є один або декілька інкапсульованих атомів. Структури, які при цьому утворюються, прийнято позначати $M_n@C_n@SWNT$. Їхній вигляд у зображенні електронної мікроскопії на просвіт

для одностінних нанотрубок, заповнених різними фулеренами з інкапсульованими в них атомами різних металів у різній кількості, показано на рис. 4.119.

Як зазначалося на початку параграфа, вуглецеві нанотрубки, які володіють надзвичайно високою пористістю, є дуже перспективним матеріалом для зберігання і транспортування газоподібних матеріалів, передовсім водню. Для заповнення внутрішньої порожнини вуглецевої нанотрубки воднем чи іншою речовиною необхідно вжити заходів для розкриття нанотрубок. За відсутності таких заходів поглинання водню відбувається внаслідок заповнення проміжків між нанотрубками у жмутах, а також адсорбції на зовнішній поверхні трубки.

Щоб забезпечити проникнення молекул водню в найдрібніші пори і порожнини вуглецевих структур, розмір яких співмірний з поперечником молекули водню, заповнювати такі наноструктури молекулярним воднем доводиться за високих і надвисоких тисків газу – в десятки і сотні атмосфер. Існує й альтернативний спосіб вирішення проблеми заповнення вуглецевих нанотрубок воднем. Він ґрунтується на тому, що вуглецеві нанотрубки володіють переважно доброю електричною провідністю. У поєднанні з їхньою високою питомою поверхнею це дає змогу використовувати для заповнення вуглецевих структур воднем електрохімічні процеси. У такому разі заповнення матеріалу газоподібною речовиною відбувається внаслідок перебігу поверхневої електрохімічної реакції. За такого підходу проникнення молекул у пори забезпечується за рахунок впливу електричного поля на заряджену частинку, взаємодія якої з поверхнею провідного електрода приводить до утворення молекули або атома водню поблизу цієї поверхні.

16.9. ЕМІСІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРУБОК

Одними з найцікавіших у прикладному аспекті властивостей вуглецевих нанотрубок є їхні емісійні властивості – властивості, пов'язані зі здатністю нанотрубок інтенсивно випромінювати електрони у холодному стані. Холодне, тобто без затрат додаткової теплової енергії, випромінювання електронів нанотрубками спричинене явищем автоелектронної, або як його ще називають – польової, емісії. Суть явища автоелектронної емісії полягає у випромінюванні електронів провідними твердими і рідкими тілами під впливом зовнішнього електричного поля E високої, зазвичай близько або більше за 10^6 В/см, напруженості. Пояснюється це явище тунельним ефектом через потенціальний бар'єр, висота і ширина якого в умовах автоелектронної емісії керуються прикладеним електричним полем.

Вільні електрони у приповерхневому шарі провідника – це електрони на краю достатньо глибокої (близько одного-двох електрон-вольт), наближеної до

прямокутної потенціальної ями, глибина якої визначається роботою виходу ϕ електрона з металу. Якщо знехтувати перехідною (в енергетичному аспекті) областю між металом і вакуумом, то ситуація схематично виглядає так, як показано на рис. 4.120, а.

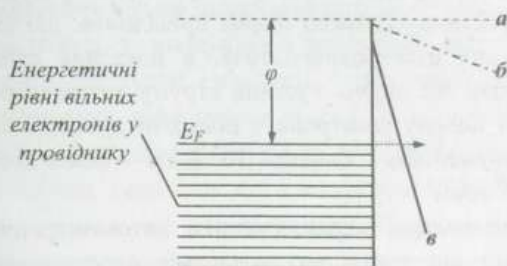


Рис. 4.120. До пояснення явища автоелектронної емісії:

ϕ – робота виходу електрона з металу. E_F – рівень Фермі. Форма потенціального бар'єра на поверхні провідника:

а – за відсутності електричного поля; б – у слабкому електричному полі;
в – у сильному електричному полі.

Горизонтальна стрілка – тунелювання електрона крізь потенціальний бар'єр

За звичайних умов електрони не можуть покинути поверхню провідника і вийти назовні, оскільки теплова енергія на один-два порядки менша за висоту потенціального бар'єра. Але ситуація кардинально змінюється в разі наявності сильного електричного поля, яке приводить до зменшення як висоти потенціального бар'єра для електрона, так і його ширини (рис. 4.120, в). У результаті цього виникає відмінна від нуля імовірність тунелювання електрона крізь такий потенціальний бар'єр скінченної ширини, яка буде тим більшою, чим сильнішим буде прикладене зовнішнє електричне поле. Це і спричиняє автоелектронну (холодну) емісію електронів з поверхні провідника у сильних електричних полях.

Якщо вектор напруженості зовнішнього електричного поля орієнтовано перпендикулярно до плоскої металевої поверхні, то у найпростішому випадку густина струму автоелектронної емісії J з цієї поверхні як функція напруженості прикладеного поля E на границі провідника може бути подана формулою Фаулера–Нордгейма

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right), \quad (16.38)$$

де

$$C_1 = \frac{e^3}{8\pi h^2(y)\phi}, \quad C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \phi^{3/2} \vartheta(y), \quad (16.39)$$

e – заряд електрона; h – стала Планка; φ – робота виходу електрона для цього провідника; $y = (e^3 E)^{1/2} / \varphi$, функції $t(y)$ і $\vartheta(y)$ – функції, що повільно змінюються і які з задовільною точністю можна апроксимувати як $t \approx 1$ і $\vartheta \approx 1 - y^2$.

Формула (16.38) справедлива за умови, що температура емітера набагато менша за характеристичну енергію Фермі провідника, що еквівалентно стану сильного виродження електронного газу, а показник експоненти набагато більший за одиницю. Як видно, густина струму автоелектронної емісії дуже чутлива до роботи виходу електрона з поверхні провідника і в електричних полях великої напруженості – близько 10^7 В/см – може досягати гігантських значень на рівні 10^7 А/см².

Реальні вольт-амперні характеристики автоелектронної емісії можуть істотно відрізнятись від таких, що задаються простим модельним співвідношенням (16.38). Основною причиною цього є наявність на поверхні реальних емітерів різних мікронеоднорідностей і виступів. Напруженість електричного поля в околі таких виступів може в декілька разів перевищувати середнє значення, яке визначається як відношення падіння напруги V між катодом і анодом до величини відстані L між ними. Зазначене явище називається ефектом підсилення електричного поля на неоднорідностях. Внаслідок цього ефекту струм автоелектронної емісії в реальних умовах зазвичай на 1–2 порядки переважає значення, яке визначається формулою Фаулера–Нордгейма.

Кількісною мірою ефекту підсилення електричного поля поблизу поверхні провідника є коефіцієнт $\beta = E/V$, де E – напруженість електричного поля поблизу поверхні; V – прикладена напруга. Для ідеально гладкої поверхні $\beta = 1/L$. Для циліндричного провідника, що має сферичне закінчення радіуса R , величина $\beta \approx A/R$, де A – числовий коефіцієнт, близький до 0,2. Отже, електричне поле поблизу гострого виступу, який характеризується відношенням довжини циліндра до радіуса (так званім аспектним відношенням) L/R , приблизно в $0,2L/R$ перевищує його середнє у міжелектродному проміжку значення.

Для отримання великих електричних полів за порівняно низьких напруг живлення застосовують особливу геометрію емітера у вигляді тонкої голки, яка концентрує електричне поле. У вуглецевій нанотрубці така форма закладена від природи – її довжина переважає радіус на порядки величини. Завдяки цьому електричне поле в околі нанотрубки в сотні разів перевищує середнє у міжелектродному проміжку значення. Як наслідок, емісійні властивості вуглецевих нанотрубок проявляються за значно нижчих значень прикладеної напруги порівняно з традиційними автоемісійними катодами, які виготовляють на основі макроскопічних металевих голочок.

Необхідно зазначити, що характер автоелектронної емісії вуглецевих нанотрубок у багатьох аспектах відрізняється від викладеної ідеалізованої моделі. Передовсім ці відмінності пов'язані з тим, що вуглецеві нанотрубки

володіють істотно анізотропними характеристиками, які, до того ж, залежать від структурних особливостей нанотрубки, таких, як киральність і діаметр. Вуглецеві нанотрубки можуть вести себе як метали або як напівпровідники. Все це призводить до значного розкиду емісійних характеристик індивідуальних нанотрубок, що формують той чи інший конкретний макроскопічний зразок.

Емісійні властивості індивідуальної вуглецевої нанотрубки залежать не тільки від її геометрії, але також і від того, є така нанотрубка ізольованою чи має близько розташованих аналогічних сусідів. В останньому випадку, особливо за щільного розташування нанотрубок, сусіди будуть екранувати електричне поле один одного, внаслідок чого коефіцієнт підсилення електричного поля буде значно нижчим, ніж у індивідуальної нанотрубки, яка має вигляд гострої голкоподібної нерівності над плоскою поверхнею підкладки.

Наведені прості міркування підтверджуються і результатами модельних числових розрахунків потенціалу електричного поля, коефіцієнта підсилення електричного поля і густини струму електронної емісії, які подано на рис. 4.121. Розрахунок здійснювався для різних значень середньої відстані між емітерами, якими були вибрані нанотрубки заввишки 1 мкм і діаметром в 2 нм, які з різною щільністю заповнюють поверхню підкладки. Крім підтвердження того очікуваного результату, що щільність екіпотенціальних ліній, а відтак і напруженість електричного поля, яка зв'язана з потенціалом співвідношенням $E = -d\phi/dr$, є найвищою біля гострих закінчень трубок, модельні розрахунки показали, що існує оптимальна середня відстань між трубками, за якої досягається максимальне значення густини струму емісії (рис. 4.121, в). Для використаних модельних значень геометричних розмірів емітерів ця відстань дорівнює близько 2 мкм, що приблизно вдвічі перевищує висоту окремого емітера. Це дає підстави очікувати, що саме подвоєна відстань між емітерами порівняно з їхньою висотою є оптимальною для забезпечення найвищих емісійних характеристик масиву нанотрубок, однорідно розподілених плоскою поверхнею.

Наявність оптимальної відстані між емітерами, яка забезпечує максимальну густину струму емісії, зв'язана з тим, що за низької щільності емітерів густина струму емісії зростає, якщо кількість цих емітерів, а отже, і їхня щільність, збільшується. Як бачимо з рис. 4.121, в, це наростання зі зменшенням відстані між емітерами відбувається доволі повільно. За високої щільності емітерів зростання струму емісії, зумовлене збільшенням кількості емітерів на підкладці, перекривається зниженням емісійної здатності окремо взятих нанотрубок внаслідок різкого зниження коефіцієнта польового підсилення індивідуальної нанотрубки (рис. 4.121, б). Граничний випадок нульової відстані між емітерами відповідає ситуації плоскої провідної поверхні.

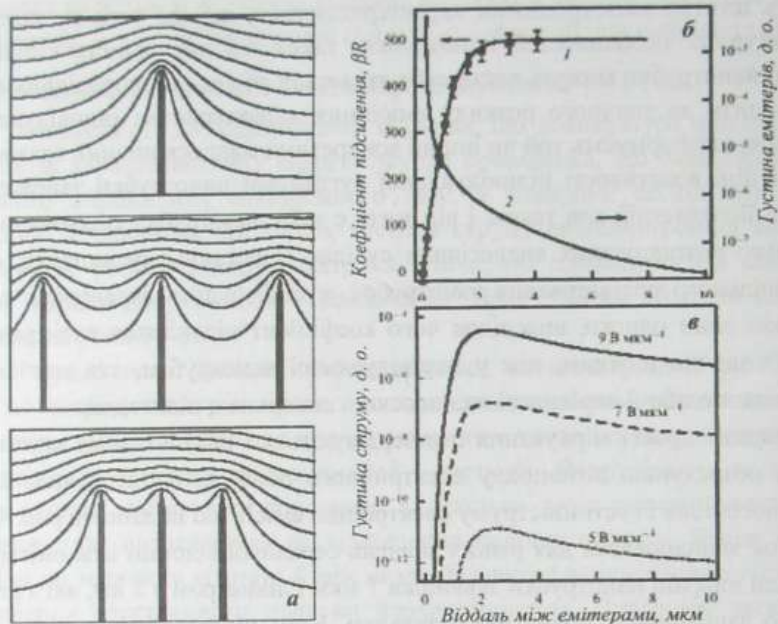


Рис. 4.121. Результати розрахунків просторового розподілу електричного поля та емісійних характеристик одношарових вертикально розташованих нанотрубок завдовжки 1 мкм і діаметром 1 нм за різних значень середньої відстані між ними: а – криві постійного потенціалу електричного поля, розраховані для відстаней між трубками в 4 мкм (верхній рисунок), 1 мкм (середній рисунок) і 0,5 мкм (нижній рисунок); б – залежність коефіцієнта підсилення електричного поля (1) і густини емітерів (2) від середньої відстані між емітерами; в – залежність густини струму емісії від середньої відстані між емітерами, розраховані для різних значень середньої напруженості електричного поля. (Згідно з Nilsson L et al. Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2071)

Відповідно до залежності Фаулера–Нордгейма (16.38) густина струму автоелектронної емісії повинна монотонно зростати зі збільшенням прикладеної напруги. Насправді ж таке зростання спостерігається лише в обмеженій області значень прикладеної напруги. Коли прикладена напруга перевищує деяке значення, густина струму емісії досягає насичення і її зростання практично припиняється. Ці особливості автоелектронної емісії відображають дані, наведені на рис. 4.122, а.

Граничні значення струму електронної емісії вуглецевих нанотрубок, отримані різними дослідниками, характеризуються розкидом у межах кількох порядків величини. Це вказує на те, що величина обмеження електронної емісії залежить від умов вирощування нанотрубок та очищення матеріалу, а також може свідчити про існування різних механізмів такого обмеження. Детальними

дослідженнями показано, що насичення струму емісії зв'язано, передусім, з наявністю на емітувальній поверхні адсорбованих атомів домішки, які викликають збільшення струму емісії приблизно на два порядки. Скрупульозне очищення поверхні вуглецевих нанотрубок від домішок приводить до зниження струму емісії на два порядки і ліквідування ефекту насичення струму, який у цьому разі доволі добре описується залежністю Фаулера–Нордгейма (рис. 4.122, б). Існування двох емісійних станів одношарових вуглецевих нанотрубок, що відрізняються наявністю або відсутністю поверхневих адсорбатів, підтверджено великою кількістю експериментальних досліджень.

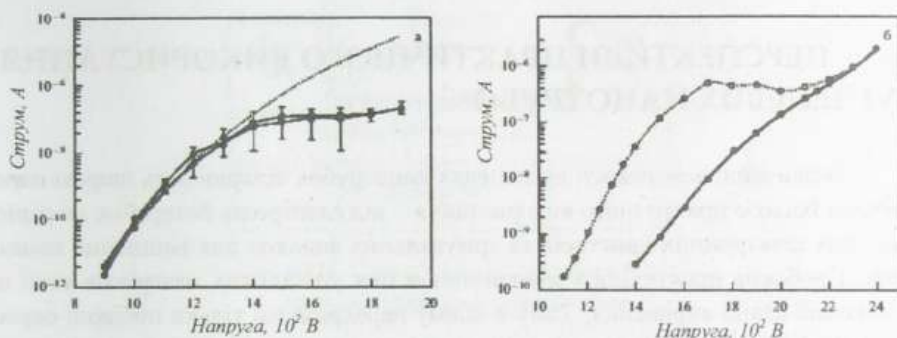


Рис. 4.122. а – вольт-амперні характеристики індивідуальної одношарової нанотрубки. Пунктиром показана розрахункова залежність Фаулера–Нордгейма (8.1); б – вольт-амперні характеристики індивідуальної одношарової нанотрубки за наявності (пунктирна лінія) і за відсутності (суцільна лінія) адсорбатів. (Згідно з Dean K.A., Chalamala B.R. Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 375)

Згідно зі співвідношенням Фаулера–Нордгейма емісійні властивості вуглецевої нанотрубки значною мірою визначаються її роботою виходу. Експериментальні значення цього важливого параметра, визначені різними дослідниками, як і багато інших параметрів, про які йшлося, теж сильно відрізняються між собою. Очевидно, взагалі некоректно вести мову про єдине значення роботи виходу для вуглецевих нанотрубок як таких. По-перше, різні нанотрубки мають різну електронну структуру, що відображається на роботі виходу. По-друге, нанотрубки можуть бути закритими або відкритими, що теж має значення для величини цього параметра. Яку роль можуть відігравати у процесах емісії адсорбовані елементи, ми щойно розглядали і вони теж визначатимуть здатність електрона покинути нанотрубку. Все це разом узяте, як і інші можливі чинники, про які не згадувалося, свідчить про те, що робота виходу для різних вуглецевих нанотрубок повинна бути загалом різною.

Значення роботи виходу електрона вуглецевих нанотрубок, виміряні й оцінені різними дослідниками, не надто сильно відрізняються від відповідних

для графіту, які, за наявними даними, лежать у межах 4,4–5,0 еВ, а її середнє значення, яке однаково задовільно може бути застосовано як до одношарових, так і до багатшарових нанотрубок, становить $5,26 \pm 0,85$ еВ. Водночас нині немає відповіді на питання, як залежить значення цього параметра від діаметра і киральності одношарової нанотрубки, чим визначається значення роботи виходу електрона для багатшарової нанотрубки, як вона залежить від наявності дефектів і згинів одношарових та багатшарових нанотрубок. А ці дані дуже важливі для оцінки реальних перспектив практичного використання вуглецевих нанотрубок як емітерів.

16.10. ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Незвичайні властивості вуглецевих нанотрубок відкривають широку перспективу їхнього практичного використання – від електродів батарейок до різноманітних електронних пристроїв та армувальних волокон для зміцнення композитів. Проблема практичного використання цих унікальних матеріалів нині на початковій стадії вирішення. Тому в цьому параграфі ми тільки побіжно окреслимо ті можливі сфери використання, які вже доволі переконливо демонструються на рівні лабораторних розробок передових технічних компаній світу.

Як зазначалося, якщо вздовж осі вуглецевої нанотрубки прикласти електричне поле, то з її кінців відбувається дуже інтенсивна емісія електронів, тобто спостерігається ефект так званої польової емісії. Така польова емісія може знайти різні практичні застосування. Одне із них – удосконалення плоских панельних дисплеїв. Монітори телевізорів і комп'ютерів для отримання кольорової картинки зображення використовують керовану електронну гармату для опромінення люмінесцентного екрана, що випромінює світло потрібних кольорів. Електронну гармату можна замінити тонкою плівкою, сформованою з нанотрубок. Така плівка розміщується на шар з керуючою електронікою, на неї зверху кладуть скляну пластину, яка покрита шаром люмінофору. В результаті одержують високоефективний плоский дисплей. Інше можливе практичне використання польової емісії, яке вже випробовується, – створення освітлювальних вакуумних ламп, які є такими самими яскравими, як і звичайні лампи розжарювання, але набагато ефективніші і довговічніші.

Проводяться експерименти з конструювання на основі напівпровідникових вуглецевих нанотрубок, що з'єднують між собою золоті електроди, польових транзисторів, які могли б слугувати перемикальними елементами комп'ютера. Схематично такий пристрій показано на рис. 4.123.

Система з таким польовим транзистором може бути в стані “увімкнено” або в стані “вимкнено” залежно від того, тече чи не тече нанотрубкою між золотими витоком і стоком електричний струм. Встановлено, що у разі прикладання невеликої напруги до затвора, яким є кремнієва підкладка, можна змінити провідність нанотрубки більш ніж в 10^6 разів, що порівнянно з відповідними значеннями для кремнієвих польових транзисторів. Час перемикання такого пристрою буде неймовірно малим, а можлива тактова частота за оцінками може сягати терагерца, що в 10^3 раз швидше за наявні процесори.

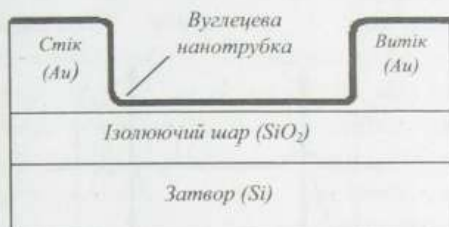


Рис. 4.123. Схема польового транзистора на основі вуглецевої нанотрубки

Головною метою розробників комп'ютерної техніки є збільшення кількості перемикачів на чіпі. Підхід до цієї проблеми полягає у використанні перемикачів меншого розміру, тонших проводів, які їх з'єднують і щільнішого пакування елементів на чіпі. Однак у разі використання металевих з'єднувальних проводів при зменшенні їхнього поперечного розміру виникають проблеми, зв'язані зі зростанням опору проводів, а відтак виділення великої кількості тепла, перегрівання аж до можливого плавлення і випаровування проводників. Однак вуглецеві нанотрубки діаметром усього в нанометри мають надзвичайно низький опір, що дає змогу пропускати по них великі струми без істотного нагрівання. Це дає змогу застосовувати їх як з'єднувальні проводи. Дуже висока теплопровідність нанотрубок означає, що їх можна використовувати і як тепловідводи, що швидко виносять з чіпа надлишкове тепло.

Інша “комп'ютерна” ідея, яка вже практично розвивається і яка схематично проілюстрована на рис. 4.124, – це створення комп'ютера з нанотрубок, який був би масивом паралельних нанотрубок на підкладці. Над ними з невеликим зазором розташовувався наступний масив нанотрубок, перпендикулярних до нижніх. Кожна трубка повинна з'єднуватися з металевим електродом. Точки перетину нанотрубок є перемикачами комп'ютера. Якщо трубки не торкаються одна одної у точці перетину, перемикач вимкнений, оскільки опір між нанотрубками великий. В увімкненому стані трубки торкаються одна одної й опір з'єднання малий. Керування станом ввімкнено / вимкнено можна

здійснювати струмами, що течуть трубками. За наявними оцінками дослідників на квадратному сантиметрі чіпа можна розмістити 10^{12} таких елементів. У сучасних процесорах Пентіум на сантиметрі квадратному площі близько 10^8 перемикачів. Швидкість перемикання таких пристроїв згідно з оцінками повинна бути у 100 разів вищою, ніж у нинішнього покоління інтелівських чіпів. В ідеалі нижній шар нанотрубок повинен бути напівпровідниковим, а верхній – металевим. Тоді під час контакту утворюється випрямний перехід “метал–напівпровідник”, який пропускає струм лише в одному напрямку.

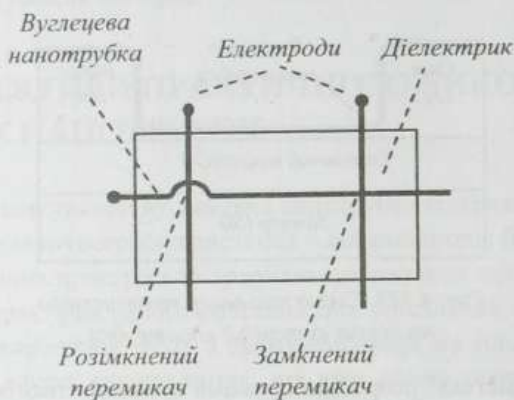


Рис. 4.124. Ілюстрація концепції обчислювального перемикального пристрою на основі вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки можна використовувати для виготовлення батарейок. Літій, який є носієм заряду у деяких батарейках, можна впроваджувати у трубки. Згідно з оцінками, заповнення трубок атомами літію може бути доведено до одного атома *Li* на шість атомів *C*.

Іншим застосуванням нанотрубок є їхнє використання для конструювання паливних елементів як джерел електричної енергії в автомобілях через заповнення нанотрубок воднем. Паливний елемент складається з двох електродів і спеціального електроліту, що забезпечує переміщення між електродом іонів водню, але не пропускає електрони. Водень спрямовується на анод, де він іонізується. Іони водню дифундують до катода через електроліт, а електрони рухаються до нього зовнішнім колом. На катоді з іонів водню, електронів і кисню утворюються молекули води. Щоб така система працювала, їй необхідне джерело водню. Одна з можливостей полягає у зберіганні водню всередині вуглецевих трубок. Згідно з оцінками, для ефективного використання трубка повинна поглинати 6,5 % водню за вагою. Поки що цей результат залишається недосяжним, але вже отримана величина в 4 % водню за вагою обнадіює.

Внаслідок високої міцності на розрив і великого відношення довжина / діаметр вуглецеві нанотрубки можуть бути дуже добрим матеріалом для зміцнення композитів. Нині, наприклад, уже встановлено, що добавка 11,5 вагового процента багат шарових вуглецевих трубок діаметром 0,2 мкм до поліпропілену подвоює його міцність на розрив. Додавання п'яти об'ємних процентів нанотрубок до алюмінію також збільшує міцність матеріалу на розрив вдвічі порівняно з матеріалом, обробленим у той самий спосіб, але без армування. Теоретичні оцінки показують, що за оптимального вмісту трубок в алюмінії близько 10 об'ємних процентів його міцність на розрив повинна збільшитися в шість разів.

Вуглецеві нанотрубки можуть утворювати міцні зв'язки із залізом, яке є основним компонентом сталі. Це дає змогу сподіватися на збільшення міцності на розрив сталей за допомогою вуглецевих нанотрубок – розрахунки показують, що за вмісту нанотрубок в 30 % міцність сталі може зрости у сім разів.

Для того, щоб будь-яке із описаних можливих застосувань вуглецевих нанотрубок стало реальністю, необхідно розробити недорогий спосіб їхнього масштабного виробництва, що є завданням майбутнього, можливо недалекого.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення вуглецевої нанотрубки й охарактеризуйте основні типи вуглецевих нанотрубок з точки зору їхньої будови.
2. Дайте визначення індексів киральності і кута киральності вуглецевої нанотрубки. Отримайте співвідношення між індексами киральності та кутом киральності і довжиною кола основи вуглецевих нанотрубок у системах відліку 60- і 120-градусного ромба.
3. Поясніть, що таке киральні і некиральні вуглецеві нанотрубки та яка між ними принципова відмінність.
4. Знайдіть співвідношення між індексами киральності вуглецевих нанотрубок у системах відліку 60- і 120-градусних ромбів, які відповідають постійному куту киральності нанотрубок.
5. Оцініть, за яких мінімальних індексів киральності вуглецева нанотрубка zigzag-конфігурації стає енергетично вигіднішою за структуру плоского графітового шару тих самих розмірів.
6. Поясніть природу взаємозв'язку між структурними параметрами вуглецевих нанотрубок і відповідних їм фулеренів.
7. На підставі значень структурних параметрів кристала графіту оцініть можливу відстань між шарами багат шарових вуглецевих нанотрубок.
8. Поясніть, як і чому можна вивести енергетичну структуру вуглецевих нанотрубок з енергетичної структури графітового шару, які основні проблеми виникають і як їх вирішують.

9. Поясніть, які принципові зміни і чому виникають в енергетичному спектрі електрона з переходом від моноатомного графітового шару до одношарової вуглецевої нанотрубки.

10. Поясніть фізичну природу залежності електронних властивостей вуглецевих нанотрубок від їхньої киральності і значення індексів киральності.

11. Запишіть співвідношення між індексами киральності вуглецевих нанотрубок, що дають змогу встановити, якими властивостями (металевими чи напівпровідниковими) будуть володіти нанотрубки.

12. Виконайте порівняльний аналіз енергетичної залежності густини дозволених квантових станів вільних носіїв заряду для двовимірного графітового шару і сформованих з нього напівметалевої і напівпровідникової одностінних вуглецевих нанотрубок

13. Охарактеризуйте залежність ширини забороненої зони широкощілинних і вузькощілинних напівпровідникових вуглецевих нанотрубок від їхнього радіуса.

14. Охарактеризуйте основні типи структурних дефектів, які можуть виникати у вуглецевих нанотрубках, опишіть наслідки, до яких веде поява таких дефектів, та поясніть причини їхнього виникнення.

15. Поясніть, що таке топологічний дефект 5–7 вуглецевої нанотрубки, чому він займає особливе місце серед інших подібних дефектів, яку роль і чому може відігравати для створення на основі вуглецевих нанотрубок наноелектронних приладів.

16. Поясніть специфіку легування вуглецевих нанотрубок сторонніми домішками і проілюструйте її на прикладі легування нанотрубок найближчими за розмірами до атомів вуглецю домішками бору та азоту.

17. Порівняйте електропровідність вуглецевих нанотрубок і металів та сформулюйте корисні наслідки щодо можливостей практичного використання нанотрубок, які випливають з цього порівняння.

18. Поясніть фізичні причини високої електропровідності вуглецевих нанотрубок та наведіть експериментальні свідчення, які їх підтверджують.

19. Поясніть специфіку формування загальної електричної провідності багатшарової вуглецевої нанотрубки й опишіть умови, за виконання яких така нанотрубка буде добрим провідником.

20. Поясніть вплив вакансій на величину електропровідності вуглецевих нанотрубок та його залежність від радіуса нанотрубки.

21. Дайте коротку характеристику основних технологічних методів вирощування вуглецевих нанотрубок, сформулюйте чинники, які у різних методах сприяють збільшенню процентного виходу одностінних нанотрубок.

22. Охарактеризуйте основні технологічні проблеми отримання вуглецевих нанотрубок потрібних параметрів і технологічні засоби, які використовуються для їхнього вирішення.

23. Охарактеризуйте основні технологічні підходи, які застосовують для розділення та очищення вуглецевих нанотрубок та поясніть фізико-хімічні засади, на яких вони ґрунтуються.

24. Поясніть суть методики рідинної хроматографії та особливості її застосування для розділення вуглецевих нанотрубок на фракції.

25. Поясніть роль і можливий механізм високотемпературного оброблення вуглецевих нанотрубок в атмосфері кисню чи звичайного повітря під час їхнього очищення.

26. Охарактеризуйте фізичні засади, використання яких може дати експериментальну інформацію про структуру вуглецевих нанотрубок.

27. Поясніть можливості і проблеми застосування методики комбінаційного розсіювання світла для визначення радіуса вуглецевих нанотрубок та їхніх індексів киральності.

28. Поясніть фізичну природу і можливості практичного використання високих адсорбційних властивостей вуглецевих нанотрубок.

29. Опишіть можливі технологічні способи заповнення вуглецевих нанотрубок воднем, металами та їхніми сполуками.

30. Поясніть суть явища автоелектронної емісії, його фізичну природу, запишіть та проаналізуйте найпростіші співвідношення для густини струму автоелектронної емісії.

31. Поясніть фізичну природу високої емісійної здатності вуглецевих нанотрубок і можливості її практичного використання.

32. Охарактеризуйте можливості практичного використання вуглецевих нанотрубок та сформулюйте фізичні засади, на яких вони ґрунтуються.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. – М.: Мир, 1985.
2. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника: Справочник. – К.: Наукова думка, 1975.
3. Вакарчук І.О. Квантова механіка. – Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2004.
4. Гапоненко С.В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) // ФТП. – 1996. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 577–619.
5. Довгий Я. Фуллерени // Світ фізики. – 2000. – № 3. – С. 10–17.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т. 163. – № 9. – С. 33–60.
7. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945–972.
8. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401–438.
9. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191–1231.
10. Заячук Д.М. Низькорозмірні структури і надгратки. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2006.
11. Зеегер К. Физика полупроводников. – М.: Мир, 1977.
12. Квантовый эффект Холла / Под ред. Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир, 1986.
13. Квантовый эффект Холла / Под ред. Р. Пренджа. – М.: Мир, 1989.
14. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 331–342.
15. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
16. Клитцинг К. фон. Квантовый эффект Холла // УФН. – 1986. – Т. 150. – Вып. 1. – С. 107–126.
17. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C_{60} // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 343–358.
18. Кульбачинский В.А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. – М.: МГУ, 1998.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Квантовая механика. – М.: Наука, 1972.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976.

21. Лафлин Р.Б. Дробное квантование // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 3. – С. 292–303.
22. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С. 385–410.
23. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. – 1997. – Т. 167. – № 7. – С. 751–774.
24. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга и К. Плога. – М.: Мир, 1989.
25. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005.
26. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005.
27. Силин А.П. Полупроводниковые сверхрешетки // УФН. – 1985. – Т. 147. – Вып. 3. – С. 485–521.
28. Смит Р. Полупроводники. – М.: Мир, 1982.
29. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // УФН. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 323–330.
30. Технология тонких пленок. Т. 1, 2 / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. – М.: Советское радио, 1977.
31. Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х. Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии. – М.: Metallurgy, 1983.
32. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. – М.: Мир, 1989.
33. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. – М.: Наука, 1978.
34. Цуи Д. Соотношение беспорядка и взаимодействия в двумерном электронном газе, помещенном в сильное магнитное поле // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 3. – С. 292–303.
35. Шик А.Я. Сверхрешетки – периодические полупроводниковые структуры // ФТП. – 1974. – Т. 8, вып. 10. – С. 1841–1864.
36. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем. – СПб.: Наука, 2001.
37. Штермер Х. Дробный квантовый эффект Холла // УФН. – 2000. – Т. 170, № 3. – С. 304–319.
38. Burghard M., Balasubramanian K. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes // Small. – 2005. – V.1, № 2. – P. 180–192.
39. Campbell E.E.B., Rohmund F. Fullerene reactions // Rep. Prog. Phys. – 2000. – V. 63. – P. 1061–1109.
40. Charlier J.-C. Defects in Carbon Nanotubes // Accounts of Chemical Research. – 2002. – V. 35. – P. 1063–1069.

41. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future // *Physica B.* – 2002. – V. 323. – P. 1–5.
42. Moriarty P. Nanostructured Materials // *Rep. Prog. Phys.* – 2001. – V. 64. – P. 297–381.
43. Ploog K., Döhler H. Compositional and doping superlattices in III-V semiconductors // *Adv. Phys.* – 1983. – V. 32. – № 3. – P. 285–359.
44. Price P.J. Electron transport in polar heterolayers // *Surf. Sci.* – 1982. – V. 113. – P. 199–210.
45. Stangl J., Holy V., Bauer G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures // *Rev. Mod. Phys.* – 2004. – V. 76. – P. 725–783.
46. Tseng A. A., Notargiacomo A., Chen T. P. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2005. – V. 23, № 3. – P. 877–894.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

Автоелектронна емісія 562
– , густина струму 563

Аддукт 98

Адсорбція 37

- фізична 81
- хімічна 82

Акомодація термічна 39

Алотропія 401

Анодування 28

Б

Бакмінстерфулерен 410

Бозе-конденсація 282

В

Відновлення 28

- хімічне 28

Випаровування 30

- багатокомпонентних систем 33
- вибухове 23
- з двох випарників 22
- одноатомних систем 31
- реактивне 23
- швидкість 31, 32, 33

Вирощування термічне 28

Вольт-амперна характеристика

- надгратки 381
- одношарової вуглецевої нанотрубки 489, 491
- тунельного переходу 198, 310, 314

Г

Гетерофулерен 436, 448

Гібридизація 397

- sp^3 397, 401
- sp^2 398, 402
- sp^1 398, 404

Гідрид 94

Густина

- ймовірності 191

- потоку ймовірності 191
- станів вільних електронів 200, 203, 209, 213
- – у 3D системах 205, 210
- – у сильному магнітному полі 220
- – у 2D системах 206, 207, 211
- – у сильному магнітному полі 222
- – у 1D системах 208, 211
- – у вуглецевих нанотрубках 485, 486, 494, 495, 497
- – у графіті 485
- – у надгратках 356
- – у тонких плівках 235
- –, осциляції 237
- станів електронів у 0D системах 215

Г

Гратка Браве 225

- гексагональна 228
- квадратна 228
- косокутна 227
- прямокутна 229
- прямокутна центрована 229

Д

Дегібридизація 89

Десорбція 39, 41, 52, 83, 88, 92

Діаграма Шлегеля 411

Дислокація 60, 61, 63, 119, 165

Дифузія 102, 115, 128

- об'ємна 84
- поверхнева 41, 72, 84
- швидкість 41

Домішки фонові 73

Е

Екзофулерен 436

Екситон 301

- , борівський радіус 301
- , енергія зв'язку 301

- Електровід'ємність 436
- Електрони
 - двовимірні 237
 - - на гетеропереході 238
 - --, рухливість 242
 - - в інверсійному шарі польового транзистора 250
 - - в квантовій ямі 247
 - - одновимірні 297
- Електронні орбіталі 395
- Елліота правило 302
- Ендофулерен 436, 437
 - , позначення 439
 - , технологія отримання 453
- Енергія
 - дисоціації зародка 48
 - зв'язку 396
 - молекули 424
 - - коливна 424
 - - оберտальна 424
 - поверхнева 44, 65, 145, 148, 159
 - утворення зародка вільна 44
- Епітаксія 59
 - газофазна 30, 59
 - гетеро 59
 - -, режими 64
 - -, Странського – Крастанова 64, 157
 - -, Фольмера – Вебера 64
 - -, Франка – ван дер Мерве 64, 157
 - гомо 59
 - критерій орієнтації 64
 - молекулярно-променева 76
 - МОС-гідридна 94
 - , морфологія 74, 135
 - , орієнтоване зародження 67, 68
 - , орієнтований ріст 67, 70, 74
 - , рекристалізація 52, 67, 71
 - рідиннофазна 108
 - -, способи 121
 - -, - ізотермічні 121
 - -, - неізотермічні 121, 124
 - , температура 69
 - твердофазна 29
- Ефект
 - Рамана 428
 - Холла 254
 - - квантовий 254
 - --, крайові ефекти 260
 - - дробовий 275
 - --, дробовий заряд 277
 - --, композитна частинка 281
 - --, трансмутація статистики 282
 - - цілочисловий 264
 - --, застосування 273
 - Штарка 382
- Ефузія 78
- З**
- Закон
 - Бугера – Ламберта 389
 - Рауля 35
 - Фіка 100, 129
- Зародкоутворення 38
 - модель атомна 47
 - модель капілярна 43
- Зародок 38, 42
 - критичний 44, 49
 - -, концентрація 46
 - -, частота утворення 46
 - , орієнтація 68
- Зв'язок
 - кратний 400
 - насичений 400
 - ненасичений 400
 - простий 400
 - π 399
 - σ 399
- Зона Бріллюена 293, 320, 401, 403, 475, 481, 489
- Зондові нанотехнології 168
- І**
- Ізомери фулерена 415, 436
- К**
- Карбін 404
- Квазінерухомий шар 99
- Квантова
 - нитка 18, 139, 290
 - точка 18, 153, 214, 300, 307

- - великого радіуса 303
 - - малого радіуса 304
 - яма 17, 247, 337, 341
 - Квантовий шар 17, 225, 319
 - Кластери магічні 407, 414
 - Кнудсена комірка ефузійна 78, 81
 - Коефіцієнт
 - випаровування 33, 79
 - конденсації 52
 - поглинання 367, 368, 372, 390
 - прилипання 52, 82, 86, 87
 - прозорості потенціального бар'єра 191
 - Пуассона 62
 - сегрегації 114, 118
 - термічної акомодатії 39
 - Коливання молекули
 - антисиметричні 429
 - нормальні 429
 - симетричні 429
 - Комбінаційне розсіювання світла 424, 428
 - , інтенсивність ліній 431
 - , лінії антистоксові 428
 - , лінії стоксові 428
 - , параметри ліній 431
 - , профіль збудження 432
 - Конвекція 116, 128
 - Кондактанс 266, 287
 - вуглецевих нанотрубок 503
 - Конденсація 30
 - у технології осадження тонких плівок з газової фази 37
 - повна 51
 - , стійкість 51
 - часткова 51
 - Контакт балістичний 284
 - квантування опору 287
 - провідність 286
 - Концентраційне переохолодження 112
 - Кристали
 - двовимірні 225
 - одновимірні 292
 - Кулонівська
 - блокада 307
 - драбина 314
- Л**
- Легування 91, 105, 117
 - Літографія 139
- М**
- Магнітне поле
 - квантово сильне 219
 - сильне 218
 - слабе 217
 - Металоорганіка 94
 - Метод "гарячої стінки" 22
 - Мінізони енергетичні 321, 340
 - Бріллюена 320, 343
 - надбар'єрні 342
 - підбар'єрні 342
- Н**
- Надгратка 18, 319
 - , густина станів 356
 - , електропровідність 378
 - , -, невироджений випадок 381
 - , -, сильне виродження 381
 - , - високочастотна 389
 - , енергетична структура 340
 - , -, наближення сильного зв'язку 340
 - , -, наближення слабого зв'язку 343
 - , закон дисперсії для надбар'єрних мінізон 348
 - , закон дисперсії для підбар'єрних мінізон 346
 - композиційна 321, 322
 - - коваріантна 324
 - - контраваріантна 323
 - композиційна легована 321
 - , концентрація вільних носіїв заряду 361
 - , -, критерій невиродженості 363
 - , -, критерій сильного виродження 364
 - легована 321, 332
 - , підсилення електромагнітних хвиль 389

- , перехід "напівметал – напівпровідник" 352
- , оптичні переходи внутрішньозонні 370
- , – міжзонні 374
- політична 321
- , ширина забороненої зони 345, 348, 349, 350
- Нанотехнології 19
- Нанотрубки вуглецеві 457
 - , адсорбційні властивості 554
 - багатостінні (багатошарові) 457
 - довжина кола основи 463
 - , електропровідність 500
 - , елементарна комірка 465
 - , – , вектор трансляції, 466
 - , емісійні властивості 562
 - , енергетична структура 474
 - , киральності індекси 461, 465, 488, 547
 - киральності кут 461, 462, 464
 - , критичний діаметр 469
 - , дефекти 492
 - , легування 498
 - , методи дослідження структури 541
 - , – , активні коливні моди 544
 - , – , профілі збудження 549
 - , – , спектри поглинання 551
 - напівпровідні 480, 483, 485, 487
 - , ширина забороненої зони 482, 487, 490
 - одностінні (одношарові) 457
 - провідні 483
 - , технологія отримання 505
 - , – , декомпозиція карбиду кремнію 523
 - , – , електродуговий метод 505
 - , – , каталізатори 511
 - , – , каталітичний метод 519
 - , – , лазерний метод 513
 - , – , очищення 529
 - , – , розділення 529, 531
 - , стручки 557

О

Опір на квадрат 265

Осадження 21

- електрохімічне 27
- з парової фази 27
- термічне з молекулярних пучків 22
- тонких плівок вакуумне 30
- фізичне 21
- хімічне 21, 27
- швидкість 46

П

Пара насичена 31, 36

- ненасичена 38
- пересичена 37, 44, 48, 67

Перенесення пари 30

Перехід Пайєрлса 292

Підкладка 55, 85, 119

Піроліз 94, 96

Плівка

- товста 20
- тонка 20, 268
- , осциляції кінетичних параметрів 269
- квантово-розмірна 20

Поверхня віцинальна 90, 143

Поліноми Ерміта 182

Потенціальна яма 174, 323, 325, 340, 375, 393

- гіперболічна 184, 186
- , енергетичний спектр 185
- двовимірна 175
- нескінченно глибока 175
- одновимірна 175
- параболічна 182, 186
- , енергетичний спектр 182
- , хвильова функція 182
- прямокутна 178
- , енергетичний спектр 180, 185, 188
- , хвильові функції 180
- тривимірна 175
- трикутна 183
- , енергетичний спектр 183, 186
- , хвильова функція 184
- , форма 175

Потенціальний бар'єр 174, 190
– нескінченно широкий 175
Правило Ейлера 412
Процеси одноелектронні 307
– , тунельні осциляції 312
Псевдоморфний шар 63

Р

Реконструкція поверхні 90
Рівні Ландау 217

Рівняння

- Герца – Кнудсена 33
- неперервності 191
- Пуассона 334
- Фаулера–Нордгейма 563
- Шредінгера 178, 191

Рідберг екситонний 301

Розплав технологічний 125

Розпорошення матеріалу

високочастотне 26

- – електронне 23
- – іонне 24
- – лазерне 26
- – магнетронне 25
- – реактивне 25

Розчин-розплав 108

- насичений 110, 117
- пересичений 110, 112, 116, 121

С

Самоорганізація наноструктур 156

Спорідненість до електрона 239

Стани

- квантові делокалізовані 268
- – локалізовані 270
- магнітодомішкові 188

Структури

- когерентні, узгоджені 60
- напівкогерентні, частково узгоджені 60
- некогерентні, неузгоджені 60
- періодично профільовані 149
- резонансно-тунельні 196

Т

Тиск насиченої пари 32

Транзистор

- одноелектронний 316
- польовий 250
- – з ізольованим затвором 251
- – на основі вуглецевих нанотрубок 568

Тунелювання 190, 325, 376, 384, 388, 392

Ф

Флуктуації теплові 230

Фотодисоціація фулеренів 420

Фулерени 406, 410

- , технологія отримання 449
- , – , екстракція 449, 452
- , – , електродуговий метод 450
- , – , метод лазерного випаровування 407
- , – , метод спалювання вуглеводнів 451
- , – , рідинна хроматографія 452

Фулериди 436, 437

Фулерити 436, 442

- , отримання 454

Функція Ейрі 184

Х

Хвиля стояча 179

Хроматографія 452

Ч

Час життя адсорбованих атомів 40

Частота

- циклотронна 217
- штарківська у кристалі 382
- штарківська у наддратці 383

Число Рейнольдса 99

Я

Ядерний магнітний резонанс 433

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Заячук Дмитро Михайлович

НАНОТЕХНОЛОГІЇ
І
НАНОСТРУКТУРИ

Редактор Оксана Чернигевич
Технічний редактор Лілія Саламін
Коректор Наталія Колтун
Комп'ютерне верстання Наталії Максимюк
Художник-дизайнер Уляна Келеман

Здано у видавництво 22.01.2009. Підписано до друку 29.06.2009.
Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк офсетний.
Умовн. друк. арк. 47,1. Обл.-вид. арк. 37,2.
Наклад 500 прим. Зам. 90007.

Видавництво Національного університету "Львівська політехніка"
Ресстраційне свідоцтво серії ДК № 751 від 27.12.2001 р.

Поліграфічний центр Видавництва
Національного університету "Львівська політехніка"

