МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М.ПОТЕБНІ
КАФЕДРА ЕЛЕКТРОНІКИ, ІНФОРМАЦІЙНИХ СИСТЕМ ТА
ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

ПОСІБНИК

З дисципліни :

«ВСТУП ДО СПЕЦІАЛЬНОСТІ»

ЗАПОРІЖЖЯ
2022

Зміст

Передмова **4**
1. Вступ **6**
2. Загальні відомості про організацію навчального процесу **13**
2.1. Вища освіта в Україні 13
2.2. Особливості освітнього стандарту за напрямом «Мікро- та наносистемна техніка» 15
2.3. Дисципліни природничо-наукової підготовки бакалаврів 16
2.4. Дисципліни циклу професійної та практичної підготовки 18
2.5. Цикл гуманітарних і соціально-економічних дисциплін 21
2.6. Основні вимоги до підготовки сучасного фахівця 23
3. Фізичні аспекти мікроелектроніки **29**
3.1. Сучасна фізична картина світу 29
3.2. Частинки, хвилі та їх дуалізм 32
3.3. Фотони 35
3.4. Електрони 38
3.5. Спін 40
3.6. Принцип невизначеності Гейзенберга і принцип Паулі 44
3.7. Нуклони, постійна тонкої структури і Всесвіт 47
3.8. Атоми 55
3.9. Енергетичний спектр кристала 61
3.10. Особливості напівпровідників 70
4. Основні фізичні передумови наноелектроніки **94**
4.1. Нанокристалічні структури 94
4.2. Особливості нанофізики 101
4.3. Від напівпровідникової мікроелектроніки до наноелектроніки 104
4.3. Потенціальні ями, бар'єри і тунелювання 112
4.4. Квантоворозмірні ефекти 116
4.5. Особливості квантоворозмірних структур 123
4.6. Надгратки 132
4.7. Наномагнітні матеріали і магнітоелектроніка 137
4.8. Молекулярна електроніка (молетроніка) 149
Список літератури **157**

Передмова

Україна з її 46 мільйонами населення має один з найвищих у світі індексів освіченості (98 %) і величезний людський потенціал. Україна має глибинні традиції у галузі фундаментальної, природничої й інженерної освіти. Але у XXI ст. Україна ввійшла з низькотехнологічною промисловістю і слабкорозвиненою інфраструктурою. Величезні невідповідності між можливостями високоякісного людського капіталу і реальним станом суспільного розвитку змушує країну здійснювати масштабні реформи у всіх сферах її діяльності. Це стосується і системи вищої освіти в Україні.

Система вищої освіти покликана забезпечувати реалізацію двох основних завдань:

– підготовку фахівців, що володіють професійною компетенцією;

– підвищення інтелектуального рівня населення, тобто формування високоосвіченої особистості.

Перше завдання – більш вузьке й істотно відрізняється в різних вищих навчальних закладах. Це завдання не припускає забезпечення «довічних знань», оскільки багато фахівців змушені неодноразово змінювати свою спеціальність.

Друге завдання універсальне, тобто майже однакове для всіх вищих нав-чальних закладів, і його значущість не змінюється протягом професійної діяль-ності фахівця. Однак без вирішення другого завдання повноцінно розв’язати перше неможливо. Одне з найважливіших вимог до високоосвіченої особистос-ті – це творче системне мислення і здатність забезпечувати науково-технічний прогрес.

Якостей високоосвіченої особистості можна набути, глибоко освоївши як фундаментальні, так і гуманітарні засади обраної спеціальності. Фундаментальні й гуманітарні знання зосереджені в декількох циклах природничо-наукових і соціально-гуманітарних дисциплін відповідно. Ці дисципліни вивчаються в системі підготовки бакалаврів з першого по четвертий курс навчання.

Сучасна економіка ґрунтується на знаннях. Тому фундаментальні знання перетворилися в найбільш ефективну рушійну силу виробництва. Фундаментальні знання створюються фундаментальними науками, тобто науками, присвяченими дослідженню природних явищ. До таких наук належать: фізика, хімія, біологія, математика, інформатика і деякі інші. Інженерні знання являють собою модифіковані варіанти теорій фундаментальних наук. Модифікація полягає у формуванні із фрагментів загальнонаукових теорій, що мають прикладне значення, теорій, що дозволяють виконувати інженерні

розрахунки і проекти. Тому будь-яка інженерна дисципліна містить фундаментальне ядро.

Завдання студента – навчитися вирізняти з різних дисциплін фундаментальні знання, інтегрувати й узагальнювати їх у своїй свідомості. Без цього не може сформуватися високоосвічений фахівець. Справитися з цим завданням допомагають спеціальні навчальні цикли дисциплін, у яких інтегруються основні знання.

На відміну від навчання в середній школі навчання у вищому навчальному закладі – це фактично початок професійної діяльності людини. По-перше, студент освоює змістовну основу майбутньої професійної діяльності, а по-друге, інтелектуально розвивається як фахівець. І те, й те забезпечуються всіма дисциплінами навчального плану. Крім того, успіх у професійній кар'єрі фахівця залежить і від здатності студента самостійно працювати з професійно значущою літературою поза навчальним планом.

1. ВСТУП

Електроніка *– галузь науки і техніки, у якій досліджуються електронні явища в речовині і за результатами цих досліджень розробляються методи створення електронних приладів, електронних схем і систем.*

Електроніку також визначають як науку про взаємодію електронів з електромагнітними полями і про методи створення електронних матеріалів, приладів та пристроїв, відповідно до яких цю взаємодію використовують для перетворення електромагнітної енергії здебільшого для передавання, опрацювання і зберігання інформації.

Теоретичні завдання електроніки – це дослідження взаємодії електронів як з макроскопічними полями в робочому просторі електронного приладу, так і з мікроскопічними полями всередині атома, молекули або кристалічних ґраток. Практичні завдання електроніки зводяться до розроблення електронних приладів і пристроїв, що виконують різні функції в системах перетворення і передавання інформації, у системах керування, в обчислювальній техніці, а також в енергетичних пристроях.

Електроніка натепер – одна з основних галузей світової економіки. Більше того, рівень розвитку електроніки визначає і вигляд сучасної цивілізації. Річ у тім, що електроніка є підґрунтям інформаційних технологій, а також автоматики, телемеханіки, обчислювальної техніки і т.ін.

Охоплюючи широке коло науково-технічних і виробничих проблем, електроніка спирається на досягнення в різних галузях знань. При цьому, з одного боку, електроніка ставить завдання перед іншими науками і виробництвом, стимулюючи їх подальший розвиток, і, з другого боку, озброює їх якісно новими технічними засобами та методами дослідження.

Курс «Введення до спеціальності» для спеціальності «Мікро-та наносистемна техніка» можна повноцінно викладати лише на засадах якісних знань з фізики, математики, інформатики й інших дисциплін. Частину по-трібних знань було подано в курсах фізики й хімії середньої школи. Ці знання систематизуються в цьому посібнику і дещо поглиблюються (у спрощеній формі).

Для численних досліджень і застосувань електроніки базовими елементами є електронні підсилювачі, перетворювачі й генератори сигналів. Перший елект-ронний підсилювач сигналів – вакуумний тріод – був винайдений близько ста років тому, відтоді і бере свій початок електроніки.

У своєму розвитку електроніка пройшла три етапи:

– лампова електроніка;

– напівпровідникова електроніка;

– ***мікроелектроніка –*** інтегральна електроніка.

Наноелектроніка – це сучасний, четвертий етап розвитку електроніки.

Кожний з видів електроніки зароджувався в надрах фізики і хімії, а для наноелектроніки виявилися значущими також і досягнення біології.

Важко *точно* визначити дату появи електроніки, оскільки багато вчених та інженери були причетні до винаходу пристроїв, принцип дії яких ґрунтувався на керуванні потоком електронів. Безумовно, одне з найважливіших відкриттів у цій галузі належить Томсону (лорду Кельвіну), який для вивчення *катодних променів* застосував вакуумну трубку і показав, що ці промені насправді складаються з негативно заряджених частинок – ***електронів***. Близько ста років тому, у 1906 р., за відкриття електронів Дж. Томсон одержав Нобелівську премію з фізики.

Цьому визначному результату передували й інші винаходи, що сприяли появі електроніки. У 1878 р. Крукс винайшов ранній прототип трубки з «катодними променями». У 1895 р. Рентген створив «рентгенівську трубку», призначену для одержання жорсткого електромагнітного випромінювання. Але на практиці застосовувати рентгенівські трубки почали лише після 1913 р. завдяки удосконаленням, зробленим Куліджем.

З багатьох напрямів, за якими розвивалася електроніка, слід виокремити три:

– вакуумні та напівпровідникові діоди;

– тріоди і транзистори;

– інтегральні схеми.

Принцип дії вакуумного діода вперше запатентував Едісон, але придатність для практичних застосувань вакуумного діода реалізував Флемінг у 1904 р . Сучасна назва ***діод*** з'явилася тільки в 1919 р. (грец. *di* – два, *ode* – шлях). Найважливішим для започаткування електроніки як науково-технічного напряму можна вважати винахід *підсилювального* електронного приладу – вакуумного ***тріода*** (Де Форест, 1906 р.). Саме цей винахід можна ставити в основу «столітнього ювілею» електроніки.

В основу ***першого покоління*** електроніки покладено ефект ***емісії електронів*** з нагрітого катода і ***керування потоком цих електронів у вакуумі*** за допомогою електричного поля. Термоелектронну емісію відкрив американський винахідник Едісон (1889) і дослідив англійський фізик Річардсон (Нобелівська премія з фізики, 1928 р.). На підставі описаного ефекту був створений активний схемний елемент – радіолампа, що дозволяє випрямляти і підсилювати електричний сигнал, а також генерувати електромагнітні коливання. Радіолампа – це вакуумна колба (лампа) із двома (катод, анод) або великою кількістю електродів. Катод під час нагрівання створює поблизу своєї поверхні необхідну концентрацію електронів, а поле позитивно зарядженого анода формує з цих електронів анодний струм. Якщо на анод подати негативний потенціал, то анодний струм буде дорівнювати нулю. Таким чином, діод може служити випрямлячем змінного струму.

У тріоді додається ще один електрод – сітка. За допомогою електричного потенціалу, поданого на сітку, можна керувати анодним струмом, наприклад, підсилювати його. Це дозволяє використовувати тріод в електронних схемах як підсилювач або генератор сигналів. Тому діод і тріод називають ***активними*** схемними елементами. Резистор (електричний опір), кон-

денсатор (електроємність), котушка індуктивності належать до ***пасивних*** елементів.

Зміст використовуваного для лампового підсилювача терміна «*тріод*» очевидний – це трьохелектродний пристрій. Згодом було винайдено вакуумний *тетрод* (1926 р.), потім – *пентод*, а також розроблено й інші, більш складні, радіолампи. Перші електронні трубки, призначені для передавання і приймання зображення (*іконоскоп* і *кінескоп*) були створені вже в 1923 р. Зворикіним. Цікаво відзначити порівняно ранній винахід першого надвисокочастотного (НВЧ) вакуумного генератора – *магнетрона* (1921 р.). Інший тип НВЧ генератора і підсилювача – *клістрон* – був винайдений тільки в 1938 р.

Найважливішим застосуванням електроніки, без сумніву, є ***обчислюваль-на техніка***. До «електронного періоду» в обчислювальній техніці використо-вувалися механічні пристрої – рахівниця, арифмометри і т.ін. Механічна тех-ніка мала малу швидкодію. Наприклад, додавання одинички на канцелярських рахівницях займає приблизно секунду. Швидкість поширення електромагніт-них сигналів, що визначає граничний рівень швидкодії електронних обчислю-вальних систем, щонайменше у десятки мільярдів разів вищий. Швидкодія – одна з основних потреб замінювати механічні обчислювальні пристрої елект-ронними.

Електронні схеми першого покоління складалися з дискретних (окремих) активних і пасивних схемних елементів. Лампову дискретну електроніку спочатку успішно використовували для створення не дуже складних електронних схем. Однак запити обчислювальної і військової техніки в 50-ті роки XX ст. вимагали створення дуже складних електронних систем, що міс-тять багато десятків тисяч схемних елементів. Перед електронікою постала потреба у багаторазовому підвищенні надійності електронних систем, істот-ному зменшенні їхніх габаритів, маси й енергоспоживання, значному зни-женні собівартості виробництва приладів та збільшенні швидкодії.

Лампова електроніка не дозволяла кардинально задовольнити жодну з цих потреб. По-перше, вона ґрунтувалася на використанні лише дискретних елементів, що виготовлялись з різних матеріалів за несумісними технологіями. У цих умовах було неможливо суттєво збільшити продуктивність і знизити собівартість схемних елементів.

По-друге, електронні схеми складалися з дискретних елементів їх з’єднань, наприклад, методом паяння провідників, що з’єднують окремі елементи. Міжз’єднання були найбільш ненадійною частиною схеми, а їх створення не піддавалося повній автоматизації. У складних електронних системах виявлялося так багато з’єднань, що виниклу тоді в електроніці ситуацію назвали «*тиранією міжз’єднань*». Істотно підвищити надійність складних електронних систем на основі лампової електроніки видавалося непосильним завданням. Наприклад, перша (1948 р.) лампова електронна обчислювальна машина (ЕОМ) – *ENIAC* (*Electronic Numerical Integrator and Computer*), що містила близько 20 000 радіоламп і ще більше міжз’ єднань, могла безперебійно працювати всього кілька годин. Для порівняння згадай-

мо, що сучасні інтегральні мікросхеми, що містять до мільярда елементів, забезпечують комп'ютеру безперебійну роботу протягом ряду років.

По-третє, принцип дії радіоламп такий, що значно зменшити їхні габарити, масу й енергоспоживання майже неможливо. Тому, наприклад, перша лампова ЕОМ *ENIAC* займала площу 200 $м^2$ та споживала близько 200 кВт енергії, хоча за своїми можливостями значно поступалася сучасним персональним комп'ютерам. Описаний недолік лампової електроніки не дозволяв, зокрема, створювати ефективну бортову електронну апаратуру, що було вкрай потрібно для військової техніки.

Отже, до п'ятидесятих років минулого століття лампова електроніка цілком вичерпала можливості задовольняти запити споживачів електронної техніки. Але виникла принципово інша електроніка, заснована на особливих властивостях ***напівпровідникових структур***.

В основу ***другого покоління*** електроніки покладено напівпровідникові пристрої. Започаткував дослідження напівпровідникових структур давно німецький фізик Браун, що відкрив у 1874 р. ефект однобічної провідності контакту метал–напівпровідник. Електричні характеристики подібних структур були нестабільними, і тому ці структури не могли використовуватися для створення електронних приладів. Однак тривалі дослідження, виконані багатьма вченими, дозволили до середини XX ст. усунути цей недолік.

Видатним кроком уперед – до сучасної напівпровідникової електроніки – виявився винахід Бардіним і Браттейном напівпровідникового *транзистора* в 1947 р. (Нобелівська премія з фізики, 1956 р.). Як і тріод, транзистор має три електроди і може виконувати підсилювальні функції. Крім того, транзистор може служити електронним перемикачем, а каскад таких перемикачів здатний виконувати логічні функції. Сучасну конструкцію і теорію транзистора розробив американський фізик Шоклі в 1951 р. У перших транзисторах використовувався кристалічний германій, лише пізніше знайшов застосування і дотепер домінує в технології більш термостабільний кремній. Довговічні, малогабаритні, які не потребують вакуумної скляної колби і живляться низькою електричною напругою, транзистори швидко замінили електронні лампи в більшості електронних схем.

Цікаво відзначити, що вперше подібний польовому транзистору «*прилад, що контролює електричний струм*» був запатентований Лілієнфельдом ще в 1928 р. У ньому пропонувалося як «робоче середовище» використовувати напівпровідник Cu_2S, а як «підзатворний діелектрик» – діелектрик Al_2O_3; при цьому вперше були застосовані сучасні терміни «витік», «стік» і «затвор». Однак через технологічні труднощі цей винахід не набув застосування. Тільки через тридцять років завдяки застосуванню сучасної кремнієвої технології з'явилася можливість реалізувати запропоновану ідею. Тепер такі прилади називають МДН-транзисторами.

Напівпровідникова структура являє собою межу між ділянками напівпровідника з особливими властивостями. Якщо ця межа розділяє шари напівпровідника з дірковим і електронним типами електропровідності, то її називають

p-n – переходом, а межу шарів різних сполук – гетеропереходом. Використовують також структури, що включають шари металу, діелектрика і напівпровідника. Це МДН- або МОН-структури. У МОН-структурі діелектриком звичайно служить оксид напівпровідника, наприклад діоксид кремнію (SiO_2).

Таким чином, лампові діод і тріод були замінені кристалічними діодом і транзистором. Виникла електроніка ґрунтувалася на використанні дискретних напівпровідникових приладів. Надійність електронних схем і систем від-чутно підвищилася. Істотно зменшилися їхні габарити, маса й енергоспожи-вання. Однак «тиранія міжз'єднань» збереглася. Собівартість виробництва також залишилася високою. Тому електроніка, заснована на дискретних на-півпровідникових приладах, проіснувала недовго.

Основою ***третього покоління*** електроніки і подальшого прогресу електроніки стали ***інтегральні схеми.*** Хоча винахід транзисторів і став революцією в електроніці, але їх величезна кількість в обчислювальних пристроях (включаючи інші компоненти електроніки – резистори, конденсатори, індуктивності) призводила до великих складностей реалізації безлічі міжз'єднань.

Вирішив проблему Кілбі в 1958 р. на фірмі *Texas Instruments*, США (Нобелівську премію за свій винахід Кілбі одержав у 2000 р.). Транзистори, діоди, резистори, конденсатори й індуктивності – всі основні елементи схем разом з їх міжз'єднаннями були реалізовані в одному монолітному блоці напівпровідника (спочатку використовували кремній). Процес виготовлення таких *інтегральних схем* допускав автоматизацію їх виготовлення і значне зменшення габаритних розмірів. Першим застосуванням винаходу Кілбі стали мініатюрні калькулятори.

Отже, після 1960 р. почалася ера *інтегральної напівпровідникової електроніки* – ***мікроелектроніки*** **(**мікрон дорівнює 10^{-6} м). Почався третій етап розвитку електроніки. Основним елементом складних електронних систем стала інтегральна мікросхема.

Інтегральна мікросхема – це мікромініатюрний функціональний вузол електронної апаратури, у якому активні, пасивні і сполучні елементи виготовляються в єдиному технологічному циклі на поверхні або в об'ємі матеріалу і мають загальну оболонку. Виготовлення всіх елементів мікросхеми в єдиному технологічному циклі і в одному матеріалі дозволяє використовувати замість послідовної (індивідуальної для кожного елемента) технології масову, що досить продуктивна. Собівартість виробництва складних електронних систем у розрахунку на один схемний елемент різко зменшилася.

Упровадження масової технології можливий, оскільки напівпровідникова структура має майже всі необхідні схемні властивості. Так, окремий *p-n*–перехід може використовуватися як резистор, конденсатор, діод, перемикач сигналу, стабілізатор напруги, фоточутливий елемент, світлодіод, напівпровідниковий лазер, а в поєднанні з іншими *p-n*–переходами – як транзистор, тиристор і т.ін. Отже, формуючи на напівпровідниковому кристалі в одному технологічному циклі безліч *p-n*–переходів, можна створювати складну інтегральну мікросхему.

Твердотільна інтегральна електроніка (мікроелектроніка) розвивалася в бік зменшення габаритів, збільшення ємності пам'яті та підвищення швидкодії і надійності електронних систем. Саме на цьому шляху були розроблені методи мініатюризації елементів інтегральної мікросхеми, що відкрили реальні можливості переходу до ***наноелектроніки***.

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

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

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

Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна від 40 до 150 нм іноді називають *мікрокристалічними*; а якщо середній розмір зерна менший за 40 нм, – *нанокристалічними.* Відомо, що й у полікристалічній речовині зменшення розмірів «зерен»-кристалітів може суттєво змінювати його властивості. Такі зміни стають особливо помітними, коли середній розмір кристалічних зерен знижується до 100 нм, але властивості дуже змінюються, якщо розмір зерен стає меншим за 10 нм.

В останні роки розвивається нова науково-технічна галузь – ***магнітоелектроніка***, або, як тепер її називають, «спінтроніка», яка займається вивченням і практичною реалізацією пристроїв, що використовують спіни електронів. Спінтроніка вивчає магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні ефекти в структурах нанометрового розміру. Особливе значення для магнітоелектроніки мають сучасні нанотехнології, що дозволяють реалізовувати на практиці нові досягнення в галузі нанофізики.

Таким чином, нанотехнологія – це сукупність методів виготовлення й оброблення структур, що мають довжину 1–100 нм (хоча б за одним з вимірів). Загальновизнано, що нанотехнологія – найбільш перспективний напрям су-

часної технології. Уважається, що та держава, яка раніше опанує нанотехнології, займе провідне місце в техносфері XXI ст. Саме тому економічно розвинені світові держави виділяють мільярди доларів на розвиток нанотехнології. Нині на світовому ринку вже реалізується понад 3000 товарів, вироблених з використанням нанотехнологій. У найближчі 10 років світова потреба в дипломованих фахівцях у галузі нанотехнології буде обчислюватися мільйонами; вартість світового ринку нанотехнологичної продукції складе приблизно один трильйон доларів США. За останні роки створено понад 20 000 нанотехнологічних компанії, і їх кількість подвоюється кожні два роки.

Мета курсу «*Мікро- та наносистемна техніка. Вступ до спеціальності*» – ознайомлення студентів із сучасною системою вищої технічної освіти, її основними завданнями, організаційними і методичними особливостями навчання у вищому навчальному закладі, з документами, що регламентують навчання студентів, а також з фундаментальними, загальтехнічними і професійними основами обраної спеціальності та зі специфікою майбутньої роботи випускника.

Курс « Мікро- та наносистемна техніка . *Вступ до спеціальності*» складається з трьох частин . Перша частина присвячується опису фундаментального та гуманітарного аспектів інженерної підготовки, без яких неможливо сформувати широкоосвіченого, системно мислячого, орієнтованого на багатоаспектну творчу діяльність фахівця, здатного з максимальною ефективністю функціонувати в сучасному суспільстві. Такий підхід відповідає новій освітній парадигмі – національній доктрині освіти в Україні в сучасних умовах переходу до економіки, що ґрунтується на знаннях.

У другій частині посібника розглядаються основні етапи розвитку елект-роніки і мікроелектроніки, обговорюється і доповнюється інформація, отри-мана студентами з курсів фізики і хімії середньої школи, що дозволяє глибше осмислити ці основи.

Третю частину присвячено сучасним науковим і технологічним аспектам наноелектроніки, напрямам і перспективам її розвитку.

Виникнення і розвиток напівпровідникової мікроелектроніки і наноелектроніки стало можливим завдяки фундаментальним досягненням у галузі сучасної квантової теорії твердого тіла. Щоб опанувати принцип дії напівпровідникових приладів, інтегральної мікросхеми і багатьох наноелектронних пристроїв, студентам необхідно вивчити основи квантової механіки. Тому ряд підрозділів навчального посібника присвячено повторенню і деякому розширенню елементарних уявлень про квантову природу твердих тіл, отриманих з курсу фізики середньої школи.

2. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ОРГАНІЗАЦІЮ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

2.1. Вища освіта в Україні

Сучасна система вищої освіти в Україні охоплює близько 140 вищих на-вчальних закладів. За статусом вищі навчальні заклади поділяють на класичні університети, технічні університети та академії, за профілем – на багатопрофі-льні й вузькопрофільні. У системі вищої освіти України, як і в більшості євро-пейських держав, передбачено два рівні – підготовку бакалаврів і підготовку магістрів за різними спеціальностями.

Вища школа України готує фахівців за приблизно 80 напрямами та близько 580 спеціальностями (гуманітарними, природничими і технічними науками). В Україні встановлено такі освітньо-кваліфікаційні рівні: кваліфікований робітник, молодший спеціаліст, бакалавр та магістр. Вища школа готує бакалаврів (чотири роки підготовки) і магістрів (шість років).

Освітньо-кваліфікаційний рівень ***бакалавра*** отримує особа, яка на основі повної загальної освіти здобула вищу базову освіту: фундаментальні та спеціальні знання й уміння, достатні для виконання завдань і обов'язків певного рівня професійної діяльності.

Освітньо-кваліфікаційний рівень ***магістра*** отримує особа, яка на основі освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавра здобула повну вищу освіту, спеціальні знання й уміння, достатні для виконання професійних завдань і обов'язків дослідницького та інноваційного характеру певного рівня професіойної діяльності.

Магістрів готує тільки вищий навчальний заклад четвертого (вищого) рівня акредитації, до якої й належить ЗНУ. В ньому створено також умови для безперервної освіти, підвищення науково-педагогічної та наукової кваліфікації громадян, а та-кож для здобуття наукового ступеня кандидата наук (через аспірантуру) і наукового ступеня доктора наук (через докторантуру).

Цей навчальний посібник призначено для бакалаврів напряму «Мікро- та наноелектроніка». Основні навчальні цикли дисциплін для бакалаврів техніч-ного університету:

1) цикл природничо-наукової підготовки;

2) цикл професійної та практичної підготовки;

3) цикл гуманітарної та соціально-економічної підготовки.

Основною особливістю навчання у вищому навчальному закладі є те,

що в них не навчають, а вчаться. Передбачається, що студент – доросла людина – усвідомлено вибирає певну спеціальність і тому зобов'язується освоювати всі дисципліни навчального плану, щоб стати фахівцем-професіоналом. Очевидно, що людина, яка не виявляє самостійності у навчанні, не стане самостійною і в роботі. Тому в університеті не настільки ретельно, як у школі, контролюються поточні знання студента; велика роль приділяється самоконтролю. Без постійного самоконтролю в навчанні молода людина ще не готова бути студентом.

Ще однією особливістю навчання у вищому навчальному закладі є те, що студент за чотири роки навчання (бакалавр) або за шість років (магістр) повинен освоїти значно більше дисциплін (їх більш як 60 – 80), ніж у школі за 11 років. У навчальному плані ці дисципліни розподілено за декількома циклами.

Уже самі найменування зазначених циклів акцентують розбіжність між належними до них дисциплінами. Ця очевидна розбіжність заважає недосвідченому студентові усвідомити менш очевидну, але надзвичайно важливу єдність усіх дисциплін навчального плану.

Єдність дисциплін зумовлено двома обставинами.

1. Усі дисципліни навчального плану утворюють ***єдину систему курсів, внутрішньоузгоджених один з одним*** так, що разом вони дозволяють підготувати висококваліфікованого і високоосвіченого фахівця. Принципова основа цієї внутрішньої узгодженості навчальних дисциплін визначається державним освітнім стандартом, а практична реалізація забезпечується робочими програмами дисциплін.

2. Майже всі навчальні дисципліни мають ***загальні фундаментальні основи***, оскільки відображають різні аспекти однієї й тієї ж об'єктивної реальності.

Документами, що визначають описані вище особливості навчання студента у вищому навчальному закладі, є навчальний план і робочі програми дисциплін.

На відміну від навчання в середній школі навчання у вищому навчальному закладі – це фактично початок професійної діяльності людини. По-перше, студент освоює засоби майбутньої професійної діяльності, а по-друге, інтелектуально дозріває як фахівець. І те, й те забезпечується всіма дисцип-лінами навчального плану. Крім того, успіх у професійній кар'єрі фахівця за-лежить і від здатності студента самостійно працювати з професійно значу-щою літературою поза навчальним планом.

2.2. Особливості освітнього стандарту за напрямом 153«Мікро- та наносистемна техніка»

Для кожного напряму підготовки є свій стандарт. Він визначає:

– перелік спеціальностей за певним напрямом;

– нормативний термін підготовки фахівців;

– кваліфікаційну характеристику випускника;

– вимоги до обов'язкового мінімуму змісту основної освітньої програми;

– перелік загальногуманітарних і соціально-економічних, загально-мате-матичних та природничо-наукових, загальнопрофесійних і спеціальних дис-циплін загальноукраїнського рівня;

– терміни освоєння основної освітньої програми;

– вимоги до навчально-методичного, матеріально-технічного і кадрового забезпечення навчального процесу, до організації практик;

– вимоги до професійної підготовки випускника та до його підсумкової державної атестації.

Стандарт визначає також галузь, об'єкти і види професійної діяльності фахівця. Це науково-дослідна, проектно-конструкторська, виробничо-технологічна, експертна, організаційно-управлінська, експлуатаційно-сервісна діяльність. При цьому об'єктами професійної діяльності можуть бути мікроелектроніка й наноелектроніка, компоненти, пристрої і прилади на їх основі, технологічні процеси їх виготовлення та їх властивості, залежності цих властивостей від технологічних режимів одержання й опрацювання спеціальних матеріалів, проектування і конструювання мікроелектронних та наноприладів, а також технологічного і діагностичного устаткування.

Навіть наведений неповний перелік того, що визначає державний стандарт щодо підготовки фахівця, демонструє значущість цього документа. На його базі розробляють навчальні плани, що містять, крім дисциплін федерального компонента, регіональні дисципліни, дисципліни на вибір студентів і факультативні навчальні курси.

У підсумку навчальний план бакалавра містить не менше як 50 дисциплін, розподілених за трьома циклами. Дисципліни навчального плану, за деяким винятком, мають загальні фундаментальні основи. Природничо-наукові і технічні дисципліни об'єднані спільністю матеріальних основ і фундаментальних законів природи, яким підкоряються будь-які матеріальні процеси.

Проілюструємо це твердження на прикладі курсів природничо-наукового, загальнопрофесійного і гуманітарно-соціального блоків дисциплін.

2.3. Дисципліни природничоової підготовки бакалаврів

До циклу природничо-наукових дисциплін належать: *математика, фізика, хімія, інформатика, біологія*. Загальна природничо-наукова основа цих дисциплін очевидна і безпосередньо відображена у стандарті. Наприклад, узагальнено чинний стандарт вимагає дати студентам у процесі вивчення курсів фізики, хімії і біології уявлення про Всесвіт у цілому та його еволюцію; про фундаментальну єдність природничих наук; про дискретність і безперервність; про співвідношення порядку і безладдя в природі; про динамічні й статистичні закономірності; про імовірність як об'єктивної характеристики природних систем; про принципи симетрії і закони збереження; про співвідношення емпіричного і теоретичного в пізнанні тощо.

За кожною з наведених у стандарті дисциплін подається більш конкрет-ний перелік специфічних законів природи, з якими повинні бути ознайомле-ні студенти. У дисциплінах різних циклів виявляється спільність багатьох законів і моделей, використовуваних за характерним для кожної дисципліни призначенням. Наприклад, у фізиці й хімії розглядаються моделі атомів, мо-лекул і більш складних структур; закони молекулярної фізики, термодинамі-ки, активаційні процеси, елементи квантової фізики і т.ін. Органічно пов'язані між собою також хімія і біологія.

Природничо-наукова спільність фізики, хімії і біології зумовлена тим, що всі вони з різних поглядів описують один і той самий об'єкт – природу. Принципові розбіжності між цими дисциплінами полягають лише в тому, що кожна з них описує природу зі своїх позицій, або «свою» складову природи.

Для математики й інформатики ситуація не настільки очевидна. Однак і ці дисципліни за своїм походженням, суттю й результатами належать до природничо-наукового напряму. Математика виникла як прикладна наука, безпосередньо позв'язана з довкіллям та різноманітними видами діяльності людини. Натепер математика перетворилася в досить розгалужену систему вельми абстрактних теорій.

Для бакалаврів електроніки ***математичні дисципліни*** розділені на «Аналітичну геометрію», «Математичний аналіз», «Обчислювальну математику» і т. ін. Математика зв'язана з пізнанням природи. Багато в чому її теорії виявляються адекватними моделям, використовуваним для опису природних процесів. Наприклад, рух небесних тіл описується теорією, у якій використовується геометрія конічних перетинів (кола, еліпса, параболи). Саме ця математична теорія виявилася адекватною тим фізичним явищам, що описуються небесною механікою. Таких прикладів багато.

От чому математику можна вважати однією з фундаментальних наук, що істотно полегшують пізнання навколишнього світу. Вона є абстрактним, але досить корисним відображенням реальності. Часто математики «малюють» правильний формальний образ того, що ще ніким не спостерігалося. Наприклад, один тип диференціальних рівнянь виявився точним абстрактним портретом електромагнітних хвиль, які поширюються у вільному просторі, що стало пізнаваним лише після відкриття й експериментальних досліджень цих хвиль. Можливість «забігання» математиків уперед у пізнанні реальності обумовлюється, імовірно, тим, що мозок людини є частиною цієї реальності і функціонує за її законами. Тому логічно бездоганні абстрактні побудови математиків не можуть цілком виходити за межі реальності.

Аналогічні міркування застосовні і до ***інформатики***. Варто враховувати також, що будь-які теорії, використані в інформатиці, у кінцевому підсумку оперують поняттям «інформація», що завжди відображає реальність. Більше того, інформатика має інструментальну базу, що створена і функціонує на основі фундаментальних законів природи. Наприклад, технологія інтегральної мікросхеми включає сотні технологічних стадій, що спираються головним чином на закони фізики й хімії. Функціонування елементів мікроелектроніки, а отже, і центрального процесора ЕОМ, визначається законами квантової фізики, електродинаміки, статистичної фізики.

У природі інформаційні процеси існували завжди, а приблизно 3,8 млрд років тому, коли на Землі з'явилося життя, виникли і стали вдосконалювати-ся складні інформаційні системи – генетична, нервова, гормональна, що функціонують на основі фундаментальних законів природи. Таким чином, інформатика безсумнівно має загальну природничо-наукову основу з іншими дисциплінами розглянутого блоку. Крім того, інформатика, як і математика, робить процес пізнання природи більш досконалим і дедалі динамічнішим. Зі свого боку природа «підказує» інформатиці (і особливо в її наноелектронно-му варіанті) напрям подальшого розвитку.

Дисципліна «Інженерна і комп'ютерна графіка» ґрунтується на дисциплінах загальноматематичного і природничо-наукового блоку – математиці й інформатиці.

Фізика для бакалаврів подається в багатьох курсах – починаючи із «Загальної фізики» і потім по-ширюючись на вісім різних спеціалізованих фізичних дисциплін наступного циклу (таких, як квантова і статистична механіка, фізика твердого тіла, фізика напівпровідників, фізика діелектриків і ін.). Саме фізичним основам мікроелек-троніки і наноелектроніки присвячено основну частину посібника.

Хімія також не тільки ґрунтовно вивчається у межах загального курсу, але й деталізується в наступному циклі професійної і практичний підготовки (наприклад, хімія матеріалів електронної техніки). На хімії ґрунтуються технологічні основи як мікро-, так і наноелектроніки, і в елементарному вигляді вони також подані у цьому посібнику.

Отже, природничо-наукові основи і фундаментальна спільність дисциплін природничо-наукового циклу очевидні.

2.4. Дисципліни циклу професійної та практичної підготовки

Загальнопрофесійних дисциплін – понад п’ятнадцять. Більшість з них цілком ґрунтується на природничо-наукових дисциплінах; інші – лише частково. Під час розгляду цих дисциплін звертається увага лише на явні зв’язки з фундаментальними дисциплінами.

Дисципліни «Квантова механіка» і «Статистична фізика» є розділами фізики, з яких виокремлено ті питання, які мають особливу значущість для фахівців з мікроелектроніки і наноелектроніки.

Дисципліна «Фізика твердого тіла» охоплює специфічну галузь застосування квантової механіки до твердого тіла, а також описує властивості твердих тіл, використовуваних у мікроелектроніці та наноелектроніці. У фізиці твердого тіла широко застосовують також методи термодинаміки, статистичної фізики й електродинаміки.

Дисципліна «Оптоелектроніка» побудована на законах квантової фізики й охоплює багато розділів фізики конденсованих середовищ.

Аналогічним чином дисципліна «Основи наноелектроніки» спирається на закони квантової фізики (що більш докладно буде описано в наступних розділах посібника).

Дисципліна «Теорія електричних кіл» ґрунтується на «Теоретичних основах електротехніки». Надалі теорія кіл розвивається в дисциплінах «Теорія поля» і «Схемотехніка». Щодо цих трьом дисциплін слід зазначити такі обставини. У курсі фізики вивчають основи і фізичний зміст електродинаміки, її зв’язок з іншими розділами фізики і з технікою, а в електротехніці електродинаміку використовують для розроблення методів розрахунку електричних і магнітних полів у різних електротехнічних пристроях. Для розроблення спеціальних методів розрахунку в електротехніці застосовують основні закони макроскопічної електродинаміки (рівняння Максвелла) і їх наслідки (теорема Гаусса, рівняння Пуассона, закон електромагнітної індукції Фарадея, рівняння Кірхгофа і т.ін.). Методи розрахунку підсилювачів і

генераторів гармонічних сигналів значною мірою ґрунтуються на фізичній теорії коливань. Використання того або іншого розділу фундаментальної науки для побудови відповідної загальнопрофесійної дисципліни – досить поширений підхід до технічного утворення. Такий підхід безпосередньо відображає фундаментальні основи загальнопрофесійних дисциплін.

Дисципліна «Вступ до техніки вимірів» побудована на основі використання фізичних принципів вимірювань геометричних, електричних, оптичних, структурних і інших характеристик макро-, мікро- і нанооб'єктів. Методи числової обробки результатів досліджень ґрунтуються на математичній теорії випадкових процесів. Метрологія зародилася і спочатку розвивалася на засадах фізики, а потім поширилася на інші науки і техніку.

Дисципліна «Технологія напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем» являє собою прикладну версію тієї частини фізики твердого тіла, що теоретично «обслуговує» мікро- і нанотехнологію. Інтегрувальною дисципліною є «Твердотільна електроніка». Зв'язки «сполуки–структури–властивості», що розкриваються у фізиці твердого тіла, дозволяють розробляти оптимальні технологічні процеси для одержання матеріалів із заданими експлуатаційними характеристиками. Зв'язок означеної дисципліни з природничими науками полягає в тому що сам технологічний процес завжди являє собою сполучення хімічних і (або) фізичних процесів.

Дисципліна «Безпека життєдіяльності й охорона праці» розглядає різні процеси в системі «людина – середовище існування». Це одна з найскладніших систем, що самоорганізуються і саморозвиваються за законами природи.

Закони однакові у всіх частинах Всесвіту і на всіх етапах його тривалої еволюції. Зазначений факт встановлений фундаментальними науками і покладений в основу однієї з концепцій сучасного природознавства – концепції про єдність законів, що керують усіма процесами в цьому світі. Самоорганізація і саморозвиток будь-яких складних систем також підкоряються єдиним законам.

Самоорганізація складних систем забезпечується проявом у системі позитивних і негативних зворотних зв'язків. Перші виводять систему зі стану рівноваги, а другі – наближають до нього. Ці ж взаємозв'язки покладено в основу багатьох природних процесів у системі «людина – середовище існування». Отже, якщо не враховувати правові, нормативно-технічні й організаційні питання, то і дисципліна «Безпека життєдіяльності й охорона праці» ґрунтується на фундаментальних науках.

Дисципліни спеціалізації ґрунтуються здебільшого на фізиці («Фізика напівпровідників», «Фізика діелектриків» «Мікроелектроніка надвисоких частот» «Фізичні основи сенсорики», «Функціональна електроніка», «Діелект-

ричні прилади і пристрої» та ін.). Основу цих дисциплін становлять фізичні моделі й інформаційні технології.

У галузі будь-якої техніки творцем нового є інженер. Цю роль інженер виконує через проектування і втілення проектів у реальність. Тому багато спеціальних курсів явно або неявно містять інформацію, потрібну для освоєння методів проектування. Для розробників нового знання фундаментальних основ функціонування проектованих об'єктів і процесів набуває безпосередньої професійної значущості.

У своїй творчій діяльності інженер повинен неухильно підкорятися фундаментальним правилам «заборони». Цими правилами є закони природи. Ігнорування хоча б одного з цих законів призводить до нездійсненності проекту. Наприклад, не вдалося реалізувати жодного з багатьох тисяч проектів вічного двигуна першого і другого роду. Їхні автори діяли всупереч двом правилам «заборони»: «Вічний двигун першого роду неможливий», «Вічний двигун другого роду неможливий». Перша заборона пов'язана з першим законом термодинаміки, тобто із законом збереження енергії, а друга заборона – із другим законом термодинаміки. Отже, розпочинаючи проектування, потрібно з'ясувати, чи не суперечить задумане якому-небудь із законів природи. У цьому може бути успішним тільки фахівець, який знає ці закони.

Крім того, проектувальник, створюючи принципово нове, тобто те, чого не було в техніці раніше, створює нову «популяцію» штучної природи. Всяка популяція в природі має величезну кількість життєво значущих для неї зв'язків з довкіллям. Ці зв'язки мають бути оптимальними, інакше результат проектування не досягне належної ***конкурентоспроможності*** (за технічними, економічними або іншими характеристиками) і буде витиснутий іншими технічними новинками.

Об'єкти сучасного проектування мають зазвичай досить складну структуру і численні внутрішні взаємозв'язки. Ці взаємозв'язки бакалавр (і тим більше – магістр) повинен у повному обсязі враховувати в процесі проектування. Вичерпне врахування зовнішніх і внутрішніх взаємозв'язків проектованого об'єкта під силу лише фахівцеві, що володіє досить розвиненим системним мисленням. ***Системне мислення*** найбільш ефективно формують фундаментальні науки. Це зумовлено тим, що саме вони мають справу зі складнішими системами, включаючи ноосферу, галактики і весь Всесвіт. Тому знання фундаментальних дисциплін є особливо важливими для інженерів – творців принципово нової техніки.

Нарешті, проектуючи і винаходячи, бакалавр або магістр електроніки

повинен мати високий рівень ***творчого мислення***. Саме фундаментальні науки, розкриваючи таємниці природи в усіх вимірах Всесвіту, виробили широкий арсенал методів творчого мислення. Тому й у розвитку творчого потенціалу інженера-новатора знання фундаментальних наук мають пряму професійну значущість.

2.5. Цикл гуманітарних і соціальночних дисциплін

Гуманітарні й соціально-економічні дисципліни звичайно читаються на всіх курсах. Часто у свідомості студента ці дисципліни вирізняються з-поміж спеціальних, загальнопрофесійних і далі – із природничо-наукових дисциплін. В основу цього покладено ті самі чинники, що привели до розмежування між «ліриками і фізиками» та виникнення проблеми «двох культур». Однак згодом ця проблема втрачає гостроту. В античній науці ці дві культури не суперечили одна одній, проте до середини XX ст. вони вкрай загострилися, а натепер поступово послаблюються. На ранніх етапах розвитку науки дослідження різних аспектів проявів природи були об'єднані і проводилися тими самими людьми. Поступово наука диференціювалася, розпалася на безліч напрямів, що концентрувалися навколо двох великих сфер пізнання — природничо-наукової і соціально-гуманітарної.

У природничих науках об'єктом вивчення є нежива природа і біологічні аспекти живої природи. Соціально-гуманітарні науки вивчають людину і створені нею системи (мови, соціальні системи, економіка, наука, право, мистецтво, релігія і т.ін.). Однак нині дедалі виразніше усвідомлюється спільність усього в природі. Все має єдину первинну матеріальну основу, що підкоряється одним і тим самим фундаментальним законам природи, змінюється в межах загального еволюційного процесу.

Дедалі частіше методи дослідження, створені в природничих науках, ви-користовуються в соціально-гуманітарних галузях. Сучасна наукова картина світу стає ***єдиною***. Вона включає досягнення не тільки природних, але й соці-ально-гуманітарних наук. Дедалі виразніше можна бачити ознаки взаємного проникнення природничо-наукового і гуманітарного знань. Велику роль гума-нітарні науки відіграють у формуванні розуміння фахівцем своєї відповідаль-ності за стійкий розвиток людства на Землі, за недопущення глобальних тех-ногенних катастроф.

Інтеграція гуманітарних і природничо-наукових знань становить основу підготовки високоосвічених фахівців.

Навчальний план спеціальності містить десять соціально-гуманітарних дисциплін. Чотири з них безпосере-

дньо пов’язані із сучасним природознавством та загальними фундаментальними законами природи. До таких дисциплін належать «Психологія», «Соціологія», «Економічна теорія» і «Філософія».

Психологія описує особистісні аспекти раціонального (свідомого) та ірраціонального (інтуїтивного) поводження людини в соціальному оточенні. Однак людина – це матеріальна система, сформована в процесі еволюції Всесвіту. Особливість цієї системи полягає в тому, що за її допомогою матерія виявляє свою здатність до самопізнання. У процесі самопізнання системи, тобто людини, і виникла психологія. Психологія така ж природнича наука, як і фізика, хімія, біологія. На відміну від цих наук психологія вивчає набагато складнішу систему і такі процеси, опис яких не піддається поки строгому математичному моделюванню. Тому в психології ще не розроблено точних кількісних методів дослідження.

Соціологія описує ще складнішу матеріальну систему, що складається з величезної кількості окремих особистостей з безмежно великою кількістю не обумовлених строго взаємозв’язків. Тому строгих математичних теорій в соціології також немає. Однак уже можна бачити обґрунтовані макромоделі деяких соціальних процесів і розробляються математичні методи їх аналізу. Зближення соціології з природничими науками стає дедалі виразнішим.

Економіка вивчає найскладнішу матеріальну систему, що включає всі сфери виробництва, переміщення й розподіли товарів і послуг. У цій системі процеси «перенесення» фінансів, товарів і робочої сили, процеси самоорганіза-ції окремих підсистем у мікро- і макроекономіці надто нагадують аналогічні процеси в неживій природі. Однак, на відміну від неживої природи, в економіці можуть виникати додаткові рушійні сили, що спотворюють природні ринкові процеси. Це політичні рішення, зовнішні силові впливи (наприклад, військові) і т. ін. Незважаючи на складність економічних систем, вже існують і ефективно використовуються в економічних прогнозах досить строгі математичні моделі.

Філософія пов’язана з осмисленням загальних методів пізнання неживої, живої і мислячої природи. Цим вона долучається до природничих наук. Особливо важлива філософія для розвитку фахівця із широким поглядом на навколишній світ, на своє місце і свою роль у цьому світі.

Інші шість дисциплін розглянутого циклу («Українська мова», «Історія України», «Іноземна мова» «Політологія», «Правознавство» і «Культурологія») не потребують деталізації. Всі вони мають зв’язок із сучасним природознавством через соціологію, окремі аспекти якої вони розвиваються у специфічних напрямах. Для мови цей зв’язок виявляється значущим, наприклад, для створення штучних синтезаторів мови.

2.6. Основні вимоги до підготовки сучасного фахівця

Навчаючись у вищому навчальному закладі, важливо мати на увазі, що сучасний ринок праці ставить дедалі вищі вимоги до професійної мобільності фахівця. Наприклад, за прогнозами випускник технічного вищого навчального закладу США до 2020 р. буде змушений протягом професійної кар'єри змінювати сферу своєї діяльності до п'яти разів. Очевидно, що будь-яка вимушена зміна сфери професійної діяльності – досить важка проблема для «вузького» фахівця. Тільки людина, що володіє ***фундаментальними знаннями***, може легко освоїти конкретну специфіку нової інженерної професії. Це зумовлюється спільністю фундаментальних засад майже всіх технічних спеціальностей. У процесі навчання за фахом «Мікро- та наносистемна техніка студент здобуде досить глибокі знання в галузі фунда-ментальних наук і придбаває високу професійну мобільність.

Протягом чотирьох років (для бакалавра) і шести років (для магістра) студент вищого навчального закладу змушений вивчати понад півсотні різних курсів. Реально ніхто не здатен зберегти у своїй пам'яті зміст такої кількості дисциплін, але й не в цьому мета освіти. Це добре розуміють як самі педагоги, так і фахівці, що ефективно використовували плоди освіти у своїй професійній діяльності та житті. Наприклад, один з найбільш відомих учених минулого сторіччя Макс Планк, що заклав основи квантової фізики, сверджував: «Освіта – це те, що залишається, коли все, що вивчалося, – забудеться». Має залишатися ***розвинене інженерне мислення***, що дозволяє адаптуватися до всіх змін у науці й техніці й ефективно брати участь у науково-технічному прогресі.

Поняття «професійне мислення» багатогранне. Однак його основні характерні ознаки можна звести до трьох: ***критичність, творчість, системність***. Висока критичність допомагає раніше від конкурентів розкрити потреби в новації, інженерна творчість дозволяє її вчасно запропонувати, а системність мислення забезпечує урахування всіх значущих внутрішніх та зовнішніх взаємозв'язків і гарантує надійність та конкурентоспроможність нової розробки.

Видатний американський інженер-винахідник Едісон говорив: «Найбільше завдання цивілізації – навчити людину мислити». Найкоротший шлях вирі-шення цього завдання – ознайомити студента з найбільш ефективними мето-дами розумової діяльності людини, які спираються на фундаментальні осно-ви тих навчальних курсів, що він вивчає у вищому навчальному закладі.

Саме здобуваючи ***фундаментальні знання***, можна найбільш результативно розвинути мислення й інтегрувати у своїй свідомості природничо-наукові основи дисциплін інженерної спеціальності. А це саме та база, на якій формується високоосвічена особистість і висококваліфікований фахівець, здатний не тільки встигати за науково-технічним прогресом, але й брати участь у його роз-витку, а також легко змінювати в разі потреби сферу своєї професійної діяльно-сті. Саме тому останнім часом збільшується кількість фірм, що бажають брати на роботу фахівців із широкою фундаментальною освітою.

У сучасних умовах успішність фахівця забезпечується, у кінцевому підсумку, не тільки його кваліфікацією, засвідченою дипломом, але й особливою якістю особистості, що називають ***компетентністю***. Компетентність – це яскраво виражена здатність фахівця виявляти ***знання, уміння і навички*** у своїй професійній діяльності (зокрема розв'язувати принципово нові завдання, до яких вищий навчальний заклад не готує). У вищому навчальному закладі студент вивчає десятки навчальних дисциплін, кожна з яких містить приклади розв'язань творчо орієнтованими фахівцями, і таких проблем, що раніше вважалися нерозв'язними. Подібні приклади студент повинен використовувати для здобуття власних професійних знань.

3. ФІЗИЧНІ АСПЕКТИ МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ

Уже в шкільній програмі з фізики і хімії вводяться основні положення квантової механіки, які пов'язані, наприклад, з дискретністю випромінювання і поглинання світла, фотоефектом, корпускулярно-хвильовим дуалізмом частинок, співвідношенням невизначеностей; подаються основні поняття будови атома й атомних спектрів; згадується принцип Паулі, що пояснює структуру електронних оболонок і валентність атомів, а також розміщення атомів хімічних елементів у періодичній системі Менделєєва. Школярі ознайомлюються з основними властивостями металів, діелектриків та напівпровідників і напівпровідникових приладів.

Фізика *конденсованого стану*, тобто фізика твердого тіла і нанофізика, являють собою завершальні частини курсу загальної фізики і використовують знання, отримані в попередніх розділах фізики. Тому перед ознайомленням з фізичними ефектами, які застосовуються у мікроелектроніці й наноелектроніці, студентам необхідно звернути особливу увагу на порівняння основних уявлень класичної механіки про будову речовини з квантово-механічним підходом до цього питання.

З метою мотивації студентів спеціальності «Мікроелектроніка і наноелектроніка» до більш ретельного вивчення основних фізичних курсів на основі шкільних програм наведено найважливіші поняття й етапи розвитку фізичної науки, які стали визначальними для створення сучасної мікроелектроніки і майбутньої наноелектроніки.

3.1. Сучасна фізична картина світу

Місце *класичної механіки* в загальній фізиці (вивчається студентами на першому курсі) і *квантової механіки* (вивчається на другому курсі) ілюструється на рис. 3.1. Видно, що класична механіка – це діапазон малих швидкостей u (порівняно зі швидкістю світла c), а також діапазон малих значень відношення *постійної Планка* $\hbar$ до *моменту кількості руху* матеріальної частинки S.

Рис. 3.1. Схематичне зображення зв'язку *різних галузей фізики*

Перші уявлення про квантову природу мікрооб'єктів і процесів виник-

ли під час вивчення закономірностей теплового випромінювання. Було показано, що коректна теорія теплового випромінювання, доведена експериментально у всьому діапазоні довжин хвиль, може бути побудована лише в припущенні, що світло ***випромінюється*** речовиною ***дискретно,*** тобто окремими порціями – ***квантами***. Це припущення називають *гіпотезою Планка* – енергія світлового кванта E пропорційна його частоті ν, тобто: $E = h\nu$. За роботи в галузі теплового випромінювання Планк був визнаний гідним Нобелівської премії (1918 р.).

Постійна Планка h ($h = 2\pi\hbar = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ ерг $\cdot$ с $= 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с, а її фізична розмірність означає: *енергія* × *час* = *довжина* × *імпульс* = *момент кількості руху*) належить до *фундаментальних* фізичних констант – так само, як і постійна Больцмана $k_Б$, заряд e і маса m_e електрона. Постійну Планка застосовують через відмову від класичних уявлень – разом із квантовою (хвильовою) механікою. При цьому формальний перехід від *квантової механіки* до *класичної механіки* Ньютона завжди можливий, якщо покласти $h = 0$.

Розмірність S виявляється такою самою, як і розмірність постійної Планка h, і тому обидві шкали на рис. 3.1 безрозмірні. Таким чином, S – це ***момент кількості руху –*** фізична величина, що має розмірність добутку енергії на час; вона є однією з найважливіших динамічних характеристик руху частинок і їх систем як у класичній, так і у квантовій механіці.

Фізика конденсованих середовищ (зокрема, фізика твердого тіла) ґрунтується на класичній і квантовій механіці (рис. 3.1). Однак для опису одного з важливих розділів фізики твердого тіла – магнетизму – доводиться залучати поняття релятивістської квантової механіки. Магнетизм, що у статиці виглядає просто як механічне притягання або відштовхування речовин у магнітному полі, має досить складну фізичну природу. Класична фізика принципово не може пояснити магнетизм. Це квантове за своєю природою явище виявляється також і релятивістським.

Релятивістська квантова механіка потрібна передусім для розуміння фізики елементарних частинок.

Для загальної освіти та ерудиції студентам, що спеціалізуються в галузі електроніки, необхідні більш детальні уявлення про взаємозв’язок різних розділів фундаментальної фізики. На рис. 3.2 показано так званий «*куб*» сучасної фундаментальної фізики. Як видно з цього рисунка, розвиток фізики почався з ***механіки Ньютона***. Потім у ***ньютонівській теорії гравітації*** з’явилася фундаментальна гравітаційна постійна γ, але оскільки сили тяжіння в мільярди разів слабкіші від електричних взаємодій, то у фізиці твердого тіла силами гравітації нехтують. У ***спеціальний теорії відносності***

Ейнштейна з'явилася ще одна фундаментальна константа – швидкість світла у вакуумі *c*. Цей параметр досить важливий і для фізики конденсованих середовищ (що включає і фізику твердого тіла), оскільки його використовують для опису взаємодії кристалів з електромагнітними хвилями. Символом ***квантової механіки*** є постійна Планка *h*. Для ***релятивістської квантової механіки***, що є результатом поєднанням теорії відносності і квантової механіки, рівноцінно значущі обидва фундаментальні параметри: *h* і швидкість світла *c*.

Інші галузі фізики – «***Загальна теорія відносності***», ***«Квантова теорія гравітації***» і, особливо, очікувана в *майбутньому* ***«Загальна теорія фізичних взаємодій***» – відокремлені від фізики конденсованих середовищ (рис. 3.2*)*, на якій ґрунтується електроніка. Описуючи властивості речовини, фізика твердого тіла широко оперує не тільки фундаментальними константами *h* і *c*, але і параметрами електрона – його зарядом *e,* магнітним спіновим моментом μ_B і масою m_e.

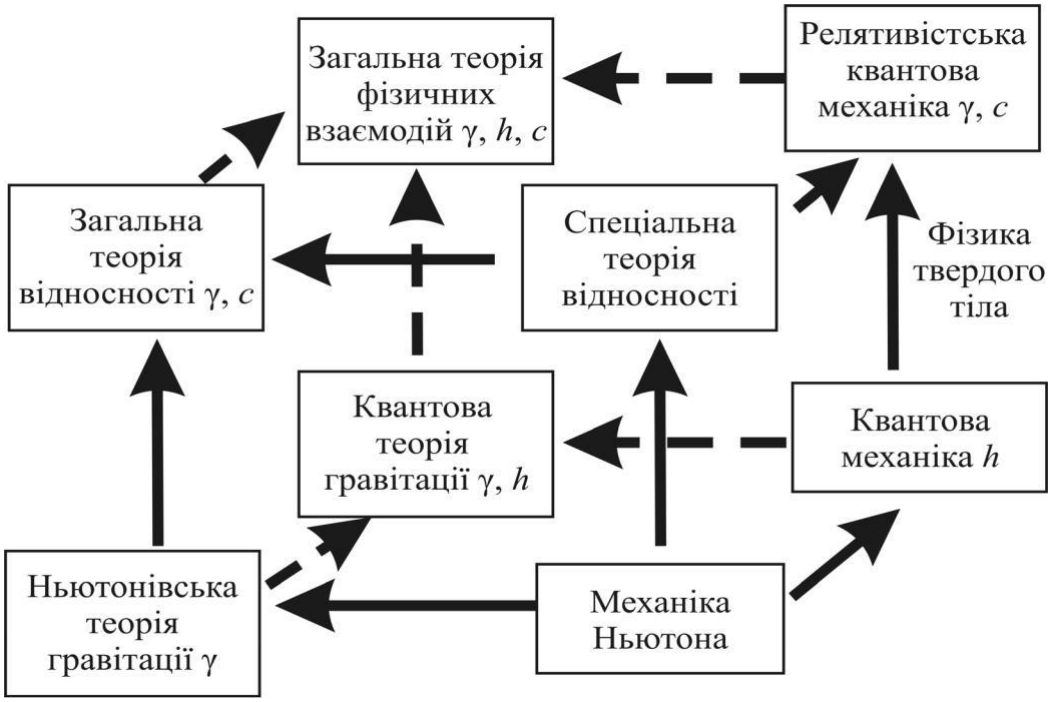


Рис. 3.2. Зв'язок різних галузей фізики
(стрілками показано напрям розвитку галузей)

Поділ фізичних констант на фундаментальні й похідні параметри є довільним. Зазвичай до фундаментальних належать такі константи, що входять у фор-мули і мають зрозумілий фізичний зміст. Примітно, що згадані вище константи (γ, *h, c, e,* μ_B, m_e) мають *розмірність*, залежать від вибору системи одиниць і до-вільно обраних стандартних еталонів (довжини, часу, маси, заряду, магнітного моменту і т.ін.). Тому фізиків давно цікавить можливість опису природи деяки-ми безрозмірними параметрами (див. підрозд. 3.7).

3.2. Частинки, хвилі та їх дуалізм

Тверді тіла складаються з атомів, а атоми – з елементарних частинок: *електронів, протонів* і *нейтронів*. Частинка є елементарною, якщо її не можна описати як складну систему, що складається з інших, більш елементарних частинок. Якщо не враховувати гіпотезу про «кварки», то складові атома – електрони, протони і нейтрони – дійсно елементарні. Ці частинки, що складають атом, мають власний магнітний момент. Їхні властивості описуються як класичною, так і квантовою механікою.

Натепер, особливо в зв'язку з початком функціонування великого адронного колайдера, спостерігається підвищений інтерес до фізики елементарних частинок.

Адронний колайдер – прискорювач заряджених частинок на зустрічних пучках, призначений для розгону протонів і важких іонів (іонів свинцю), побудований у науково-дослідному центрі Європейської ради ядерних досліджень. ***Адроні́*** *(від грец. hadros – сильний) – клас елементарних частинок, які* ***сильно взаємодіють*** *і не є істинно елементарними. Адрони поділяються на дві основні групи відповідно до їхньої кваркової сполуки:* ***мезони****, що складаються з одного кварка і одного антикварка, і* ***баріони****, що складаються з трьох кварків. З баріонів побудовано основну частину речовини, що спостерігається нами: нуклони складають ядро атома і являють собою протон і нейтрон. До баріонів належать також численні* ***гіперони*** *– більш важкі і нестабільні частинки, одержувані на прискорювачах елементарних частинок. Адронний колайдер допоможе підтвердити теорії походження і будови Всесвіту (підрозд. 3.7).*

У класичній механіці базовим об'єктом дослідження є *матеріальна точка,* що рухається по певній траєкторії. Вона задається початковими умовами (масою, координатами, швидкістю), а також силами, що діють на матеріаль-ну точку. Атомна структура речовини, на перший погляд, відповідає цьому основному образу класичної механіки. Матеріальні точки – це атоми, елек-трони, протони – тобто ті частинки, які варто вважати елементарними під час розгляду атома.

У класичній фізиці властивості твердих тіл можна розуміти як властивості сукупностей частинок (матеріальних точок), що взаємодіють між собою і рухаються по відповідних траєкторіях. При цьому мають бути відомі *сили взаємодії* між ними (відзначимо, що і квантова механіка не виключає існування сил взаємодії).

Таким чином, основою класичного механічного світогляду є матеріаль-

на точка – частинка, про яку можна точно знати, де вона перебуває в певний момент часу і з якою швидкістю рухається.

Однак класичний світогляд не обмежується поняттям матеріальної точки. Відкриття радіохвиль і з'ясування хвильової природи світла показали, що матерія існує не тільки у формі *частинок* речовини, але й у вигляді *хвиль*. Хвиля – це просторово-часовий періодичний процес.

Просторовою характеристикою елементарної хвилі є її довжина λ, вимірювана в метрах (м). Часовою характеристикою хвилі є період коливань *T*, вимірюваний у секундах (с). Однак у фізиці твердого тіла для характеристики хвилі використовують *обернені* за розмірністю величини: колову частоту хвилі $\omega = 2\pi/T$ (радіан·с$^{-1}$) і хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$ (м$^{-1}$). На рис. 3.3 часове і просторове уявлення про найпростішу *одновимірну хвилю* штучно розділені.

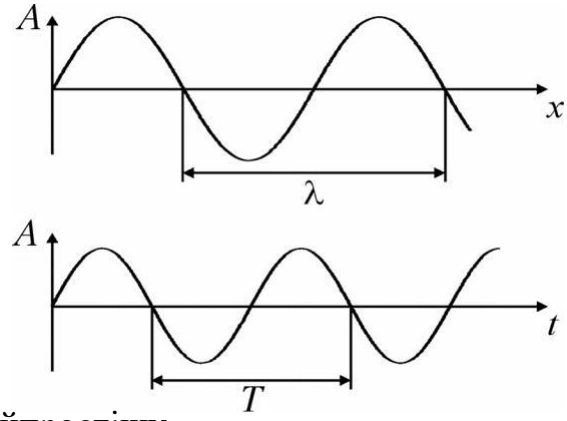


Рис. 3.3. Графіки *просторового і часового уявлень про одновимірну хвилю:* *A* – амплітуда хвилі

У класичній фізиці завжди зрозумі-ло, що саме коливається. У випадку звичайних механічних коливань (наприклад, звукових хвиль) коливальний рух роблять частинки речовини (газу, рідини, твердого тіла). Коли ж ідеться про електромагнітні коливання, то звичні класичні уявлення не придатні, оскільки ніщо, що не має маси, не може коливатися.

Електромагнітна хвиля (у найпростішому вигляді – це плоска хвиля визначеної частоти) являє собою ще одну форму існування матерії – *електромагнітне поле.* При цьому елементарною формою, з якої конструюються всілякі електромагнітні поля, нескінченно протяжна в просторі і в часі хвиля.

Із хвилею також пов'язані поняття двох швидкостей**.** Перша – це швидкість переміщення фази хвилі – *фазова швидкість* $v_{фаз} = \omega/k$**,** Фазова швидкість характеризує структуру хвилі, але не визначає безпосередньо швидкості перенесення енергії хвилі.

Друга швидкість – це швидкість перенесення енергії. Її називають *груповою швидкістю***,** оскільки саме із цією швидкістю поширюється хвильовий пакет (група хвиль). *Групова швидкість* $v_{гр} = d\omega/dk$. Рівність швидкостей $v_{фаз} = v_{гр}$ означає, що в тому середовищі, де поширюється хвиля, дисперсії не відбувається, тобто частота ω *прямо пропорційна* хвильовому вектору. Саме так поширюються електромагнітні хвилі у вакуумі: $v_{фаз} = v_{гр} = c = 3 \cdot 10^8$ м/с (*c* – швидкість світла). Якщо перейти від частоти до енергії

хвилі $E = \hbar\omega$ і від хвильового вектора до імпульсу $p = \hbar k$, отримаємо залежність енергії «хвилі-частинки» від її імпульсу $E(p)$, яку також називають *дисперсією,* що є найважливішою характеристикою хвильового процесу.

На відміну від вакууму дисперсія неодмінно спостерігається під час поширення електромагнітної хвилі в будь-яких частково прозорих для неї твердих тілах. Електромагнітні хвилі в твердих тілах, по-перше, сповільнюються: $v_{гр}$ і $v_{фаз} < c$, а по-друге, ці швидкості стають залежними від хвильового вектора за різними функціональними законами. У підсумку залежність $\omega(k)$ стає не прямо пропорційною, тобто спостерігається дисперсія хвиль.

Сповільнення електромагнітних хвиль у частково прозорих твердих тілах пояснюється тим, що ці хвилі збуджують коливання зв'язаних електричних зарядів (електронів, іонів) і такі коливання «несуть у собі» електромагнітну хвилю. Але тепер хвиля супроводжується просторовим коливальним зміщенням матеріальних частинок з певною *інертною масою* (якої не було у вакуумі) і саме це уповільнює перебіг електромагнітної хвилі в об'ємі твер-дого тіла. Цікаво також звернути увагу на те, що період коливань електрома-гнітної хвилі залишається таким же, а швидкість зменшується. Наслідком цього є *зменшення довжини електромагнітної хвилі* під час поширення в об'ємі твердого тіла.

На частотах $10^{16} – 10^{17}$ Гц і вище (рентгенівські хвилі й гама-промені) ніякі електричні заряди через їх інерцію не можуть коливатися за рахунок енергії хвилі і, таким чином, тверді тіла стають цілком електромагнітно прозорими.

У повному обсязі взаємодія електромагнітних хвиль з твердими тілами вивчається у курсах «*Фізика твердого тіла*», «*Фізика діелектриків*», «*Фізика напівпровідників*».

На перший погляд поняття «хвиля» і «частинка» – несумісні, взаємно виключають одне одного. Дійсно, за класичними уявленнями частинка – це щось мале, що перебуває в кожний момент часу у певному місці і рухається з певною швидкістю. Навпаки, хвиля – це щось таке, що поширюється і заповнює весь простір. Проте квантова механіка для *малих частинок*, тобто в діапазоні великих відношень $\hbar/S$ (див. рис. 3.1) явно свідчить про подвійність (дуалізм) прояву властивостей як частинок, так і хвиль.

Інакше кажучи, мікрооб'єкти мають властивості і частинок, і хвиль. Далі розглядаються саме ***хвильові властивості частинок***.

Строге пояснення властивостей мікрооб'єктів і їхніх взаємодій описується в квантовій механіці винятково математичним способом і звичайно не є наочними. Проте квантова (хвильова) механіка дозволяє зберегти уявлен-

ня про частинки як про «згустки» речовини, якщо ввести їх в загальну картину хвиль, що відповідає цим «згусткам».

Наприклад, вільний рух електрона у просторі можна уявити як поширювання *хвильового пакета* (рис. 3.5). У деякій точці хвильового поля перебуває і сам електрон, але там, де немає хвилі, імовірність знайти електрон близька до нуля. При цьому висота хвилі (амплітуда) характеризує імовірність знайти частинку в певній точці, якщо точніше – імовірність пропорційна квадрату амплітуди хвилі.

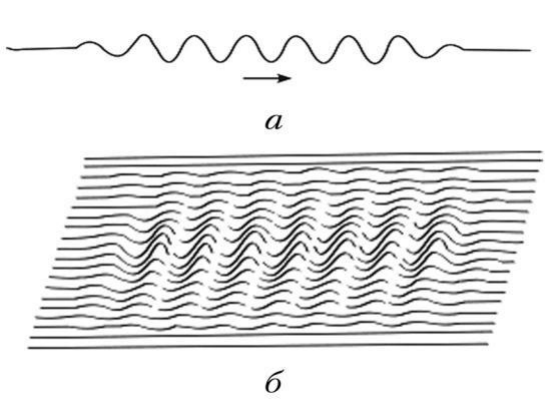


Рис. 3.5. Хвильовий пакет: *а* – одновимірне подання; *б* – двовимірне подання

Такими є сучасні уявлення про природу хвиль, що супроводжують частинки. Розраховуючи хвильові ймовірності для певної частинки за різних умов, можна визначити ймовірність знайти частинку в тій або іншій ділянці простору. Однак хвильовий пакет у цілому характеризує лише вільний (або майже вільний) рух частинки, наприклад, рух «вільного» електрона в металі або напівпровіднику.

3.3. Фотони

Крім частинок, які мають заряд, масу, спін (електрони, протони і нейтрони), хвильова природа яких для опису властивостей твердих тіл і наноструктур, велику роль відіграють ***фотони*** – кванти енергії електромагнітного поля.

Під час побудови теорії зовнішнього фотоефекта Ейнштейн показав, що світло не тільки випромінюється і поглинається квантами, але й *поширюється* як потік особливих частинок (фотонів), що містять у собі дискретну порцію енергії, що дорівнює $h\nu$ ($\nu = \omega/2\pi$ – частота хвилі, Гц). На підставі квантових уявлень про світло Ейнштейн пояснив не тільки фотоефект, але й інші фізичні явища, що не піддавалися опису з погляду хвильової (електромагнітної) теорії світла (Нобелівська премія, 1921 р.).

Подвійність природи світла доведено значно раніше, ніж відкрито хвильові властивості електрона. Перші припущення про дискретну структуру світла були сформульовані не тільки тому, що це відповідало експериментальним фактам, але й тому, що протягом декількох століть серед фізиків точилася дискусія між прихильниками *корпускулярної теорії* світла та прихильниками *хвильової теорії світла***.** Зрештою хвильова теорія змогла пояснити як прямолінійне поширення світла, так і закони його переломлення та

відбиття. На користь хвильової теорії свідчили експерименти з інтерференції і дифракції. Створення теорії електромагнетизму остаточно підтвердило хвильову природу світла.

Однак єдино можливим поясненням законів випромінювання абсолютно чорного тіла (як і фотоефекту) було визнання саме *корпускулярних* властивостей світлових хвиль – *фотонів*, незвичайних частинок, що *не мають маси спокою*. Можна показати, що закон Кулона – порівняно повільне зниження електричної взаємодії з відстанню – зобов'язаний саме нульовій масі спокою фотона.

Відомо, що електростатична (кулонівська) взаємодія заряджених частинок зумовлює дуже великі сили (порівняно з гравітаційною взаємодією). Розглянемо взаємодію між двома зарядженими частинками q_1 і q_2. Якщо друга частинка вилучена «на нескінченність», то перша частинка створює навколо себе електричне поле, потенціал якого ϕ пропорційний q_1/r. Якщо наблизити віддалену частинку із зарядом q_2 на відстань r, то на неї буде діяти сила, пропорційна q_1q_2/r^2 і напрямлена від q_1, якщо заряди одного знака, або до q_1, якщо заряди різних знаків.

Електричне поле вводиться поняттям «потенціал». На існування поля вказує той факт, що в точці, де перебуває електричний заряд, є деяка особливість. Фундаментальне пояснення взаємодій електричних зарядів полягає в доведенні потреби поняття «поле» для того, щоб узгодити взаємодію зарядів із максимально можливою швидкістю поширення будь-яких збуджень та уникнути суперечності з теорією відносності.

Формула для сили Кулона $F = q_1q_2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$, де $4\pi\varepsilon_0$ – коефіцієнт, що уз-годжує розмірності величин у системі СІ, відповідає тому факту, що швид-кість світла c – максимальна швидкість, з якою може бути переданий будь-який сигнал. Якби сила залежала просто від відстані між зарядженими час-тинками, то зсув однієї з частинок (у розглядуваному випадку заряду q_2) має був би «миттєво» вплинути на стан іншої частинки (q_1). Однак це супере-чить фундаментальному принципу теорії відносності – обмеженій швидко-сті поширення сигналу.

Відповідно до фізичного змісту поняття «поле» на заряджену частинку, що перебуває в певній точці простору, діє сила, яка відповідає напруженості електричного поля в цій точці. Якщо один із зарядів, що створюють поле, переміститься, то й поле поблизу його зміниться, і від нього біжуча *хвиля збурювання* тільки через час r/c досягне другого заряду. Таким чином, електромагнітне поле забезпечує *близькодію*, яка спостерігається в природі.

У класичній фізиці взаємодія заряджених частинок відбувається за схемою:

частинка —> електромагнітне поле —> частинка.

Відповідна квантова схема така:

частинка —> фотон —> частинка,

тобто заряджена частинка, переміщуючись, породжує фотон, який поглинається іншою частинкою, що й зумовлює силу взаємодії частинок.

Цікаво також відзначити, що закон Кулона (який стверджує, що сила взаємодії зарядів обернено пропорційна квадрату відстані між зарядженими частинками) – наслідок того факту, що маса фотона дорівнює нулю. І саме тому, що маса спокою фотона нульова ($m_ф = 0$), його швидкість дорівнює швидкості світла.

Фотон як *електромагнітна хвиля* виявляє в ряді випадків властивості *частинки*. Характеристикою корпускулярних властивостей об'єкта є *імпульс*, а характеристикою хвильових властивостей – *хвильовий вектор*. Вони зв'яза-ні співвідношенням де Бройля: $p = \hbar k$, причому це співвідношення можна читати і праворуч, і ліворуч: $\hbar k = p$. Корпускулярні властивості хвилі вияв-ляються, наприклад, у тому, що хвиля з частотою ω не може мати енергії, меншої ніж $\hbar\omega$ (згідно з класичним уявленням енергія хвилі пропорційна квадрату її амплітуди і може бути як завгодно мала).

Фотон – електрично і магнітно нейтральна частинка. Змінити його енергію або траєкторію електричними і магнітними полями у вакуумі неможливо. Тобто фотон можна або «породити» (випромінюванням нагрітого тіла, люмінесценцію і т.ін.), або «вбити» (під час поглинання). Фотони не взаємодіють між собою. Саме це дає змогу створювати монохроматичні промені будь-якої густини (наприклад, лазерні промені).

Спін фотона – цілий, він дорівнює одиниці, оскільки фотон (на відміну від електрона) за законом енергетичного розподілу належить до *бозонів* (за іменем індійського фізика Бозе). При цьому фотон може перебувати тільки в двох спінових станах: ± 1. Два спінові стани фотона означають праву і ліву колові поляризації хвилі, що мають значення для розуміння магнітооптичних ефектів.

Енергія фотона тим більша, чим більший його імпульс $\boldsymbol{p}$, тобто чим менша довжина електромагнітної хвилі λ, оскільки імпульс $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda = h/\lambda$.

Закон дисперсії для фотона, тобто зв'язок між його енергією й імпульсом, виражається простою формулою: $E = cp = hc/\lambda$.

Цей факт з погляду класичної фізики фундаментально відрізняє фотон

від частинки з масою спокою m (для якої закон дисперсії: $E = p^2/2m$). Однак з *релятивістської* формули для енергії $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$ випливає, що за великих імпульсів (тобто, коли $p >> mc$), як і для будь-якої частинки, що рухається зі швидкістю світла, енергія $E \approx cp$. Тому й фотон *схожий* на частинку, але тільки не на звичайну – «повільну», а на *релятивістську*.

Експериментальні засади електромагнітної теорії незаперечні, тому хвильова теорія світла залишається непохитною. Вона була лише доповнена переконливо обґрунтованою квантовою теорією світла. Таким чином, визнано, що *світло має подвійну (корпускулярно-хвильову) природу.*

Величина $\boldsymbol{k}$, означена в класичній механіці як *хвильовий вектор,* широко використовується і в квантовій механіці. Напрямок хвильового вектора збігається з напрямком вектора імпульсу $\boldsymbol{p}$ фотона, тобто хвильовий вектор напрямлений убік поширення світлової хвилі. Модуль хвильового вектора k називається також *хвильовим числом.*

Де Бройль показав, що хвильові властивості притаманні не лише фотонам, але й будь-яким частинкам речовини. При цьому довжина хвилі λ, що відповідає *частинці* (*власній довжині хвилі*), називається ***хвилею де Бройля*** і визначається формулою $\lambda = h/p = h/m\upsilon$, де m – маса частинки; υ – її швидкість.

Гіпотеза про корпускулярно-хвильовий дуалізм набула універсального характеру і була використана Шредінгером для *основного рівняння квантової механіки* — ***рівняння Шредінгера*** (Нобелівська премія, 1933 р.).

3.4. Електрони

Коли частинка змушена перебувати в обмеженому просторі (як, наприклад, електрон в атомі), то її хвильові властивості описуються трохи інакше. У цьому випадку вводиться поняття *стаціонарного стану* – такого стану, у якому перебуває частинка, якщо квантова система (наприклад, атом) у цілому залишається незмінною із плином часу. Якщо частинка (наприклад, електрон в атомі) перебуває в стаціонарному стані, тобто не втрачає і не одержує енергії, то довжина і форма її хвилі з часом не змінюється. Тому можливі значення повної енергії частинки не є довільними. Отже, електрон, утримуваний, наприклад, в атомі силою його притягання до ядра, може мати значення енергії лише з певного набору.

Навпаки, відповідно до *класичної механіки* електрон, що обертається навколо ядра, може мати будь-яку енергію, і, отже, довільний (зокрема і як завгодно малий) радіус обертання. Але зі зменшенням радіуса обертання зменшується і момент кількості руху, і разом з ним орбітальний магнітний момент. Звідси можна було б вважати, що й орбітальний магнітний момент

може бути довільним, що не відповідає дійсності. Крім того, різні атоми того самого елемента могли б відрізнятися один від одного, а вони нерозрізнені. З цієї і інших причин *класичні закони руху незастосовні* до *опису властивостей елементарних частинок.*

У найпростішій моделі Бора вважається, що електрон змушений рухатися по колу навколо атома. Для електрона всі ділянки такого кола однакові і відомо лише те, що він перебуває на периметрі кола; більш детальна локалізація електрона не визначається. У цьому випадку *хвиля імовірності* перебування електрона має зберігати однакову форму по всьому колу. Для цього, обійшовши все коло, хвиля має безперер-вно переходити в себе, тобто вкладатися на довжині кола *ціле число раз*, як показано на рис. 3.6, *а* і *б*. Саме ці *дозволені стани* при-

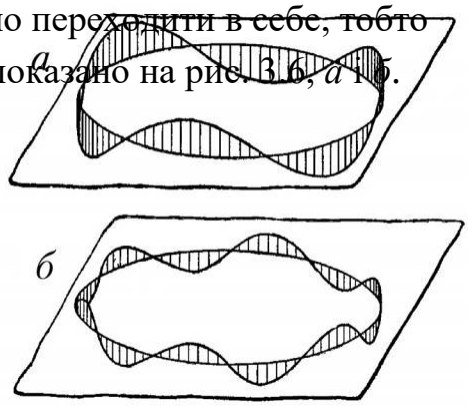


Рис. 3.6. Частинка, *що рухається по колу: а* і *б* – дозволені хвилі

водять до певного набору допустимих значень швидкості електрона, тобто до набору значень його енергії.

Модель Бора (рис. 3.6) є найпростішим припущенням хвильової механіки про розта-шування електронів в атомі. Більш точний ана-ліз показує, що електрон може перебувати не тільки на периметрі кола, але й у всьому просторі атома з деякою імовірністю.

Оскільки електрон має негативний електричний заряд, то він притягується до позитивно зарядженого ядра атома, тому ймовірність того, що електрон у деякий момент часу перебуває поблизу ядра, вища за ймовірність знайти його на значному віддаленні від ядра.

Амплітуду хвилі ймовірності перебування електрона показано на рис. 3.7, *а* – з максимумом поблизу ядра. Для наочності можна вважати, що електрон швидко рухається по цій стаціонарній хвилі, а її амплітуда вказує на відносні проміжки часу, протягом яких він

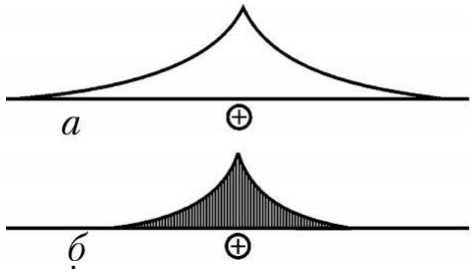


Рис. 3.7. Амплітуда *(а) і хвильова функція (б) – щільність імовірності перебування електрона в атомі водню*

перебуває у тому або іншому місці. *Квадрат амплітуди хвильової функції імовірності* – хвиля щільності ймовірності перебування електрона – показано на рис. 3.6, *б*. Квантова механіка не передбачає визначення траєкторії електрона: є тільки формула для хвильової функції і для хвилі ймовірності та засоби для її використання.

Отже, реальна картина стану електрона в атомі виявляється складні-

шою, ніж просте обертання його по цілком визначеній орбіті навколо ядра, як це показано на рис. 3.6. Замість цього положення електрона в атомі описується за допомогою *хвилі ймовірності*, що концентрується поблизу ядра і не змінюється в часі. Таким чином пояснюється той факт, що електрон в атомі не випромінює енергії у вигляді електромагнітних хвиль – річ у тім, що *хвиля щільності ймовірності* перебування електрона в атомі *стаціонарна, незмінна в часі*.

Наочний формальний опис властивостей частинок у квантовій механіці виконано за допомогою комплексної хвильової функції Ψ. Ця функція – не по-ле, тобто, якщо Ψ-функція відмінна від нуля в якійсь точці, то це не означає, що в цій точці на якусь іншу частинку діє якась сила. Взагалі простої інтерпретації Ψ-функція не має (такої, наприклад, інтерпретації як потенціал електричного поля ϕ, градієнтом якого є напруженість електричного поля). Однак *квадрат модуля* хвильової функції $\Psi^*\Psi = I\Psi I^2$ добре інтерпретується – це *ймовірність* знайти частинку в тій або іншій точці простору, і, що найважливіше, цю *ймовір-ність* можна *експериментально визначити*. Взагалі вигляд Ψ-функції неодно-значний, її достовірність визначається відповідністю $I\Psi I^2$ результатам експери-ментального вимірювання.

Імовірнісний зміст хвильової функції змінює стиль опису «взаємодій» у квантовій механіці порівняно з класичною механікою, відповідно якої означення початкових умов і сил обумовлює точний розрахунок еволюції системи. У квантовій механіці стан системи описується зовсім в інших термінах. Через ***співвідношення невизначеності*** або, що те саме, через хвильові властивості частинок стан системи не можна описати з тим ступенем точності, який можливий у класичній механіці. Закономірності хвильової механіки формулюються у ймовірнісних термінах, і це обумовлено співвідношенням невизначеності (підрозд. 3.6).

3.5. Спін

Крім заряду й маси, частинки мають власний механічний магнітний і магнітний моменти – ***спін***. У перекладі з англійської мови слово *spin* означає обертання (або веретено). Таким чином, частинки – електрон, протон і нейтрон – не можна уявляти просто «нерухомими кульками». Якщо користувати-ся «класичними» уявленнями, то ці частинки були б «вічно обертовими кульками» (рис. 3.8). При цьому швидкість їх обертання змінити неможливо, оскільки те, що спрощено, трактується як «обертання», – це *внутрішня властивість* самих частинок. Електрон або протон не можуть змінити величин ні

свого спіну, ні своєї маси, ні заряду. У цьому виявляється *елементарність* цих частинок (хоча вони можуть брати участь у перетвореннях).

Показані на рис. 3.8 «класичні» уявлення про спін є крайнім спрощенням, наприклад, вони суперечать теорії відносності. Насправді спін – це не наслідок просторового обертання, а деяка властивість елементарної частин-ки, що визначає, зокрема, її поведінку в «колективі» навколишніх частинок. Проекції спінового моменту для одних частинок можуть бути тільки цілими, а для інших – тільки півцілими. Нульовий спін зараховують до цілих спінів.

З «обертанням» частинок має бути пов'язаний механічний момент кількості руху S. Квантова механіка дає точний вираз для механічного моменту: $S = [s(s + 1)]^{1/2}\hbar$, де s – ***спінове число*** *або просто* ***спін.***

Фундаментальні частинки – електрони, протони, нейтрони – мають спін, що дорівнює ½. За простим розрахунком механічного моменту для цих частинок $S \approx 0{,}86\hbar$.

Як було показано Діраком, частинка зі спіном ½, електричним зарядом e, масою m_e має магнітний момент $\mu_B = e\hbar/2m_e$.

Цю величину називають ***магнетоном Бора*** і для електрона він становить $9{,}3 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Значення магнітного моменту електрона взято за одиницю.

Мати магнітний момент означає бути джерелом магнітного поля. Оскільки електрон має електричний заряд e, то він є джерелом електричного поля. У зв'язку з «обертанням» зарядженого електрона (що може умовною мовою класичної фізики вважатися «кільцевим струмом») він є також і джерелом магнітного поля. Це ще одне свідчення єдності електричних і магнітних полів. Закон взаємодії двох мікроскопічних магнітиків той самий, що й для звичайних макроскопічних магнітів, і є формальним аналогом взаємодії електричних зарядів. За умови, що магнітні диполі μ_1 і μ_2 рознесені на відстань (велику порівняно з їх розмірами), сила F_M, що діє між двома магнітиками (магнітними диполями) обернено пропорційна четвертому степеню відстані між ними і прямо пропорційна добуткові магнітних моментів: $F_M \sim \mu_1\mu_2/r^4$.

Для простоти розглянемо взаємодію тільки двох електронів в атомі, причому вважається, що магнітний момент ядра атома значно менший (приблизно у 1000 разів), тому ним можна знехтувати. Для електронів магнітні моменти $\mu_1 = \mu_2 = \mu_B$. У цьому випадку сила магнітної взаємодії $F_M \approx \approx \mu_B^2/r^4$. Знак приблизної рівності означає, що сила F_M залежить не тільки від відстані, але й від взаємної орієнтації магнітних диполів. Відстань між електронами в атомі дорівнює розміру атома a, і тому сила магнітної взаємодії $F_M \approx \mu_B^2/a^4$, у той час, як сила кулонівської взаємодії цих же електронів оцінюється величиною $F_{\text{кул}} = e^2/a^2$.

Якщо врахувати формулу для магнетона Бора $\mu_Б = e\hbar/2m_e$ і формулу для розміру атома $a = \hbar^2/m_e e^2$, то можна переконатися, що магнітні сили дій-сно значно менші від електростатичних: $F_M/F_{кул} \approx (e^2/\hbar)^2 = (1/137)^2 << 1$.

Ця нерівність і є причиною того, що за наближеного опису атома магнітними взаємодіями можна знехтувати. Проте у багатьох явищах, зокрема магнетизму у твердих тілах, магнітні сили відіграють істотну роль.

Фізика твердого тіла вивчає досить складні просторові ґратки, що складаються з мікроскопічних частинок – атомів, іонів або молекул. При цьому сили, що діють між цими частинками, мають здебільшого або електростатичне (іонний зв'язок), або квантове «*обмінне*» (ковалентний зв'язок) походження. Під час утворення твердого тіла, коли атоми зближуються, різнойменні заряди притягуються, а однойменні – відштовхуються. Сила, що діє між атомами, є різницею сил притягання і відштовхування. Вплив, що чинить один атом на рух електронів в іншому атомі, такий, що результуюча сила – це завжди *притягання*.

Діюче на відстані притягання атомів (іонів, молекул) є причиною утворення й існування твердих тіл. Однак притягання домінує доти, доки атоми не наблизяться настільки, що будуть майже стикатися. Тоді починає переважати їх відштовхування – ці сили близькодійні. Нарешті, за деякої відстані сила відштовхування стає рівною силі притягання; тоді з двох атомів або іонів утвориться молекула, а з їх множини – тверде тіло.

Для фізики твердого тіла надто важливо пояснити природу сил відштовхування. Оскільки розміри електрона в сто тисяч разів менші від розмірів атома (і так само малий розмір ядра атома), то з погляду «класичної» механі-ки виявляється, що атом складається здебільшого з «порожнечі» – так мало місця займають у ньому електрони і ядро. Однак у фізиці твердого тіла (і особливо в її важливому розділі – кристалографії) використовується цілком обґрунтоване припущення про те, що атом поводиться як якась «тверда кулька». У фізиці твердого тіла застосовують поняття атомного або іонного радіуса – ці дані для атомів та іонів різних хімічних елементів наводяться у довідкових таблицях. Тобто кристал можна подати як регулярну ґратку пра-вильно упакованих «твердих» кульок (іонів, атомів або молекул).

Висока просторова й часова стабільність структури, утвореної «порожніми» атомами-кульками, у квантовій механіці пояснюється тим, що зі зближенням атомів зменшується можливий простір для зв'язаних у них електронів, тобто *зменшується невизначеність координат*. Відповідно до співвідношення невизначеності Гейзенберга (підрозд. 3.6) це приводить до *збільшення невизначеності імпульсу*, а тим самим і до зростання величини

імпульсу. У підсумку зростає кінетична енергія руху електронів, а з нею – і повна енергія. Таке збільшення енергії зі зближенням частинок призводить до їх *відштовхування*, оскільки електрони сусідніх атомів частіше «зустрічаються». У результаті енергетично вигідним положенням для атомів виявляється їх рознесене на певну відстань положення. Таким чином, сила *відштовхування*, що забезпечує рівновагу в структурі твердого тіла, має *квантову природу*.

Повертаючись до магнітних властивостей твердих тіл, необхідно відзначити, що електронний магнітний момент – незвичний вектор, оскільки він може орієнтуватися в просторі *тільки двома способами*: або по полю, або проти поля. Відповідно і момент кількості руху електрона завжди орієнтується $g = 2s + 1$ способами; якщо спін $s = ½$, цих способів усього два.

Найважливішим наслідком теорії Дірака був висновок про існування ан-тичастинок. Для всіх частинок існують античастинки, тотожні до частинок, крім заряду (він обернений) і магнітного моменту (він теж обернений). Для електрона античастинкою є позитрон. Частинка й античастинка, зіштов-хнувшись, зникають (анігілюють), породжуючи кванти світла. І навпаки, квант світла може створити дві частинки – електрон і позитрон. Для фізики твердо-го тіла ця обставина є значущою, оскільки в деяких експериментах використ-товують опромінення кристалів позитронами і досліджують виниклі при цьому фізичні ефекти.

Електрони, протони і нейтрони називають ***ферміонами*** (за іменем Енріко Фермі). Цей клас охоплює всі частинки з півцілим спіном. Частинки з цілим або нульовим спіном називають ***бозонами***. Така різниця між частинками (цілий або півцілий спін) зумовлює радикальну відмінність у поводженні системи великої кількості ферміонів від системи бозонів. Принципу Паулі (у системі не може бути більше двох електронів з однаковою енергією) підкоряються тільки ферміони. На бозони ця заборона не поширюється. Більш того, бозони «намагаються» колективізуватися – збиратися (сконденсуватися) в одному стані (бозе-конденсації). Ця їхня властивість є основою квантових генераторів світла (лазерів), а також причиною таких явищ, як надтекучість і надпровідність.

3.6. Принцип невизначеності Гейзенберга і принцип Паулі

Принцип невизначеності Гейзенберга і принцип Паулі – чисто квантові, ніякої аналогії у класичній механіці не мають.

Хвильові властивості мікрочастинок унеможливлюють опис їх поводження одночасним заданням точних значень координат і швидкостей. Цей факт математично описується ***співвідношеннями невизначеностей*** Гейзенберга (Нобелівська премія, 1932 р.): $\Delta p_x \Delta x \geq h/2$; $\Delta p_y \Delta y \geq h/2$; $\Delta p_z \Delta z \geq \geq h/2$, де Δp_x, Δp_y і Δp_z – невизначеність компонентів імпульсу частинки по осях x, y і z відповідно, а Δx, Δy і Δz – невизначеність значень координат частинки в той самий момент часу. Таким чином, хвильові властивості мікрочастинок уне-можливлюють опис їх поведінки одночасним заданням точних значень коор-динат і швидкостей.

Цікаво відзначити, що для комбінацій типу $\Delta p_x \Delta y$, $\Delta p_y \Delta x$, $\Delta p_z \Delta y$ і т.д. співвідношення невизначеностей не діє – невизначеності значень *не спряжених* між собою координат і компонентів імпульсу можуть *незалежно* мати будь-які значення. Ця особливість *співвідношення невизначеностей* набуває неабиякого значення для аналізу поведінки електронів у нанорозмірних структурах.

Співвідношення невизначеностей характерне також для енергетичних і часових змінних: $E \cdot \Delta t \geq h/2$, де ΔE – невизначеність енергії системи в розглянутому квантовому стані; Δt – час перебування системи в цьому стані.

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

Перехід до класичної механіки завжди можливий, якщо $h = 0$. Відповідно до принципу Гейзенберга невизначеності і координати (Δx), і імпульсу (Δp) одночасно можуть дорівнювати нулю, отже, частинка може мати визначену траєкторію. На рух макроскопічних тіл принцип невизначеності не поширюється: наприклад, якщо рухається кулька масою 1 г траєкторією, обумовленою з точністю до $\Delta x = 10^{-4}$ см, то невизначеність її швидкості гарантується $\Delta \upsilon = 10^{-23}$ см/с.

За логічного обґрунтування ***співвідношення невизначеності*** можна дійти висновку, що воно ***має хвильове походження***. Дійсно, співвідношення такого типу застосовують у хвильовій оптиці. Плоска хвиля заповнює весь простір. Однак відомо, що електромагнітне поле можна сконцентрувати в обмеженій (і навіть у досить малій) ділянці простору. Тільки для цього доводиться користуватися великою кількістю хвиль: одні з них підсилюють одна одну, інші завдяки інтерференції гасять одна одну.

Можлива «конструкція» із хвиль – хвильовий пакет (див. рис. 3.5, *б*). Хвильовий пакет можна описати інтервалом хвильових чисел Δk, що потрібні для концентрації електромагнітного поля в ділянці простору Δx. При цьому набір хвильових векторів тим більший, чим менші розміри Δx пакета в просторі. Є чисто хвильове співвідношення: $\Delta x \cdot \Delta k \geq 1$, де Δx – розмір хвильового пакета в просторі (невизначеність координати); Δk – невизначеність хвильового вектора в хвильовому пакеті. Порівнюючи цю нерівність зі співвідношенням невизначеності $\Delta x\, \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$, можна отримати співвідношення де Бройля: $p = \hbar k$.

Запропоноване вперше де Бройлем це важливе співвідношення хвильової механіки зв'язує швидкість частинки з довжиною її хвилі. Стверджується, що p – імпульс частинки, обернено пропорційний λ – довжині її хвилі: $k = 2\pi/\lambda$. Імпульс частинки дорівнює добутку маси частинки на її швидкість: $p = mv$. Таким чином, відповідно до наведеного співвідношення, чим швидше рухається частинка, тим коротша довжина її хвилі. Інакше кажучи, хвилі ймовірності електрона, що рухається швидко, й електрона, що рухається повільно, будуть значно розрізнятися – так, як це схематично показано на рис. 3.9.

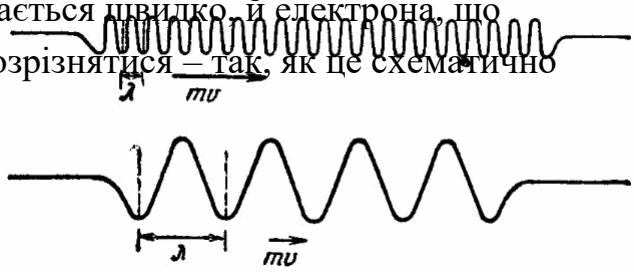


Рис. 3.9. Довжина хвилі (λ) й імпульс (mv) для швидкої і повільної частинок

Ґрунтуючись на встановленому зв'язку ймовірності перебування частинки в певній точці простору з квадратом амплітуди її хвилі в цій точці, а також на зв'язку швидкості частинки з довжиною її хвилі, можна встановити основні закономірності для атомів. Поведінка електронів в атомі описується таким чином: якщо електрон змушений перебувати в малому об'ємі простору, то довжина його хвилі має бути короткою, щоб він «умістився» у відведений йому об'єм (рис. 3.10). Але якщо довжина хвилі мала, то згідно із співвідношенням де Бройля швидкість частинки (електрона) повинна бути великою. Звідси випливає, що має бути великою і кінетична енергія електрона, яка пропорційна квадрату швидкості частинки.

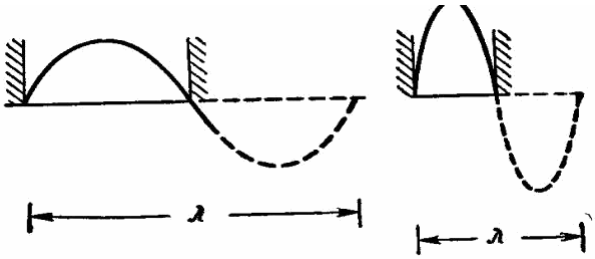


Рис. 3.10. Зменшення доступного для частинки розміру простору залежно від довжини її хвилі

Таким чином, принцип невизначеності означає визнання хвильових

властивостей частинок. Альтернативність понять «хвиля» і « частинка» (або хвиля, або частинка) порушується двоякого: як з боку частинок, що на-були хвильових властивостей, так і з боку хвиль – вони набули корпускуля-рних властивостей.

Хвильові властивості частинок, так само, як і корпускулярні властивості хвиль, були багаторазово підтверджені експериментально. Наприклад, було показано, що електрон в одних випадках поводиться як частинка, а в інших – як хвиля. Наприклад, корпускулярні властивості хвильового руху виявляються в тому, що енергія E хвиль з частотою ω дорівнює цілому числу кван-тів енергії $\hbar\omega$ ($E = n\hbar\omega$, де $n = 1, 2, 3, ...$), а імпульс хвилі p дорівнює $n\hbar k$.

Для фізики твердого тіла, особливо для нанофізики, важливим наслідком принципу невизначеності є те, що рух квантової частинки (електрона, іона, атома), яка локалізована в обмеженому об'ємі простору, не може припинитися навіть за найнижчих температур: зупинення теплового руху атома, іона за температури $T \to 0$ означало б, що його імпульс $p = 0$ (і, як наслідок, $\Delta p = 0$). Це суперечить принципу Гейзенберга, відповідно до якого відбувається повна делокалізація частинки ($\Delta x = \infty$). Отже, навіть поблизу абсолютного нуля температури в кристалах здійснюється неперебо рний квантовий рух, який називають «нульовими коливаннями».

Отже, якби і була досяжною абсолютна температура $T = 0$ К, то і тоді б атоми у твердому тілі здійснювали б «нульові коливання». Тому, зокрема, гелій за нормального тиску навіть у разі найнижчої досяжної температури 10^{-6} К не може кристалізуватися («замерзнути») – він залишається рідиною. Так само не може виникнути спонтанна поляризація в параелектриках типу титанату стронцію або танталату калію. Спонтанна поляризація означала б спонтанний зсув від центра електричної симетрії активних іонів і їх фіксацію у кристалічних ґратках, оскільки цьому заважають квантові «нульові коливання».

Співвідношення невизначеностей – незакономірний наслідок корпускулярно-хвильової моделі мікрочастинок, яка є основою квантової механіки.

Квантова механіка пояснює, чому всі атоми однієї речовини (наприклад, водню) однакові, оскільки всі вони перебувають в *однаковому* (основному) стані. Але цього факту недостатньо для пояснення *періодичного закону Менделєєва*, тобто для обґрунтування як подібності, фізико-хімічних властивостей атомів різних елементів, так і розбіжності. Пояснює ці і багато інших властивостей атомних об'єктів ***принцип Паулі***. Порядковий номер елемента Z відповідає кількості електронів у його атомі. Але те, що різні атоми мають різну кількість електронів, ще недостатньо для розуміння властивостей хімічних елементів.

Ядро атома разом з електронами створює деяке електричне поле, і кожен електрон рухається у ньому. У цьому полі є «дозволені» стани, а серед них – найнижчий. Здавалося б, що в ньому мають перебувати всі електрони. Але в такому разі додавання ще одного електрона мало що змінює, особливо якщо число Z велике. Однак така картина зовсім несхожа на дійсність: досить порівняти властивості аргону Ar і калію K, тобто властивості інертного газу і лужного металу, у яких кількості електронів (атомні номери) відрізняються усього на одиницю. Квантова механіка для пояснення властивостей елементів і багатьох інших закономірностей мікроскопічної фізики має використовувати, крім принципу невизначеності, ще один принцип заборони, сформульований Паулі. Цей принцип забороняє двом (і більше) електронам перебувати в однакових станах. Тобто кожен електрон повинен мати свій стан. Іноді два стани поєднуються в один і відповідно змінюється формулювання принципу Паулі: один стан для двох електронів (однак не всі частинки в природі підкоряються принципу Паулі).

Заборона ця настільки сувора, що її не може подолати природне для всякої фізичної системи прагнення частинки зайняти стан з найбільш низькою енергією. Періодичний закон можна пояснити розміщенням електронів атомів по станах з урахуванням принципу Паулі. Таким чином, квантова механіка виявляється основою не тільки фізики, але й хімії.

3.7. Нуклони, постійна тонкої структури і Всесвіт

Вивчення електричних і магнітних властивостей речовини дає змогу глибше зрозуміти природу взаємодій. Електричні поля атомних ядер великі і визначаються кількістю протонів у ядрі. При цьому ядерний магнетизм на три порядки за величиною менший від електронного магнетизму, і тому у фізиці твердого тіла під час вивчення електронного магнетизму властивості ядер могли б не враховуватися. Метод ядерного магнітного резонансу «на протонах» використовується у фізиці і медицині для діагностики структури речовини.

У фізиці твердого тіла і особливо в нанофізиці іноді доводиться враховувати більш «тонку» будову речовини. Основними «структурними елементами», крім електронів e, є протони p і нейтрони n. Атомний номер хімічного елемента відповідає кількості електронів у нейтральному атомі і ця кількість дорівнює кількості протонів у ядрі (дотримується принцип електричної нейтральності). Однак, визначаючи масу атома, електрони можна не враховувати: електрон приблизно у 1840 разів легший від протона або нейтрона (це число 1840 не вдається одержати з фундаментальних

констант). Як показує експеримент, розмір ядра атома становить 10^{-13} см, що нехтовно мало порівняно з розміром атома (10^{-8} см). Оскільки маса ядер на чотири порядки за величиною перевершує масу електронів, можна з дуже великим наближенням вважати ядро «нескінченно важким» при розгляді електронних процесів, що й використовується у фізиці конденсованих середовищ для обґрунтування зонної теорії електронних спектрів (адіабатична гіпотеза).

Порівняльні параметри електрона, нейтрона і протона наведено в табл. 3.1, у якій заряд частинки наведено в одиницях заряду електрона, а її маса – в одиницях електронної маси, магнітний момент електрона взято за одиницю.

Таблиця 3.1. **Параметри деяких елементарних частинок**

Частка	Заряд	Маса	Спін	Магнітний момент
e	–1	1	½	1
n	0	1840	½	1,9/1838
p	+1	1838	½	2,89/1838

Наведені в таблиці частинки є *ферміонами,* оскільки їх спін дорівнює ½, тобто є півцілим. Магнітний момент нейтрона, незважаючи на те, що немає електричного заряду, майже в два рази більший, ніж електрона. Протон характеризується трохи більшим магнітним моментом порівняно з нейтроном.

Коли протон перебуває «далеко» від ядра (тобто на відстані, більшій за 10^{-12} см), то можна враховувати тільки його електричне (кулонівське) відштовхування від ядра. Тому протон може наблизитися до ядра тільки в тому разі, якщо він має дуже велику енергію.

У нейтронах кулонівського відштовхування не відбувається, а отже, його зіткненню з ядром може не перешкоджати. Зі зближенням з ядром на відстань 10^{-13} см на протони і нейтрони діють вже інші, більш потужні сили, що можуть переборювати взаємне відштовхування протонів. Таким чином, електричні взаємодії в ядрах змінюються іншими – ***ядерними взаємодіями***. Помітно, що на електрони ядерні сили не діють.

Закон Кулона (повільне зниження електричної взаємодії зі зближенням відстані) зобов'язаний нульовій масі фотона. Для ядерних сил (які утримують нуклони – протони і нейтрони в ядрі) характерним є противний випадок: ці сили взаємодії знижуються зі збільшенням відстані набагато швидше від кулонівські. Цю ***короткодію*** зумовлює *ненульова маса частинок*, що забезпечує зв'язок нуклонів у ядрі.

Швидку зміну ядерних взаємодій зі збільшенням відстані зручно апроксимувати «посиленим» кулонівським потенціалом – *потенціалом Юкави*:

$U(r) = (q_1q_2/4\pi\varepsilon_0 r)\exp(-r/r_0)$, де r_0 – радіус дії $U(r)$. Цей радіус пов'язаний простим співвідношенням, маса частинки у якому $r_0 = \hbar/mc$. За *сильної взаємодії* ядерні сили на два порядки перевищують кулонівські сили, але діють тільки на малих відстанях: радіус дії ядерних сил $r_0 \sim 10^{-13}$ см. Ядерні сили забезпечуються частинками, що називаються π-мезонами (тобто «проміжними»). Така назва обумовлена тим, що маса π-мезона $m_{\text{мез}}$ виглядає проміжною між масою електрона m_e і масою протона m_p: $m_{\text{мез}} \sim \sqrt{m_e m_p} \sim 300\, m_e$. Таку ж оцінку маси мезонів можна отримати за формулою $r_0 = \hbar/mc$, якщо припустити, що $r_0 \approx 10^{-13}$ см.

Експериментально виявлено три типи π-мезонів: π^-, π^+ і π^0 – верхній ін-декс відповідає знаку електричного заряду мезона. Таким чином, носій сил зв'язку між нуклонами може бути як нейтральним, так і електрично зарядже-ним. Заряджені мезони (π^- і π^+) можуть випускати і поглинати фотони. Спін усіх π-мезонів дорівнює нулю: на відміну від електронів *мезони є бозе-частинками*.

Як відомо, у фізиці елементарних частинок розглядають сотні різних частинок. Однак усі вони виникають і зазвичай швидко зникають у процесі ядерних реакцій і їх можна не брати до уваги, вивчаючи проблеми фізики конденсованих середовищ.

Таким чином, на відстанях 10^{-13} см і менших діють ядерні сили. Вони зв'язують між собою нуклони (протони і нейтрони). Для ядерних сил нейтрон «заряджений», а електрон – «нейтральний», тобто *електрон не взаємодіє з нуклоном за допомогою ядерних сил*, навіть якщо наблизиться до нього на відстань 10^{-13} см. Але електрон взаємодіє з протоном за допомогою *електромагнітного поля*.

Три фундаментальні параметри (заряд електрона e, швидкість світла c і постійна Планка $\hbar$) утворюють безрозмірну комбінацію: $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$, що відома в квантовій фізиці як «*одна сто тридцять сьома*» (названа також «*постійною тонкою структурою*»). Така назва параметра α з'явилася через те, що під час спектроскопічних досліджень виявилося невелике розщеплення – «тонка структура» у спектрі водню. Енергію іонізації водню можна визначити за співвідношенням $R_\infty = \frac{1}{2}\alpha^2 mc^2$.

У нерелятивістській теорії енергія іонізації не залежить від швидкості світла c. Таким чином, параметр α є релятивістським співвідношенням для основної структури енергетичних рівнів – ураховується відношення швидкості електрона на орбіті до швидкості світла: $v/c \sim \alpha$. Тонка структура ліній водню являє собою релятивістський ефект.

Параметр α – це *безрозмірна фундаментальна константа* зв'язку між електромагнітним полем і елементарним зарядом. Та обставина, що параметр $\alpha << 1$, фізично означає слабкий зв'язок між частинками й електромагнітним полем. Тільки тому і частинки, і електромагнітні хвилі можна вважати деяким «базисом», за допомогою якого квантова механіка описує явища в речовинах. Атом же являє собою «слабкозв'язану» структуру з «повільним» (за релятивістськими поняттями) рухомим електроном. Тому нерелятивістська теорія атома є задовільним наближенням: релятивістські виправлення становлять $(v/c)^2 \sim \alpha^2$.

Якщо вважати, що швидкість світла c і постійна Планка $\hbar$ – основні фізичні параметри, що описують світобудову («*світові константи*»), то постійна тонкої структури α може бути мірою заряду електрона: $e = (\alpha\hbar c)^{1/2} = (\hbar c/137)^{1/2}$.

Магнітна енергія взаємодії електронів в атомі оцінюється як $U_M \approx \mu_Б^2/a^3$, де $\mu_Б$ – магнетон Бора; a – середня відстань між електронами. Енергія електростатичної взаємодії двох електронів у цих же умовах $U_{кул} = e^2/a$. Якщо оцінити відношення двох енергій, можна отримати $U_M/U_{кул} \approx (1/137)^2$.

Отже, магнітна взаємодія електронів набагато поступається електростатичній. Для фізики магнетизму важливо також і те, що постійна тонкої структури передбачає мале значення магнітної сприйнятливості діамагнетиків. Можна показати, що діамагнітна сприйнятливість оцінюється $\alpha^2 = (1/137)^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$, що узгоджується з експериментальними даними.

Цікаво відзначити, що через параметр α можна виразити також і розмір атома водню:

$$a_0 = \hbar^2/ m_e c^2 = r_e/\alpha^2 = (137)^2 r_e,$$

де $r_e = e^2/ m_e c^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-13}$ см – радіус електрона. Розмір атома водню a_0 можна обчислити, якщо дорівняти електростатичну енергію електрона радіуса r_e, що дорівнює e^2/r_e, до енергії спокою електрона $m_e e^2$.

Спираючись на наведені співвідношеня, можна стверджувати, що безрозмірна постійна α має важливе значення. У квантовій фізиці, крім $e^2/\hbar c \approx 1/137$, є й інші значущі безрозмірні параметри, наприклад, відношення маси електрона до маси протона: $m_e/m_p \approx 1/1840$, відношення $e^2/\gamma m_p^2 \approx 4{,}10^{42}$ (γ – гравітаційна постійна) і т.ін.

Можливості застосування квантової механіки до опису властивостей мікроскопічних об'єктів можуть бути оцінені з погляду більш загальної теорії – релятивістської квантової механіки. Виявляється, що висока точність квантової теорії, що використовується для опису властивостей електронів в атомах,

обумовлена саме малістю $\alpha = 1/137$. Інакше не можна було б говорити про дозволені стани в атомі. Зокрема, тільки завдяки малості α електрон може порівняно довго перебувати в збудженому стані, перш ніж перейти з випромінюванням електромагнітної хвилі в більш низький енергетичний стан.

Визначений методами класичної фізики радіус електрона вважають $r_e \sim 10^{-13}$ см з припущення, що електрон є зарядженою сферою, і можна знайти його електростатичну енергію: $U_{\text{ел}} \sim e^2/r_e$. Ця оцінка не є доказовою, оскільки не зрозуміло, чи може закон Кулона діяти на такій відстані. Крім того, оскільки електрон є елементарною частинкою, то не визначено природу сили, що утримує його заряд.

Слід зазначити, що до квантової теорії можна було б додати також поняття *фундаментальної довжини* λ_0 і *фундаментального часового інтервалу* $\tau_0 = \lambda_0/c$. Інакше кажучи, порівняно з класичною механікою, де і простір, і час – безперервні, переглядається сама ***структура простору*** і ***часу***. Наявність фундаментальної довжини λ_0 означає відмову від цієї безперервності на користь дискретності простору-часу. Із сукупності експериментальних даних випливає, що фундаментальна довжина $\lambda_0 \approx 10^{-13}$ см. Відзначимо, що саме ця величина відповідає передбачуваному радіусу електрона. Оскільки розмір атома ($a_0 \sim 10^{-8}$ см) у 10^5 разів більший від розмірів як ядра ($r_{\text{я}} \sim 10^{-13}$ см), так і електрона ($r_{\text{e}} \sim 10^{-13}$ см), то з погляду класичної механіки атом може здаватися «порожнім».

Проте, вивчаючи фізику твердого тіла і нанофізику, досить вважати простір і час безперервними, а також те, що кристал (наночастинка) складається тільки з атомів (або іонів) і «вільних» електронів. Електромагнітні хвилі не належать до цього базису. Як відомо, у разі виникнення у твердому тілі збудженого атома, що «прагне» набути стану з меншою енергією, перехід цей досягається випромінюванням надлишкової енергії у вигляді електромагнітної хвилі (світла). Однак це не означає, що збуджений атом містить світлову хвилю: вона була створена в момент переходу збудженого атома в атом, що перебуває в основному стані. Хвиля, довжина якої $10^{-1} – 10^{-4}$ см, не може «міститися» в атомі, розмір якого становить лише 10^{-8} см.

Усі частинки і поля взаємодій виникли в процесі еволюції Всесвіту, що підкоряється єдиним законам природи.

Умовну схему еволюції Всесвіту показано на рис. 3.11. По осі ординат відкладено час t – від моменту зародження Всесвіту і аж до нашого часу (близько 14 млрд років). Використовують умовний і стиснутий масштаби – спочатку час наводять у частках секунд, потім у секундах і, нарешті, у ро-

ках. Масштаб вибрано таким чином, щоб було зручно пояснювати, що відбувалося на різних етапах еволюції. По осі абсцис від точки «0» відкладається розмір Всесвіту в метрах. Натепер Всесвіт розширився до розміру радіуса $R \approx 10^{26}$ м.

Суцільні криві, що виходять від зародження Всесвіту і проведені дотепер, залежно від розміру Всесвіту, що розширюється, – довільні і відповідають чотирьом відомим у фізиці фундаментальним взаємодіям. Послідовність кривих, що позначають гравітацію *1*, слабку взаємодію *2*, електромагнітну взаємодію *3* і сильну взаємодію *4*, умовно вказує на відносну силу фундаментальних взаємодій.

Самою слабкою взаємодією є ***гравітаційна взаємодія***: її константа оцінюється значенням близько 10^{-39}, що в 10^{33} разів менше від наступної за нею ***слабкої ядерної взаємодії*** з константою взаємодії 10^{-14}. Однак гравітаційна взаємодія діє всюди: її радіус нескінченний ($R_g = \infty$), у той час, як радіус дії слабкої взаємодії (характерної для елементарних частинок) надзвичайно малий: $R_w \sim 10^{-16}$ см.

Наступна за силою ***електромагнітна взаємодія*** з константою взаємодії близько 10^{-2} значно сильніша від гравітаційної і також має нескінченний радіус ($R_{ем} = \infty$). Однак ця взаємодія за силою поступається ***сильній (ядерній) взаємодії,*** де константа взаємодії дорівнює 10, хоча радіус сильної взаємодії досить малий: $R_s \sim 10^{-13}$ см.

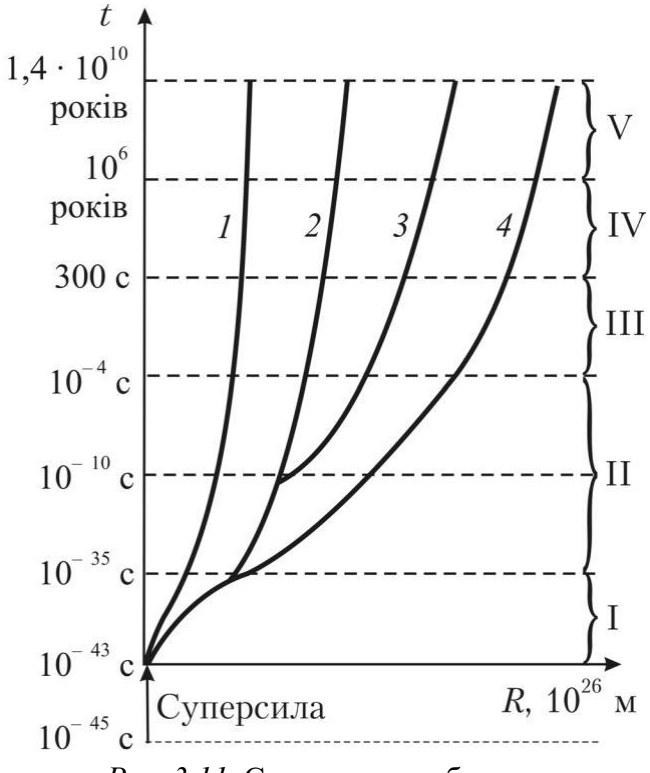


Рис. 3.11. Схематичне зображення еволюції Всесвіту: *1, 2, 3, 4* – основні взаємодії; I – V – періоди еволюції

Саме таким значенням оцінюється розмір як атомного ядра, так і розмір електрона.

Використовуючи показану на рис. 3.11 схему, можна навести основні етапи еволюції Всесвіту відповідно до теорії ***Великого вибуху***. У цій теорії «інфляції» (розширення) виникнення Всесвіту пов'язано з фізичними процесами, що відбуваються у вакуумі, причому теорія поєднує процеси в мікросвіті та мегасвіті. За сучасними уявленнями ***вакуум*** – це складна і всюди існуюча динамічна квантовомеханічна система, яка постійно і повсюдно породжує віртуальні

частинки й античастинки. Досить складні процеси у вакуумі, названі «інфляційними», лежать в основі зародження Всесвіту.

Наш Всесвіт виник приблизно 14 млрд років тому від початку надзвичайно малого об'єму і став дуже швидко розширюватися. Такий період в історії Всесвіту називається періодом ***інфляції***. До початку інфляції існував лише один вид фундаментальної взаємодії між елементарними частинками, що заповнювали Всесвіт. Ця взаємодія названа «***суперсилою***». У момент часу 10^{-43} с від суперсили відокремилася ***гравітація*** (крива *1* на рис. 3.11). Епоха інфляції (період I) продовжувалася дуже малий проміжок часу – від 10^{-43} до 10^{-35} с; але теорія цієї самої ранньої стадії розвитку Всесвіту ще не довершена.

Гравітація існує як окрема фундаментальна сила й у наш час.

Далі, окрім гравітації, виникли три взаємодії: сильна, електромагнітна і слабка, і почався період, який у теорії Великого вибуху отримав строге теоретичне обґрунтування. Таким чином, у процесі еволюції Всесвіту єдина взаємодія (суперсила) розпалася на чотири фундаментальні взаємодії.

Потім у процесі еволюції Всесвіту формувалися матеріальні структури неорганічної природи.

У період ***інфляції*** (10^{-43} – 10^{-35} с) виникла тільки першопричина появи в майбутньому всього речовинного. Під час інфляції температура Всесвіту була близько 10^{30} К, оскільки матерія могла існувати тільки у вигляді випромінювання, елементарних частинок і античастинок. На наступних етапах еволюції частинки й античастинки попарно анігілювали, перетворюючись у випромінювання. Збереглася при цьому тільки певна кількість частинок (яка все-таки велика: близько 10^{80}). Зазначимо, що дослідження елементар-них частинок актуальні: Нобелівську премію 2008 р. з фізики одержали Й. Намбу, М. Кобаясі і Т. Маскава (вчені із США та Японії) за відкриття спонтанного порушення електрично слабкої симетрії і за пояснення причин цього явища. Вони довели наявність у природі трьох сортів кварків, завдяки яким у разі збільшення сил взаємодії між частинками вони стрибком пере-ходять у новий стан – із безмасового в масовий (частинки набувають масу).

У період часу 10^{-35} – 10^{-4} с настає час ***адронів*** (позначено на рис. 3.11 періодом II), а подальше розширення Всесвіту продовжується відповідно до теорії Великого вибуху. Температура Всесвіту при цьому спадає від 10^{28} до 10^{12} К. Наприкінці цього періоду часу кварки об'єдналися в адрони, до яких належать, зокрема, протони і нейтрони. Таким чином, утворилися частинки, з яких складаються ядра атомів. Однак у період адронів об'єднання нейтронів і протонів у ядра атомів відбутися ще не могло, оскільки температура ще була надто високою ($T > 10^{12}$ К).

У період ***лептонів*** (10^{-4} – 300 с, період III) відбувається реакція між протонами і нейтронами, у результаті якої відношення кількості нейтронів, що залишилися, до кількості протонів стало дорівнювати приблизно 0,15. До моменту 300 с температура Всесвіту, що розширювався, спала до 10^9 К, і виникли умови для утворення ядер ізотопу водню (дейтерію) та гелію.

Це було початком періоду ***фотонів***, що тривав приблизно від 300 с до 10^6 років (рис. 3.11, IV), поки нейтрони не були витрачені цілком на утворення ядер гелію (~25%), а протони, що залишилися, проявилися надалі як *ядра* атомів водню (~75%). Приблизно це ж співвідношення між умістом гелію і водню збереглося в середньому у Всесвіті й у наш час.

Після утворення ядер легких елементів речовина ще тривалий час (~ 10^6 років) являла собою плазму. Висока температура не дозволяла існу-вати нейтральним атомам. Лише після зниження температури Всесвіту приблизно до 4000 К електрони стали утримуватися поблизу ядер, утворили *атоми* водню і гелію. Активність взаємодії фотонів з речовиною послабилася і Всесвіт, який раніше був непрозорим, став прозорим. Почався період ***речовини*** (період зірок), що продовжується й тепер.

У періоди адронів, лептонів і фотонів, тобто до періоду ***речовини*** (рис. 3.11, V), матеріальні системи ускладнювалися й урізноманітнювалися через об'єднання елементарних складових у більш складні конструкції. Навколо спочатку досить слабких неоднорідностей стали утворюватися речовини (за рахунок гравітаційних сил) і величезні газові згущення. Згодом вони перетворилися в галактики, що, у свою чергу, розпалися на протозорі. Стискуючись, протозорі нагрівалися до виникнення власного світіння й у такий спосіб ставали зірками.

У підсумку, спочатку суцільне, майже однорідне плазмове середовище Всесвіту перетворилося за рахунок гравітаційної (і меншою мірою – електромагнітної) взаємодії у відособлені зоряні скупчення – галактики. Виникли нові процеси самоорганізації, що призвели спочатку до ядерного перетворення зоряного водню в гелій, а також у більш важкі елементи (аж до заліза), а потім і в ще важчі елементи (аж до урану) – унаслідок вибухів зірок, що перебувають у метастабільному стані («вибухи наднових»). Так з'явився «будівельний матеріал» для виникнення речовини.

3.8. Атоми

«*Якщо в результаті якоїсь світової катастрофи всі нагромаджені наукові знання виявилися б знищеними і до прийдешніх поколінь живих істот перейшла б тільки одна фраза, то яке твердження, складене з найменшої кількості слів, містило б найбільшу інформацію? Я вважаю, що це – атомна гіпотеза (можете називати її не гіпотезою, а фактом, але це нічого не змінює): усі тіла складаються з атомів – маленьких тілець, що перебувають у безперервному русі і притягаються на невеликій відстані, але відштовхуються, якщо одне з них щільніше притиснути до іншого. В одній цій фразі утримується неймовірна кількість інформації про світ, варто лише прикласти до неї небагато уяви і деяке розуміння*»)[1].

Атом можна описувати за допомогою двох взаємодоповняльних моделей: просторової й енергетичної. Просторова модель атома відображає його тривимірну об'ємну структуру і те, як у межах цієї структури розподілені щільності ймовірності перебування електронів атома. Сукупність розподілених поблизу ядра електронів (точніше – ймовірностей їх перебування там) називають електронною хмарою. У найпростішому випадку вона сферична (наприклад, для водню в незбудженому стані), але частіше має складну конфігурацію.

У курсі хімії середньої школи наведено умовні зображення зовнішньої форми електронної хмари для електронів, що перебувають у різних квантових станах. Для атома водню рівняння Шредінгера дозволяє отримати строгий математичний опис геометричних особливостей електронної хмари. Однак його наочне подання неможливе, оскільки розподіл імовірності перебування електрона в хмарі досить складний. Тому для опису атома часто використовують спрощену модель атома – модель Бора (Нобелівська премія, 1922 р.). Ця модель допускає зображення атома у вигляді центрального ядра й електронів, що рухаються довкола нього по визначених орбітах.

Важливо зрозуміти, що *класична фізика* дійсно не може пояснити сам факт існування атомів. Відомо, що атом складається з ядра, що містить деяку кількість протонів і нейтронів, та електронів, що оточують це ядро. Кількість електронів визначає положення атома в таблиці Менделєєва і точно дорівнює кількості протонів у ядрі атома. Розміри ядра атома становить 10^{-15} м, такий же приблизно і розмір електрона. Проте розмір атома в сто тисяч разів більший. Таким чином, об'єм атома майже «порожній» – однак у багатьох розділах фізики твердого тіла добре «працює» модель, відповідно до якої атом вважається твердою кулькою.

---

[1] Р. Фейнман Лекції з фізики.— М.: Світ, 1965 – Вип. 1. 0150. – С. 23.

З експериментів відомо, що радіус атома $a \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м. Далі, для спрощення, розглядається *атом водню*, що складається з одного електрона й одного прото-на. У такому атомі позитивно заряджене ядро утримує негативно заряджений електрон за допомогою сили кулонівського притягання: $F_{кул} = e^2/a$, де e – заряд електрона (дорівнює заряду протона). Для стійкості атома сила притягання має бути зрівноважена силою відштовхування. Такою силою є відцентрова сила: $F_{відц} = m_e u^2/a$, де u – швидкість електрона. Рівність сил дозволяє визначити швидкість електрона на коловій орбіті: $u = (e^2/m_e a)^{1/2}$.

Як заряд електрона e, так і його маса m_e являють собою фундаментальні константи. Підставляючи ці константи в наведену вище формулу, знаходимо швидкість електрона на орбіті: $u = 10^6$ м/с. Релятивістськими ефектами при цих розрахунках можна знехтувати, оскільки $u/c \approx 1/300$ (якби атом був величиною з атомне ядро (10^{-15} м), то швидкість електронів у ньому була б близькою до швидкості світла).

Повна енергія електрона в полі ядра (сума його кінетичної і потенціаль-ної енергій) $E = -e^2/2a$.

Знак «мінус» означає, що за нуль вибирається енергія електрона на нескінченній відстані від ядра (зі зменшенням відстані енергія зменшується). Розрахунок показує, що за час $\tau = 10^{-10}$ с вся енергія електрона виявиться випроміненою. Саме через це *класична фізика не може пояснити існування атома.*

Відповідно до найпростішої моделі електрон в атомі рухається зі швидкістю $u \approx 10^6$ м/с по колу, тобто вектор його швидкості увесь час змінює напрямок. Це дає підставу вважати, що $\Delta u \approx u$, що означає: невизначеність швидкості Δu має порядок величини самої швидкості. Оскільки $\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$ і імпульс $p = mu$, то невизначеність координати електрона $\Delta x \geq \hbar/2m_e u$. Підставивши масу електрона $m_e \approx 10^{-30}$ кг, його швидкість 10^6 м/с і постійну Планка можна знайти $\Delta x \geq 10^{-10}$ м, що майже збігається з розміром атома.

Це означає, що сфера радіуса a і є той об’єм, у якому міститься електрон, але уточнити його положення в цьому об’ємі неможливо.

Слід зазначити, що деякі міркування дають змогу оцінити і радіус електрона: виявляється, що він має приблизно таку саму величину, що і ядро атома: близько 10^{-15} м. Варто зазначити, що обидва параметри виявляються в 10^5 разів меншими, ніж *невизначеність* положення електрона в атомі.

Квантовомеханічний принцип невизначеності також дає змогу оцінити розмір атома. Справді, радіус атома оцінюється невизначеністю положення орбітальних електронів: $a \approx \Delta x \approx \hbar/mu$. Використовуючи цей вираз для орбі-

тальної швидкості електрона: $\upsilon = (e^2/ m_e a)^{1/2}$, отримаємо: $a = a_0 = \hbar^2/ m_e e^2$. Таким чином, радіус атома a_0 можна виразити через фундаментальні параметри – постійну Планка $\hbar$, масу електрона m_e і його заряд e. Такий радіус, що приблизно дорівнює $0{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, називають ***боровським радіусом***; він збігається з радіусом атома водню в основному стані.

У класичній фізиці частинка, що притягується до «кулонівського» центра, якщо вона не випромінює, може рухатися навколо цього центра по різних траєкторіях, розміри і форми яких визначаються інтегралами руху (інтегралами руху називають параметри, які не змінюються у процесі руху; повна енергія – один з них). Радіус колової траєкторії залежить тільки від енергії електрона, а рівняння $E = -e^2/2a$ описує цю залежність. Відповідно до квантової механіки дозволені не всі стани, а тільки з визначеними енергіями; є один стан (основний), перебуваючи у якому, електрон не випромінює зовсім. Крім цього основного стану з боровським радіусом a_0, існує ряд збуджених станів, переходи між якими зумовлюють випромінювання (або поглинання) квантів світла. Коли енергія електрона порівняно велика, відстані між сусідніми рівнями дуже малі (квазінеперервний спектр) і енергетичні переходи стають схожими на безперервне «віддалення» електрона від ядра.

Оскільки електронні хвилі в атомі поширюються в трьох вимірах, графічно зобразити їх можна лише за допомогою перетинів. На рис. 3.12 показано такі перетини для двох дозволених типів хвиль (*а* і *б)* у трьох квантових системах: електрон в атомі водню *1*, частинка в одновимірному обмеженому просторі *2* і квантовий осцилятор *3*.

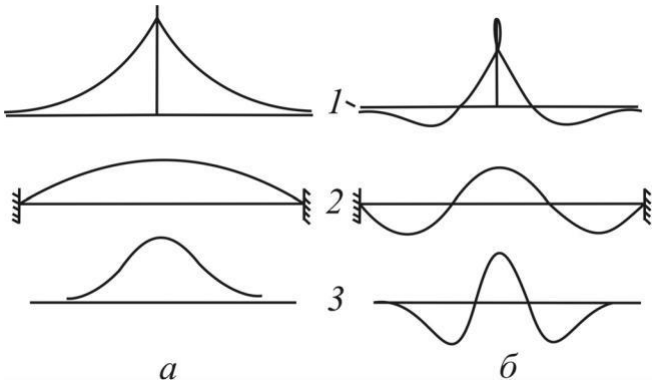


Рис. 3.12. Форми хвиль імовірності для двох станів, дозволених для електрона в атомі *1*, для частинки, що рухається по прямій *2* і для гармонічного осцилятора *3*

Той факт, що всі електронні хвилі в атомі й осциляторі мають «хвіст», що тягнеться на нескінченно велику відстань, показує, що електрон може мати якусь імовірність перебування у всьому просторі, але все-таки найбільш імовірне його розміщення поблизу ядра. При цьому рівні енергії електрона, що відповідають його можливим хвилям в атомі водню (на рис. 3.12, *1* показано лише дві з них), можна розташувати у вигляді ряду, як показано на рис. 3.13, *б*.

На відміну від рівнів енергії квантового осцилятора, що розташовані на однаковій відстані $h\nu$, відстань між рівнями енергії електрона в атомі *змен-*

шується зі зростанням самої енергії. Тому, набуваючи достатньої енергії, електрон може залишити атом, і тоді його енергія буде змінюватися безупинно, як показано на рис. 3.13, *б,* вгору *неперервним енергетичним спектром.* При цьому за нульовий рівень відліку енергії вибирається енергія такого стану, у якому електрон дуже віддалений від ядра.

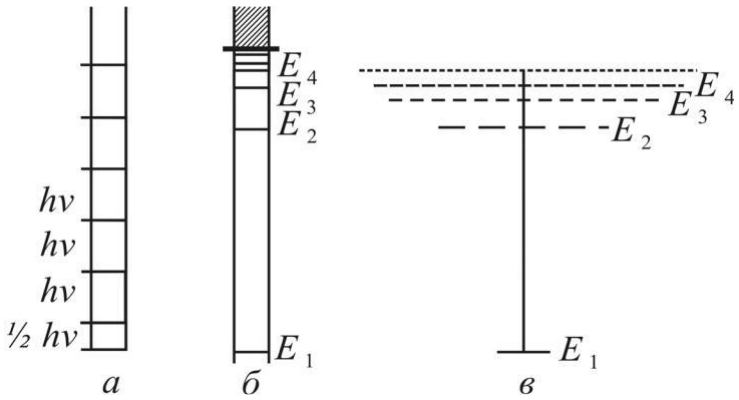


Рис. 3.13. Енергетичний спектр квантового осцилятора й атома водню: *а* – дозволені рівні енергії осцилятора; *б* – дозволені рівні енергії для електрона в атомі водню; *в* – дозволені стани, що відповідають цим рівням (кількість рисок)

Розглянемо *порядок заповнення* електронних оболонок в атомах**.**

У разі взаємного зближення електрони попадають у ділянку дії магнітного поля сусіднього електрона (незалежно від того, чи прикладено магнітне поле ззовні). Тому електрони взаємодіють один з одним так само, як взаємодіяли б два маленьких магніти. Принцип Паулі полягає в тому, що якщо два електрони перебувають у тому самому стаціонарному стані (наприклад, на одній орбіті), їхні спіни не можуть бути орієнтовані в одному напрямку, але обов'язково – у протилежному. Інакше кажучи, два електрони можуть перебувати на просторово об'єднаних орбітах і мати однакову енергію лише за умови, що їх *електростатичне відштовхування компенсоване магнітним притяганням спінових магнітних моментів* і саме ця обставина вимагає протилежних орієнтацій їхніх спінів. Три електрони уже не можна розмістити на об'єднаній орбіті і відповідно вони не можуть мати однакову енергію. Загальний наслідок принципу Паулі: в системі взаємодійних електронів кожний дозволений енергетичний стан реалізується не більше, ніж двома електронами, незалежно від кількості електронів у системі.

Стан електронів в атомах того або іншого елемента визначає його фізичні й хімічні властивості. Наприклад, хімічно нейтральний інертний газ аргон має у своїй оболонці 18 електронів, але додавання в оболонку лише одного електрона (і одного протона в ядро) перетворює аргон в атом хімічно досить активного калію.

Один з дозволених станів електрона в атомі водню відповідає найнижчому можливому значенню енергії електрона. Єдиний електрон атома водню зазвичай і перебуває саме в такому $1s^1$ стані. Однак, додаючи електрону достатню енергію ззовні, можна збудити його і перевести в інший дозволе-

ний стан з більш високим значенням енергії. Але збуджений електрон швидко випромінює надлишок енергії і повертається в попередній стан з найменшою енергією.

В атомі гелію обидва електрони в звичайних умовах також перебувають у дозволеному стані з найнижчою енергією. Оскільки вони мають однакову енергію, їхні спіни відповідно до принципу Паулі протилежні й утворюють завершену $1s^2$ оболонку (рис. 3.14).

Рис. 3.14. Хвильова функція для двох електронів з протилежними спінами в атомі гелію

Атом літію має вже три електрони, і якби вибір стану визначався тільки значенням енергії електронів у цьому стані, третій електрон займав би також стан з мінімальною енергією. Але відповідно до принципу Паулі цього не станеться, оскільки в основному *s*-стані вже є два електрони з протилежним напрямком спінів. Тому третій електрон атома Li вимушено займає один з наступних *p*-станів, що характеризуються вищою енергією порівняно зі *s*-станом (рис. 3.15, *а*).

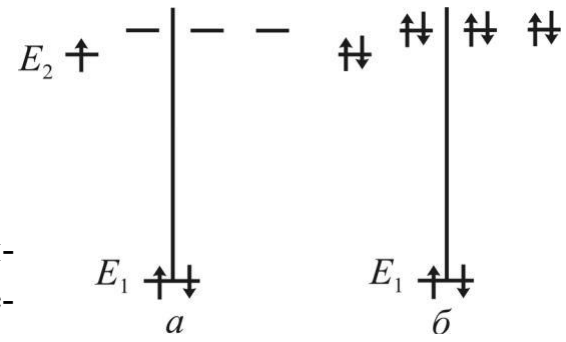


Рис. 3.15. Електрони і їхні спіни в атомах літію і неону: *а* – основні (E_1 і E_2) рівні літію (пунктиром показано наступні, більш високі дозволені стани); *б* – п'ять основних (з нижчою анергією) рівнів в атомі неону, зайнятих електронами

Літій починає новий ряд у періодичній таблиці Менделєєва. Стан, що змушений зайняти його третій електрон, – один з чотирьох можливих станів в 1*s* *і* 2*s*.

Наступний елемент у ряду літію – берилій – має завершену $2s^2$ оболонку.

В елементах від бору до неону заповнюється $2p$ оболонка і таких електронів у *p*-стані – шість. В атомі неону (10-й елемент періодичної системи) електрони займають усі $2s^2$ і $2p^6$ стани, тобто валентна оболонка інертного газу завершена, причому в кожному стані міститься по два електрони з протилежно напрямленими спінами (рис. 3.15, *б)*.

У натрії додатковому електрону доводиться зайняти стан, що належить *3s* оболонці, і тому натрій відкриває наступний, третій ряд періодичної системи елементів. Енергії станів у всіх атомах розташовані так, як показано на рис. 3.15, *б*, і період, що починається з натрію, закінчується 18-м елементом – інертним газом аргоном, електронна структура якого має вигляд: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Наступні два елементи – 19-й калій і 20-й кальцій – продовжують таку ж

послідовність побудови електронної структури, а саме додаються $4s^1$ і $4s^2$ оболонки. Однак, починаючи із 21-го елемента – скандію – така послідовність порушується: електронів такі атоми мають так багато, що вони ефекти-вно екранують заряд ядра від зовнішніх електронів. Побудова 4*p* оболонки призупиняється. Енергія наступних електронів буде нижчою, якщо вони зай-муть 3*d* стани. Саме зі скандію починається побудова 3*d* оболонок, яка закін-чується в атомі 29-го елемента – міді. Таким чином, між кальцієм (20) і цин-ком (30) розташовано *перший перехідний період***.** На *внутрішніх* 3*d оболонках* перехідних металів є *електрони із неспареними спінами* і ця особливість їх електронної структури відіграє винятково важливу роль у фізиці магнітних властивостей твердих тіл.

Спінові стани електронів в атомах на рис. 3.16 зображено у вигляді комірок, розташованих на різних рівнях. Чим вищий рівень, на якому перебуває комірка, тим вища енергія стану.

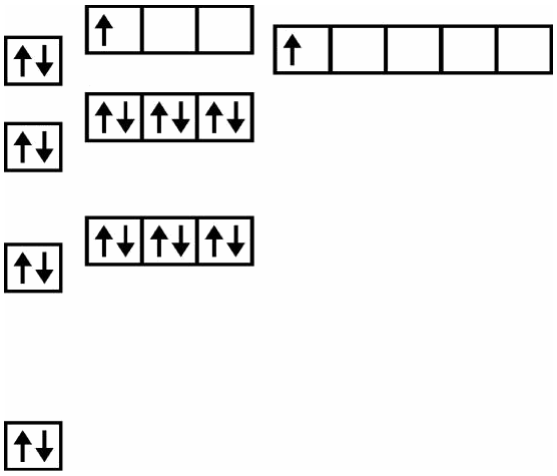


Рис. 3.16. Приклад розташування електронних станів по енергіях, що показує, чому тільки зі скандію починається перехідний період між II і III групами періодичної системи

Показані на рис. 3.16 рівні не мають дійсного масштабу енергій; вони лише показують їх відносне розташування. Однак схемами такого типу не можна точно відобразити реальний порядок заповнення, оскільки зі збільшенням заряду ядра і відповідним збільшенням кількості електронів розташування рівнів змінюється по висоті, а іноді рівні можуть навіть змінити своє відносне розташування.

Після 57-го елемента – лантану – припиняється добудова $6d^1$-оболонки і, починаючи з 58-го елемента – церію, будуються 4*f*-оболонки. Таким чином, між лантаном і 72-м елементом – гафнієм розташовано *другий перехідний період*, де перебуває група дуже значущих для фізики магнетизму рідкісноземельних елементів **–** *лантаноїдів*.

3.9. Енергетичний спектр кристала

Навчальний матеріал про енергетичну модель кристала виходить за межі фізики середньої школи. Тому його подано на елементарному рівні й у тісному зв'язку з поясненими вище уявленнями про енергетичний спектр атома (див. рис. 3.15 і 3.16). Без знання основних особливостей енергетичного спектра кристала неможливо знати принципи функціонування пристроїв мікроелектроніки і наноелектроніки, що ґрунтуються на використанні напівпровідників.

Перед тим як розглядати реальні кристали, бажано звернути увагу на природну закономірність, яка спостерігається під час утворення кристалів. Зовнішні, валентні оболонки атомів завжди *s* і *p* типу. Максимальна кількість валентних електронів становить s^2p^6, тобто разом вісім валентних електронів. Але це та конфігурація валентних оболонок атомів інертних газів, яка відпо-відає абсолютному мінімуму повної енергії системи «ядро – електронні обо-лонки» і тому найбільш стабільна. Оскільки у валентних оболонках немає ві-льних станів, то такі атоми не можуть утворювати ні молекул, ні хімічних сполук, ні, тим більше, твердих тіл. Висновок: однією з основних умов утво-рення хімічних сполук і твердих тіл є *наявність вільних місць у валентних оболонках атомів***.**

Принцип мінімуму повної енергії також «працює», і це призводить до того, що атоми «намагаються» доповнити, добудувати, хоча б і частково, свої валентні оболонки до конфігурації інертного газу. Саме у такому процесі й виникають основні типи валентних зв'язків: металевий, ковалентний, іонний, іонно-ковалентний.

3.9.1. Металевий зв'язок. Метали

Енергетичний спектр кристала безпосередньо зв'язаний з енергетичним спектром тих атомів, що входять у його структуру. Розглянемо конкретні приклади утворення енергетичних зон, а також можливості суміщення і перекриття зон для порівняно простого металу натрію.

Енергетичну діаграму атома натрію, що має 11 орбітальних електронів, які зрівноважують такої ж величини позитивний заряд ядра, показано на рис. 3.17. Перші два електрони натрію займають найнижчий енергетичний рівень 1*s* на *K*-оболонці, третій і четвертий електрони – наступний найбільш низький енергетичний рівень 2*s* (оболонка L_{I}), п'ятий електрон виявиться на найнижчому рівні, що залишився (оболонка L_{II}) і т.д. На третьому рівні, як видно з рис. 3.17, перебувають нібито шість електронів. Насправді це прос-то суміщення трьох енергетичних рівнів, що настільки слабко відрізняються

в атомів з невеликим атомним номером, що їх не вдається зобразити розмежувальними лініями.

З додаванням кожного наступного електрона форма кривої потенціаль-ної енергії $E_{\text{п}}$ (рис. 3.17) змінюється, і одночасно іншим стає розташу-вання всіх енергетичних рівнів, оскільки змінюється сумарний за-ряд системи. Енергетичні рівні по-казано для всіх 11 електронів у ней-тральному атомі натрію. Кожний зовнішній електрон, що наближа-ється до такого атома з малою шви-дкістю, буде відштовхуватися елек-тричним полем зовнішніх електрон-них оболонок за законом зіткнення пружних куль.

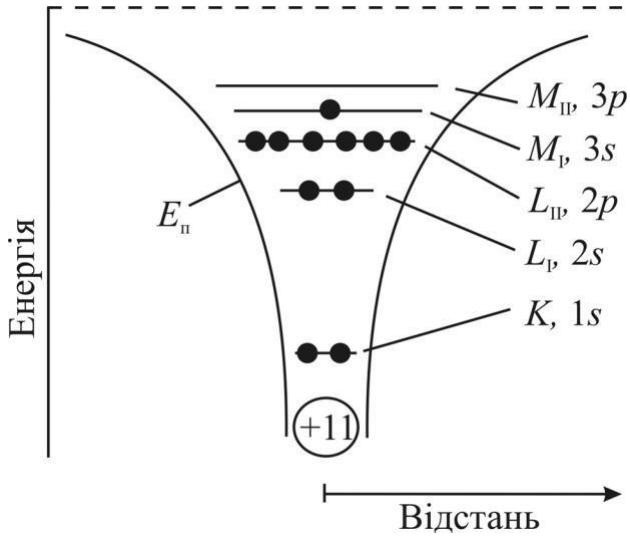


Рис. 3.17. Розміщення електронів в атомі натрію у незбудженому стані. (Валентний електрон перебуває на рівні 3*s*; *K, L, M* – електронні оболонки)

На найвищому рівні M_{I} у незбудженому ізольованому атомі натрію міститься тільки один валентний електрон (стан 3*s*), і саме від нього залежать усі хімічні, електричні й оптичні властивості натрію. Інші 10 електронів розташовані настільки глибоко в енергетичній «потенціальній ямі», що не можуть брати участь у звичайних електричних, хімічних або теплових процесах.

Якщо з окремих атомів утворено *тверде тіло*, енергетичну картину можна отримати в першому наближенні, побудувавши криві потенціальної енергії ланцюжка атомів, розташованих один від одного на відстанях, що дорівнюють сталій кристалічної ґратки (для ланцюжка атомів це відстань між атомами *a*), рис. 3.18.

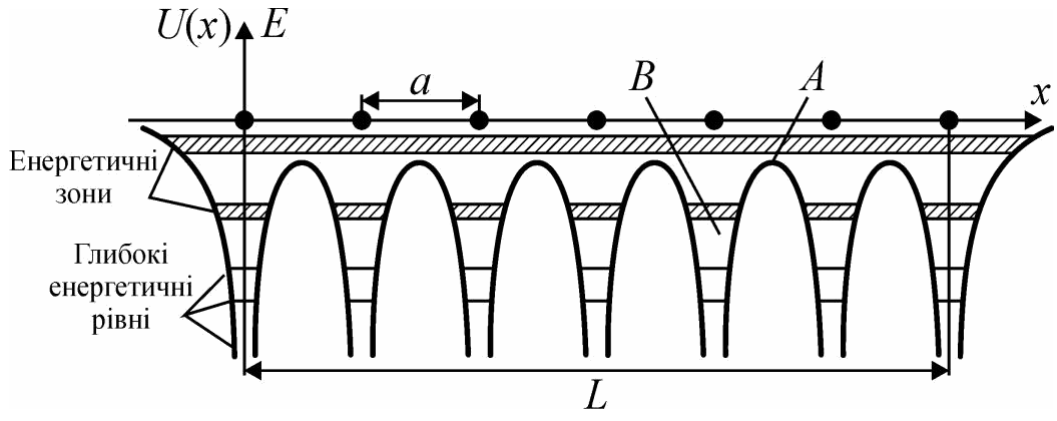


Рис. 3.18. Одновимірна енергетична модель кристала: *a* – міжатомна відстань; *L* – загальний розмір кристала; *A* – потенціальний бар'єр, що обмежує перехід електронів від одного атома до сусіднього; *B* – потенціальна яма

Оскільки атоми в кристалічних ґратках металів розташовані близько один від одного ($\approx 3\cdot10^{-10}$ м), у них з'являється можливість доповнювати свої валентні оболонки за рахунок валентних електронів сусідніх атомів. Однак валентних електронів у атомах I, II, III груп явно не вистачає для побудови найбільш стійкої восьмиелектронної конфігурації і таке взаємне «перетягування на себе» валентних електронів призводить до повної їх колективізації – *кожен електрон рівноймовірно належить кожному атому* і утворюється *електронна плазма металів***.** Саме внаслідок колективізації валентних електронів атоми металу стають *позитивно зарядженими іонами*, «зануреними» у *негативно заряджену електронну плазму*. Найважливішим є те, що іонізація атомів металу і поява «вільних» (у тому розумінні, що вони можуть віль-но рухатися, не виходячи, однак, за межі об'єму металу) електронів не по-требують будь-яких енергетичних витрат, а відбуваються навіть за темпера-тури, наближеної до абсолютного нуля. Зовнішнім проявом такої іонізації атомів металу є те, *що концентрація «вільних» електронів не залежить від температури*.

У наведеному прикладі натрію атомна густина $N = 2{,}5\cdot10^{28}$ м$^{-3}$ така ж і густина валентних електронів. Середня відстань між валентними електронами за такої густини становить $7\cdot10^{-10}$ м, що зумовлює сильну взаємодію між ними і виправдовує уявлення про електронну *плазму* металів**.** Плазмовий стан електронного газу характеризується можливим *поширенням* у ньому *колективних збуджень*.

Зі спрощеної схеми не можливо визначити енергетичний спектр колективізованих електронів і може скластися враження, що всі вони у цілому мають однакову енергію, але це суперечить принципу Паулі. Насправді ж дискретні енергетичні рівні валентних станів *розщеплюються* й утворюють ***енергетичні зони***, що складаються з окремих, але близько розташованих рівнів енергії. У кристалі стільки таких зон, скільки енергетичних валентних рівнів в ізольованому атомі, тобто вісім (див. рис. 3.17). Незважаючи на високу енергетичну щільність рівнів енергії у зонах, ***лише два електрони можуть бути на одному енергетичному рівні***.

Щоб уявити наскільки щільно розташовані енергетичні рівні у зонах, достатньо виконати такий розрахунок: енергетичний розмір заповненої частини валентної зони металів становить у середньому 6 еВ; для зразка металу розміром 1 см^3 у цьому інтервалі розміщено приблизно 10^{22} електронів. Таким чином, різниця енергій сусідніх рівнів становить $6\cdot10^{-22}$ еВ. Якщо порівняти цю енергію з енергією теплового руху за температури 300 К: k_BT = = $2{,}6\cdot10^{-3}$ еВ, то виявиться, що в процесі теплового руху електрони прохо-

дять через величезну кількість енергетичних станів: близько 10^{19}. Тому такий *енергетично щільний спектр металів* вважають ***квазінеперервним*** (майже неперервним). На користь такого уявлення про зонний спектр свідчить і досвід – спектри випромінювання твердих тіл уже не лінійчасті, як у ізольованих атомів, а суцільні.

Як видно з рис. 3.19, *валентна зона* при цьому має N (N – атомна щільність) близько розташованих енергетичних рівнів і може вмістити $2N$ електро-нів відповідно до принципу Паулі. У випадку натрію $N = 2{,}5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, така сама й концентрація валентних електронів у зоні, але вони займають лише ***половину*** рівнів у зоні 3*s*. Крім того, для натрію ширина зон така, що зони 3*s* і 3*p* перекривають одна одну. Внаслідок цього деякі електрони із зони 3*s* у разі збудження можуть переходити і на нижні рівні зони 3*p*.

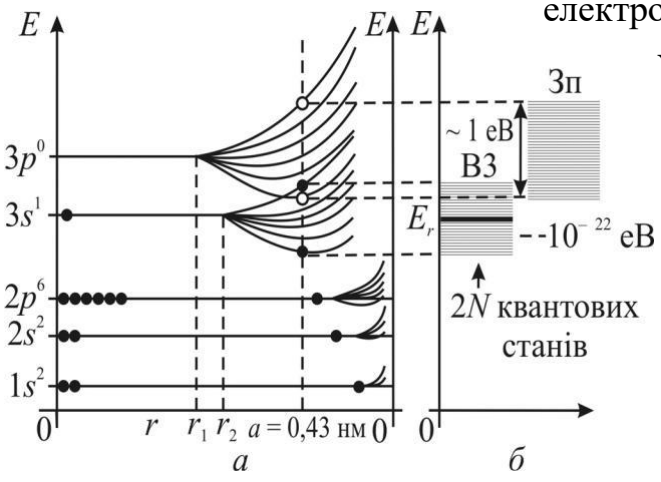


Рис. 3.19. Енергетичні спектри: *а* – окремого атома натрію; *б* – системи N атомів залежно від відстані між ними; ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона

Якщо до металу прикласти електричне поле, то валентні електрони можуть змінювати свою енергію, переходячи з одного близько розташованого рівня на інший. Таким чином, крім безладного теплового руху, ви-никає дрейфовий рух електронів у напрямку проти поля, що й зумовлює ви-никнення електричного струму.

Висновки. 1. Лужний (одновалентний) метал натрій являє собою лише найпростіший, але типовий для металів і інших твердих тіл, випадок *розщеп-лення* електронних рівнів і утворення ***енергетичних зон***.

2. Для металів характерні колективізація валентних електронів і утворення ***електронної плазми***.

3. Атоми металів ***іонізуються*** у процесі утворення твердого тіла ***природним шляхом*** і залишаються такими навіть за температури, близької до абсолютного нуля.

4. ***Енергетичні зони***, що утворилися внаслідок розщеплення валентних *s* і *p* рівнів, ***перекриваються*** (енергетичних щілин (бар'єрів) між ними немає).

5. Валентні зони металів ***наповнені електронами частково***, тому немає ніяких перешкод для їх переходу на вищі енергетичні рівні і дрейфового руху в зовнішньому електричному полі.

6. ***Концентрація вільних електронів металу не залежить від температури*** і визначається лише атомною щільністю металу та його валентністю.

7. У металах першої і другої перехідних груп є електронні оболонки з непарною кількістю електронів і відповідно не компенсованим спіновим магнітним моментом. Зовнішнім проявом цього є те, що такі метали мають властивості парамагнетиків або феромагнетиків.

3.9.3. Ковалентний зв'язок. Напівпровідники

У попередньому розділі було показано, як утворюється зонний енергетичний спектр у твердих тілах із *металевним типом зв'язку*, який характерний для елементів I, II, III груп періодичної системи Менделєєва. *Основними* характерними *ознаками* цього типу зв'язку є повна *колективізація* валентних *електронів* і суцільна, квазінеперервна, *частково заповнена* енергетична валентна *зона*.

Для елементів IV групи – вуглецю, кремнію (силіцій), германію і, за певних обставин, олова – характерним є зовсім інший тип зв'язку **– *ковалентний.***

У найпростішому вигляді ковалентний зв'язок реалізовано для молекули водню: два протони охоплені *замкненою зв'язуючою орбітою*, на якій «обертаються» ***два електрони*** з протилежно напрямленими спіновими магнітними моментами. На відміну від молекули водню *елементи IV групи* мають по чотири валентні електрони і *утворюють* чотири *зв'язуючі орбіти* з найближчими атомами. На відміну від металів валентні *електрони локалізовані на зв'язуючих орбітах* і *не можуть змінювати енергії та просторового положення* у зовнішньому електричному полі.

Валентні оболонки елементів IV групи мають структуру s^2p^2, тобто *для найбільш стійкої* восьмиелектронної *конфігурації* їм *не вистачає* чотирьох *електронів,* і у випадку ковалентного зв'язку вони ***частково взаємно доповнюють свої валентні стани***, наближаючи їх конфігурацію до інертних газів.

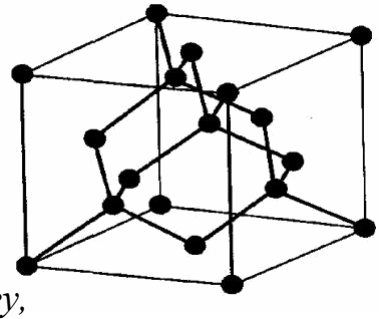


Рис. 3.20. Кристалічна структура типу алмазу (вона ж характерна для кремнію і германію)

Ковалентні орбіти «гостро» напрямлені і *рівномірно орієнтовані* у межах повного тілесного кута. Кут між ними становить близько 109° і саме це зумовлює кристалографічну структуру, характерну для ковалентного зв'язку – *структуру ал-мазу,* зображену на рис. 3.20.

Може скластися враження, що два електро-ни, які утворили зв'язуючу орбіту з найближчим атомом, так і залишаються локалізованими лише на цій орбіті і зовсім не стосуються інших орбіт. Але це не так: електрони

тотожні, нерозрізнені елементарні частинки, а біля кожного атома перетинаються чотири зв'язуючі орбіти і саме тут орбіти «обмінюються» електронами. Таким чином, валентні *електрони на зв'язуючих орбітах* одночасно *належать усім атомам* кристала. У такій *просторово конфігурованій системі* валентних електронів не більше двох електронів з однаковою енергією у межах всього об'єму кристала («працює» принцип Паулі).

Кожна пара валентних електронів має «власний» рівень енергії, а всі разом вони утворюють ***енергетичну валентну зону***. Але для ковалентного зв'язку це енергетична ***зона локалізованих електронів***, а не вільних, як для металів. Тобто *вільних електронів у ідеальному* (без будь-яких дефектів і енергетичних збуджень) *ковалентному напівпровіднику немає*.

Розщеплення валентних рівнів у міру наближення атомів і утворення валентної зони у ковалентних напівпровідниках має ряд особливостей. Спочатку, внаслідок *суперпозиції s і p* електронних станів, утворюється *спільна зона*, яка в разі подальшого зменшення відстані і посилення взаємодії атомів *розщеплюється на дві незалежні зони*. Розподіл електронних станів і валентних електронів між зонами такий, що нижня *валентна зона* в незбудженому стані *повністю наповнена електронами,* а верхня, яка відповідає збудженому стану, *повністю вільна* і називається *зоною провідності.*

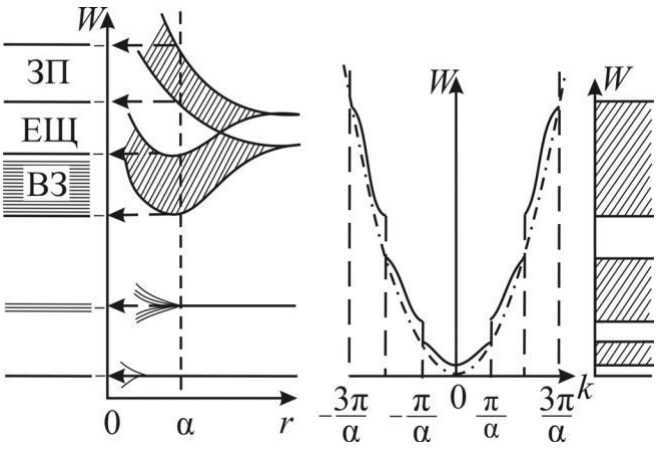


Рис. 3.21. Розщеплення енергетичних рівнів електронів ізольованих атомів у разі зближення атомів й утворення енергетичних зон; ЗП – зона провідності; ЕЩ – енергетична щілина; ВЗ – валентна зона; *a* – постійна кристалічної ґратки; *W* – енергія електронів; *r* – відстань між атомами

Еволюції зонного спектра у випадку зближення атомів показано на рис. 3.21 для алмазу.

Найважливішим результатом еволюції зонного спектра ковалентних напівпровідників є утворення *забороненої зони***.** У цій зоні ідеального кристала немає дозволених електронних станів. З фізичного погляду ***заборонена зона –*** це ***енергетичний бар'єр,*** який *відділяє локалізований стан* електронів *на валентних зв'язках* від *нелокалізованого віль-ного стану* електронів у *зоні провідності.*

Висновки. 1. На відміну від металевого типу зв'язку *ковалентний зв'язок* між атомами «вимагає» ***локалізації*** валентних *електронів* на *зв'язуючих орбітах*.

2. Електронні стани валентної зони формуються як *суперпозиція*, *гібридизація s* і *p* валентних *оболонок атомів.*

3. За певної відстані між атомами (близько трьох–чотирьох анстремів) ***валентна зона розщеплюється на дві зони*** з дозволеними електронними станами, *розділеними зоною*, у межах якої *немає дозволених станів* (якщо немає дефектів структури).

4. *Розподіл* валентних *електронів* між зонами *альтернативний* – «нижня» *повністю наповнена* електронами і за нею зберігається назва «*валентна зона*», «верхня» (у не збудженому стані напівпровідника) – *вільна* від електронів і називається *зоною провідності*.

5. Роздільну зону – *енергетичний бар'єр* між локалізованими станами валентних електронів і енергетичними станами у зоні провідності – названо *забороненою зоною* або *енергетичною щілиною.*

3.9.4. Іонний зв'язок. Діелектрики

У попередніх розділах розглядалися *гомеополярні тверді тіла*, тобто такі, що утворені *атомами одного типу*. Це здебільшого кристали елементів I, II, III, IV груп періодичної системи Менделєєва. За електронними властивостями вони належать до металів і напівпровідників. В електроніці використовують також і *гетерополярні тверді тіла,* тобто такі, що утворені *атомами різного типу*. Слід зазначити, що кількісно гетерополярні тверді тіла (бінарні, потрійні сполуки і т.ін.) набагато перевищують гомеополярні.

Основними типами валентних зв'язків у гетерополярних твердих тілах є ***іонний*** і комбінований, ***іонно-ковалентний***. *Для діелектриків* основний тип зв'язку – *іонний*. Гетерополярні тверді тіла з *іонно-ковалентним* зв'язком здебільшого мають властивості напівпровідників.

Для іонного зв'язку необхідна наявність позитивно і негативно заряджених іонів. Але ж атоми будь-яких елементів електронейтральні, тому слід розглянути, як саме утворюються іони у бінарних сполуках на прикладі NaCl – типового діелектрика з чисто іонним зв'язком.

Натрій – одновалентний метал, а хлор (галоїд) має сім валентних електронів, тобто один електронний стан вільний. Зважаючи на природну закономірність – намагання утворити найбільш стійку восьмиелектронну валентну оболонку – хлор *повністю перебирає* на себе єдиний валентний *електрон натрію,* і обидва вони втрачають елетронейтральність. Але на відміну від ковалентного зв'язку *зв'язуючі орбіти* між іонами натрію і хлору при цьому *не виникають*. Таким чином, *іони* натрію і хлору мають протилежні заряди і ***взаємодіють електростатично***, тобто притягуються. Рівноважна відстань між ними встановлюється за умови компенсації сили притягання силою відштовхування внутрішніх електронних оболонок.

Якщо взяти сукупність іонів у цілому, то переважним є притягання, яке й

утримує їх у межах об'єму твердого тіла. Валентні оболонки іона хлору мають конфігурацію інертного газу, яка найбільш стійка і для звільнення валетних електронів потрібна досить значна енергія – приблизно 5 – 6 еВ. В енергетичному спектрі цій енергії відповідає заборонена зона такої ж величини.

Аналогічна ситуація характерна і для інших сполук елементів I і VII груп (умовне позначення $A^{I}B^{VII}$) та частково для сполук елементів II і VI груп ($A^{II}B^{VI}$).

Звільнення валентних електронів за рахунок теплової енергії (термоіонізації) для діелектриків майже неможливе. Зовнішнім проявом цього є їх дуже високий питомий опір – близько 10^{15} Ом·м. Дрейфовий рух електронів під впливом зовнішнього поля, зважаючи на дуже малу їх кількість, не є визначальним для діелектриків, на відміну від металів та напівпровідників.

Переважний *механізм руху* іонів і електронів у діелектриках – *коливальний рух* іонів і жорстко зв'язаних з ними електронів. Здебільшого *діелектрик електронейтральний*. *Під впливом* зовнішнього електричного *поля* рівнова-жні стани іонів і електронів зміщуються і *електронейтральність* діелектри-ка *порушується – діелектрик поляризується*, тобто *поляризація* наведена, *індукована* зовнішнім *полем* (поляризація – це розділення зарядів). Поляризацію можна зумовити не лише полем, але й іншими зовнішніми факторами: деформацією, зміною температури, освітленням і т.ін.

«Відповідь» діелектрика на зовнішні фактори залежить від природи атомів та їх просторового розташування. Як приклад, можна навести *п'єзоефект*: унаслідок механічної деформації на поверхні деяких діелектриків виникає електричний заряд і відповідне йому електричне поле; у разі прикладання електричного до таких діелектриків вони деформуються. Такі діелектрики належать до класу *п'єзоелектриків*.

Ще одна властивість деяких діелектриків – *спонтанна* без впливу зовнішнього поля *поляризація.* У цьому випадку нерівноважне просторове положення іонів фіксовано внутрішнім полем – іони створюють поле, а поле утримує їх у нерівноважному стані, одночасно запобігаючи їх тепловим коливанням. Це клас *сегнетоелектриків*. За формальними зовнішніми проявами сегнетоелектрики *подібні до феромагнетиків*.

Висновки. 1. Для гетерополярних твердих тіл типу $A^{I}B^{VII}$ та $A^{II}B^{VI}$ характерним є ***іонний зв'язок***.

2. Розподіл валентних електронів між атомами нерівномірний – атоми металу повністю втрачають свої валентні електрони, «передаючи» їх у валентні оболонки атомів шостої або сьомої групи для побудови восьми електронних оболонок.

3. Позитивні й негативні іони у гетерополярних структурах взаємодіють ***електростатично.*** Альтернативою силам притягання є електростатичне відштовхування внутрішніх електронних оболонок атомів.

4. Енергія, яку отримують валентні електрони від теплових коливань атомів, недостатня для термоіонізації валентних оболонок атомів у випадку іонного зв'язку. В усьому діапазоні температур існування діелектрика як твердого тіла валентні ***електрони залишаються локалізованими***.

5. Для електроніки діелектрики цікаві не здатністю проводити постійний струм, а зовсім іншими властивостями, передусім поляризаційними ефектами.

6. Поляризований стан діелектрика зумовлено дуже малою кількістю вільних електронів, які неодмінно нейтралізували б нерівноважний заряд.

3.9.5. Варіанти енергетичних спектрів

Залежно від розташування енергетичних зон, як показано на рис. 3.22, усі тверді тіла за електронними властивостями розподіляються на ***діелектрики*** – із забороненою зоною 3 – 6 еВ, ***напівпровідники***, із забороненою зоною 0,1 – 3 еВ, напівметали із забороненою зоною 0,1 – еВ і на ***метали***, у яких зона провідності перекривається валентною зоною, а забороненої зони взагалі немає.

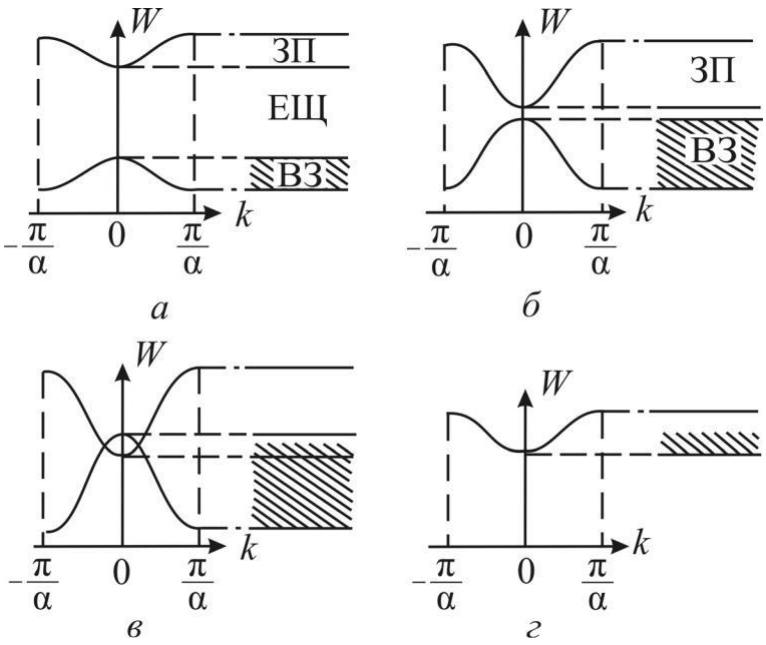


Рис. 3.22. Порівняння енергетичних зон діелектрика (*а*), напівпровідника (*б*), напівметалу (*в*) й металу (*г*): ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона; ЕЩ – енергетична щілина

Класифікація твердих тіл відповідно до забороненої зони значною мірою умовна. Наприклад, алмаз має заборонену зону 5,2 еВ, але за всіма властивостями вільних електронів – це типовий напівпровідник. Водночас деякі діелектрики мають заборонену зону близько 3 еВ, але не мають властивостей напівпровідників.

3.10. Особливості напівпровідників

3.10.1. Електронні хвилі у періодичній структурі

У кристалічних напівпровідниках атомна просторова структура має *далекий порядок*, тобто положення окремих атомів або групи атомів *періодично повторюється* у межах об'єму кристала. Відповідно і *потенціальне поле* періодично *відтворює своє значення на відстані, кратній періоду структури.* Компактний запис цього положення має такий вигляд: $U(r) = U(r + na)$, де a – період структури; n – ціле число. Для найпростішого випадку – ланцюжка однакових атомів – період $\boldsymbol{a}$ збігається з відстанню між атомами.

Хвильові функції вільних електронів «відчувають на собі» періодичність потенціального поля – вони стають плоскими хвилями, амплітуда яких модульована з періодом потенціалу (хвилі Блоха). Можливі *мінімальна довжина* електронної *хвилі* – $2a$, а *максимальна* – $2L$, де L – лінійна довжина ланцюжка атомів. Таким чином, довжина електронних хвиль становить $2a \le \lambda \le 2L$. Найважливішим фактом є те, що *довжина* електронних *хвиль* у кристалі *дискретна*, тобто може змінюватися лише кратно $2a$. Дискретність хвиль означає, що і *хвильовий вектор* $k = 2\pi / \lambda$, і *імпульс* $p = h / \lambda$ також дискретні. Основний *діапазон* значень *хвильового вектора у* періодичній структурі: $-\pi /a \le k \le +\pi /a$. Знаками «–» та «+» ураховують можливість існування двох однакових хвиль, що руха-ються зустрічно.

Якщо розширювати основний діапазон додаванням зліва і справа відрізків π /a, нових значень k не отримаємо, оскільки їх уже враховано в основному діапазоні. Через це основний діапазон значень хвильового вектора $\pi/a \le k \le +\pi /a$ названо *зведеною зоною хвильових векторів*.

У тривимірному просторі зведена зона займає певний об'єм, але, на відміну реального фізичного простору, простір хвильових векторів та імпульсів *має розмірність оберненої довжини*. Такий простір називають *оберненою граткою*. Геометрична конфігурація зведеної зони і всієї оберненої гратки однозначно визначається структурою *прямої гратки*, у якій визначено просторове положення атомів напівпровідника. Таким чином, геометричні *властивості хвильових векторів і імпульсів визначають конфігурацію оберненої гратки.*

Кількість значень хвильового вектора у межах зведеної зони визначається кількістю атомів і їх валентністю, тобто кожний валентний стан кожного атома вносить одне дозволене значення хвильового вектора. Для напівпровідників IV групи це буде $4N$, що дорівнює $\approx 10^{22}$ см$^{-3}$.

Енергія електронів у дозволених зонах – функція їх хвильових векторів та

імпульсів. Якщо врахувати дискретність хвильових векторів і імпульсів, величезну кількість дозволених станів можна стверджувати, що *енергія електро-нів – однозначна, квазінеперервна функція хвильових векторів і імпульсів.*

Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями в дозволених зонах зазвичай описують у просторі імпульсів – в оберненій ґратці. Закон дисперсії $E(\boldsymbol{p})$ для вільних електронів у дозволених енергетичних зонах кристала відрізняється від закону залежності $E(\boldsymbol{p})$ для електронів, що рухаються у вакуумі. Для ***вільних*** електронів у вакуумі функція $E(\boldsymbol{p})$ є простою параболічною функцією модуля імпульсу: $E(p) = p^2/2m$, де m – маса електрона. *Умови вакууму* – це *коли немає силових полів*, які можуть прискорювати або гальмувати електрони. Таким умовам відповідає незалежне від координат потенціальне поле $U(r) = \text{const}$.

3.10.2. Наближення ефективної маси

На відміну від вакууму ***потенціальне поле*** кристалічних твердих тіл ***градієнтне***, тобто залежне від координат $U(r)$, і *на електрони діють силові поля* у міжатомному просторі.

Силові поля міжатомного простору за певних умов можуть як прискорювати електрони, так і гальмувати їх. Проявом цього ефекту є те, що прискорення електронів у зовнішньому електричному полі буває або більшим, або меншим від прискорення, яке б мав електрон, рухаючись у вакуумі. Відповідно до другого закону Ньютона у вакуумі прискорення в електричному полі $\boldsymbol{a}_{\text{вак}} = -e\boldsymbol{E}/m$, де $\boldsymbol{a}$ – прискорення; $\boldsymbol{E}$ – напруженість електричного поля. У кристалі: $\boldsymbol{a}_{\text{кр}} = (\boldsymbol{F}_{\text{вн}} - e\boldsymbol{E})/m$. Оскільки внутрішнє поле $\boldsymbol{F}_{\text{вн}}$ визначається природою атомів і структурою напівпровідника, а $\boldsymbol{E}$ – зовнішній параметр, різницю прискорень можна пояснити впливом $\boldsymbol{F}_{\text{вн}}$ на інертні властивості електронів у кристалах.

Інертні властивості електрона характеризуються значенням його маси, але визначення $\boldsymbol{F}_{\text{вн}}$ – досить складне завдання, тому *різницю прискорень* як наслідок впливу внутрішнього поля наближено *компенсують заміною дійсної маси m* на ***ефективну масу*** $\boldsymbol{m}^*$ (*ефективна маса* – це інертна маса електрона, який рухається у потенціальному полі кристала). Така заміна маси не потребує точного визначення $U(\boldsymbol{r})$ і $\boldsymbol{F}_{\text{вн}}$, більше того $U(\boldsymbol{r}) \approx \text{const}$ і відповідно $\boldsymbol{F}_{\text{вн}} \approx 0$.

Звичайно ж, це дуже спрощене пояснення заміни дійсної маси електронів ефективною. Властивості ефективної маси дуже незвичні – вона може бути від'ємною, залежати від напрямку руху в кристалі, бути як меншою, так і більшою від дійсної маси електрона. Незважаючи на це, *ефективна маса повинна* мати фундаментальну властивість маси – ***залишатися не-***

змінною у процесі руху. Це *визначальний критерій* допустимості використання наближення ефективної маси. Більш глибокий аналіз заміни дійсної маси ефективною виходить за межі цього посібника.

3.10.3. Динамічні властивості електронів

У наближенні ефективної маси рівняння руху електронів у кристалі за формальними ознаками збігається з другим законом Ньютона $\boldsymbol{a}_{\text{кр}} = -e\boldsymbol{E}/m^*$ (знак «–» означає, що електрони рухаються проти поля), і це дозволяє стверджувати, що у кристалі за певних умов *електрони мають динамічні властивості електронів у вакуумі, але з іншою інертною масою*.

Визначивши прискорення, можна розрахувати дрейфову швидкість $\upsilon_{\text{д}}$ електронів, але для цього *необхідно знати час, протягом якого поле прискорює електрони*. Потреба визначати час дії поля може здатися дивною вимогою, адже зовнішнє поле може діяти протягом будь–якого часу, без обмежень. Внутрішні ***динамічні процеси*** у напівпровідниках *супроводжуються не лише прискоренням* і збільшенням кінетичної енергії електронів, *але і втратами, розсіюванням* отриманої від зовнішнього поля енергії. У процесі розсіювання *енергія електронів,* отримана від зовнішнього поля, *передається коливанням атомів*, що супроводжується виділенням теплової енергії (джоулевого тепла) і підвищенням температури провідника за наявності електричного струму. Якби не було розсіювання електронів, то їх дрейфова швидкість і кінетична енергія зростали б необмежено, що у кінцевому підсумку призвело б до руйнування провідника. Детальний аналіз механізму розсіювання виходить за межі цього посібника.

Час, протягом якого поле прискорює електрони, називається *часом вільного руху* і позначається грецькою літерою τ. По закінченні часу τ електрони *повністю втрачають набуту енергію* і починається новий період прискорення. Щоб визначити середню дрейфову швидкість, треба помножити прискорення на час τ: $\boldsymbol{\upsilon}_{\text{д}} = -(e\tau/m^*)\boldsymbol{E} = -\mu\boldsymbol{E}$. Із наведеного розрахунку видно, що *дрейфова швидкість прямо пропорційна напруженості електричного поля*. Коефіцієнт пропорційності позначають літерою μ і *називають* ***мобільністю*** *або рухливістю.*

За фізичним змістом *мобільність – це дрейфова швидкість в електричному полі* 1 В/см. Наприклад, мобільність електронів у кремнії μ_n = = 1450 см^2/В·с, тобто дрейфова швидкість електронів $\upsilon_{\text{дn}}$ = 1450 см/с в елек-тричному полі 1 В/см.

Електричний струм – напрямлений рух заряджених частинок під дією електричного поля. *Густина дрейфового потоку* електронів – це добуток

концентрації електронів n на $\upsilon_{\text{д.п}}$, який визначає кількість електронів, що перетинають одиницю площі за одиницю часу. Кожен електрон «несе в со-бі» негативний заряд e. Густина струму $\boldsymbol{j} = en\upsilon_{\text{д. п}} = en\mu\boldsymbol{E}$ прямо пропорційна напруженості електричного поля – це закон Ома. Коефіцієнт пропорційнос-ті $\sigma = en\mu$ називається питомою провідністю. За фізичним змістом ***питома провідність*** **σ** – це *густина струму в електричному полі* 1 В/м або 1 В/см.

Класифікація твердих тіл за величиною їх електропровідності визначає напівпровідники як речовини**,** *питомий опір* яких має *проміжне значення* між діелектриками і металами, а також, і це найважливіше, *питомий опір зменшується зі збільшенням температури*.

Висновки. 1. Кристалічна структура твердих тіл характеризується періодично впорядкованим розташуванням атомів або груп атомів.

2. Потенціальне поле кристала періодичне і відтворюється на відстані, кратній періоду структури: $U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + n\boldsymbol{a})$.

3. Довжина електронних хвиль у періодичній структурі дискретна і становить $2a \le \lambda \le 2L$ для ланцюжка атомів довжиною L.

4. Дискретність хвиль означає, що і хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$, і імпульс $p = h/\lambda$ також дискретні. Основний діапазон значень хвильового вектора – зведена зона значень k у періодичній структурі: $-\pi/a \le k \le +\pi/a$.

5. Простір хвильових векторів та імпульсів має розмірність оберненої довжини і називається оберненою ґраткою.

6. Геометричні властивості хвильових векторів та імпульсів визначають конфігурацією оберненої ґратки.

7. Енергія електронів у кристалі – однозначна періодична квазінеперервна функція хвильових векторів та імпульсів.

8. Силові поля міжатомного простору можуть незалежно від наявності зовнішнього електричного поля як прискорювати електрони, так і гальмувати їх, тобто змінювати їх інертні властивості.

9. Наслідки впливу внутрішнього поля на інертні властивості електронів у кристалі наближено компенсують заміною дійсної маси електрона ефективною масою.

10. Час, протягом якого зовнішнє поле прискорює електрони, обмежений процесами розсіювання їх енергії і називається часом вільного руху.

11. Дрейфова швидкість прямо пропорційна напруженості зовнішнього електричного поля. Коефіцієнт пропорційності називається мобільністю або рухливістю електронів.

12. За фізичним змістом мобільність (рухливість) – середня дрейфова швидкість у полі одиничної напруженості.

13. Відповідно до закону Ома густина струму прямо пропорційна напруженості електричного поля. Коефіцієнт пропорційності називається питомою провідністю.

14. За фізичним змістом питома провідність – це густина струму в елек-тричному полі одиничної напруженості.

15. Напівпровідники – це речовини, *питомий опір* яких *зменшується з підвищенням температури*.

3.10.4. Власні напівпровідники

Власними називають напівпровідники, у яких немає електрично активних домішок і *концентрація* вільних *носіїв заряду* визначається тільки *температурою* і властивою певному напівпровіднику величиною енергії зв'язку валентних електронів, тобто *шириною забороненої зони* (*енергетичною густиною*) E_g.

Енергія хаотичного теплового руху, що прагне розірвати електронні зв'язки між атомами, дорівнює $k_Б T$, де $k_Б = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К $= 8{,}6 \cdot 10^{-5}$ еВ/К – постійна Больцмана. За кімнатної температури T = 300 К енергія теплового руху $k_Б T \approx 0{,}026$ еВ.

Однак величина $k_Б T$ характеризує лише ***середню*** теплову коливальну енергію атомів. Через випадковий, хаотичний тепловий рух у кристалі у кожен момент часу знайдуться атоми, енергія яких набагато більша від середнього значення, зокрема й ті, енергія яких більша від E_g. Таких атомів небагато, але вони існують, і частина електронних зв'язків між атомами виявиться розірваною – відбудеться *термоіонізація* валентних зв'язків.

Імовірність такої події в статистичній фізиці визначають експонентною залежністю $\exp(-E_g/2k_Б T)$, де $E_g/2$ – енергія термоіонізації (розриву) валентних зв'язків.

Легко переконатися, що ця імовірність за температури 300 К дорівнює $3 \cdot 10^{-2}$ для кристала InSb (E_g = 0,18 еВ), $6{,}5.10^{-10}$ для кристала Si (E_g = 1,1 еВ) та $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ для кристала GaAs (E_g = 1,4 еВ). Тобто збільшення E_g приблизно у ві-сім разів у разі переходу від антимоніду індію до арсеніду галію спричиняє зменшення імовірності термоіонізації (розриву) валентних зв'язків у $20 \cdot 10^9$ ра-зів. Різка зміна ймовірності термоіонізації валентних зв'язків буде спостерігати-ся у напівпровіднику і в разі зміни його температури. Наприклад, охолодження Si всього лише до температури «сухого льоду» (твердий CO_2) 216 К (–57 ^oC) призводить до зменшення імовірності термоіонізації у 4 000 разів.

Розрив валентних зв'язків буде спостерігатися у напівпровіднику і в разі поглинання світла, якщо енергія фотонів $h\nu \geq E_g$ *(фотоіонізація* валентних зв'язків*)*.

Зонну діаграму (рис. 3.23 *а, б*) і плоску модель (рис. 3.23 *в*) кристалічної ґратки власного напівпровідника (кремнію) показано на рис. 3.23, де E_C – нижній енергетичний рівень зони провідності – *мінімум енергії* або *дно зони провідності*; E_V – верхній енергетичний рівень валентної зони – *максимум енергії* або *стеля валентної зони*; $E_g = E_C - E_V$ – ***ширина забороненої зони***. На зонних діаграмах стрілками показано електронні переходи між зонами в разі розриву валентних зв'язків.

Порушення валентних зв'язків має два основні наслідки: перший – *звільнені електрони* потрапляють у зону провідності і *отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення* під дією зовнішнього поля, тобто *створювати електричний струм*; другий – у валентній зоні звільняється певна частина енергетичних станів і валентні електрони також отримують можливість змінювати свою енергію і просторове положення та *створювати електричний струм.*

Другий наслідок – звільнення енергетичних станів у валентній зоні – необхідно розглянути більш детально. Із ковалентної зв'язуючої орбіти *один електрон видалений, один залишився*. Це неповний зв'язок, який має дозволений, але не зайнятий електроном стан – ***дірку*** в енергетичному спектрі. Без зовнішнього електричного поля дірки, як і електрони, хаотично рухаються у межах кристала. Відбувається це внаслідок того, що електрон сусіднього ковалентного зв'язку за рахунок енергії теплових коливань атомів може заповнити незавершений ковалентний зв'язок, у результаті чого дірка з положення *1* перейде в положення *2* (рис. 3.23, *в*). З тих же причин вона може поширюватися і далі. Таким чином, *дірка* рухається фактично за рахунок *переміщення електронів по ковалентних зв'язках*.

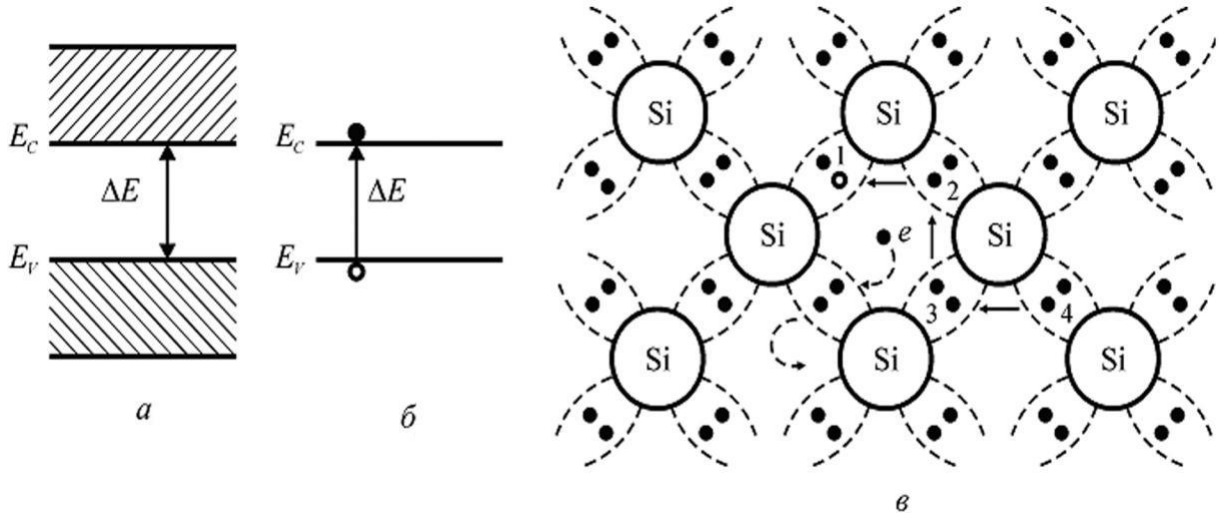


Рис. 3.23. Зонна діаграма (*а, б*) і плоска модель (*в*) кристалічної ґратки власного напівпровідника (кремнію)

Якщо на ковалентній орбіті *немає негативного заряду електрона, порушує нейтральність* міжатомного простору навколо такої орбіти – він стає *по-зитивно зарядженим.* Не важливо, рух якої частинки відстежувати, – *елек-трона* як матеріального носія негативного заряду *в частково заповненій ва-лентній зоні, чи дірки як позитивно зарядженого носія заряду*. На користь такого підходу можна навести ще й такий аргумент: електричне поле створює *потік електронів, напрямлений проти поля*, але ж електрони зали-шають після себе *дірки, які рухаються по полю*, тобто так, як мають рухатися *позитивні заряди.* У будь-якому випадку *дірка – це порожнє місце* і, які б властивості їм не надавати, вона не може бути матеріальним носієм позитив-ного заряду. Зауважимо, що матеріальний носій позитивного заряду існує – це позитрон і, щоб не було плутанини, *дірку називають* ***квазічастинкою із позитивним зарядом****, яка може існувати лише у частково заповненій вален-тній зоні.*

Отже, у результаті розриву ковалентних зв'язків утворюються *пари вільних носіїв заряду* – електрони у зоні провідності і дірки у валентній зоні, які й зумовлюють *провідність* власного напівпровідника. Концентрацію *власних носіїв заряду* позначають так: $n_i = n = p$ (індекс i походить від англійського *intrinsic* – власний). Власну концентрацію для деяких напівпровідників за температури 300 К наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. **Властивості деяких власних напівпровідників за температури 300 К**

Напівпровідник	Ge	Si	GaAs
E_g, еВ	0,66	1,12	1,42
n_i, см$^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{13}$	$1{,}45\cdot10^{10}$	$1{,}8\cdot10^{6}$
$\rho_i = 1/\sigma_i$, Ом·см	47	$2{,}3\cdot10^{5}$	10^{8}

Концентрація власних носіїв заряду пропорційна ймовірності термоіонізації валентних зв'язків: $n_i \sim \exp(-E_g/2k_БT)$. Аналіз температурної залежності цієї експонентної функції показує, що вона монотонно змінюється зі зміною температури; відповідно змінюється і n_i за «сильним» експонентним законом в усьому діапазоні температур (рис. 3.26, пунктирна лінія).

Питома провідність власних напівпровідників є сумою електронної і діркової компонент провідності: $\sigma_i = en_i(\mu_n + \mu_p)$, де μ_n і μ_p – мобільності електронів і дірок відповідно. Зазвичай $\mu_n > \mu_p$ за рахунок того, що дірки «важчі», ніж електрони. Питомий опір $\rho_i = 1/\sigma_i$ для деяких напівпровідників за температури 300 К наведено в табл. 3.2. З наведених у цій таблиці даних видно, як радикально впливає E_g на власну концентрацію і власний питомий опір.

3.10.5. Генерація і рекомбінація

Коли мова йде про утворення власних носіїв заряду, використовують терміни ***термогенерація, фотогенерація*** та ін. У зв'язку з цим необхідно зазначити, що термогенерація – неперервний у часі процес, і постає питання: чому концентрація власних носіїв заряду має фіксоване значення за певної температури. Відповідь на це питання отримаємо, якщо розглянемо споріднений з генерацією, але протилежний за наслідками, процес – ***рекомбінацію***. За фізичним змістом рекомбінація – відновлення валентних зв'язків за рахунок електронів зони провідності. Для *відновлення* валентного *зв'язку* необхідно виконати щонайменше *три умови*: електрон має просторово «*зустрітися*» *з діркою, втратити енергію* $\geq E_g$, а *спінові стани* вільного електрона та електрона на неповному валентному зв'язку – *відповідати принципу Паулі*, і всі ці події мають *відбутися одночасно*.

Саме *одночасне виконання* цих умов потребує багатьох спроб і *гальмує процес рекомбінації у часі.* Електрони зони провідності і дірки у валентній зоні незалежно рухаються із середньою тепловою швидкістю за температури 300 К $\upsilon_T \approx 2{,}5 \cdot 10^7$ см/с, тобто швидкість має певне значення, тому що «зустріч» електрона і дірки відбувається через певні проміжки часу. Енергія втрачається під час передачі її тепловим коливанням атомів, тобто у момент «зустрічі» атоми повинні «прийняти» енергію $\geq E_g$, а це можливо не завжди. Нарешті, спіни електронів весь час «перемикаються» при зіткненні елект-ронів між собою і з атомами, які коливаються, і виконання третьої умови також потребує певного часу. Таким чином, *час очікування* сприятливих умов для *рекомбінації* і *є часом існування певної кількості електронів та дірок у вільному стані*.

Із підвищенням температури *зростає темп генерації* – кількість електронно-діркових пар, які утворюються в одиниці об'єму за одну секунду. З'являється більше енергетичних вакансій у валентній зоні, тобто *зростає і темп рекомбінації* – кількість електронно-діркових пар, які рекомбінують в одиниці об'єму за одну секунду. Якщо *зафіксувати температуру*, то встановиться *стаціонарна рівновага* між темпами генерації і рекомбінації, наслідком якої буде *незалежність концентрації* вільних носіїв *від часу*. Оскільки *темпи генерації і рекомбінації зростають синхронно* з підвищенням температури, *порушення валентних зв'язків* у процесі термогенерації *не спричиняє руйнування* напівпровідника як твердого тіла.

Висновки. 1. Власними називають напівпровідники, у яких концентрація вільних носіїв заряду визначається тільки температурою і властивою певному напівпровіднику енергетичною структурою, зокрема шириною забороненої зони.

2. Вільні носії заряду у власних напівпровідниках з'являються внаслідок термоіонізації валентних зв'язків.

3. Вивільнення частини електронів з валентної зони призводить до появи неповних одноелектронних валентних орбіт або дірок в енергетичному спектрі валентної зони. Таким чином, валентні електрони отримують можливість хаотично мігрувати по дефектних зв'язках, лишаючи після себе дірки.

4. Упорядкований зовнішнім полем рух негативно заряджених валентних електронів проти поля можна розглядати як рух дірок у напрямку поля, тобто як рух позитивно заряджених умовних частинок.

5. Дірки, позитивно заряджені квазічастинки, не є матеріальними носіями заряду і тому можуть існувати лише у колективі частково порушених валентних зв'язків. За межами валентної зони дірок немає.

6. Кожному електрону в зоні провідності відповідає дірка у валентній зоні, тобто маємо електронно-діркові пари носіїв заряду, яких і називають ***власними носіями заряду***.

7. Власна концентрація – експонентна функція як температури, так і ширини забороненої зони напівпровідника.

8. Питома провідність власних напівпровідників є сумою електронної і діркової компонент провідності.

9. Стаціонарна (незмінна у часі) концентрація власних носіїв заряду підтримується рівновагою між темпами генерації і рекомбінації електронно-діркових пар.

10. Власні напівпровідники мають однакову кількість електронів і дірок, тобто не мають певного типу провідності – електронної чи діркової.

3.10.6. Леговані напівпровідники

Одна з найхарактерніших ознак напівпровідників – їх дуже висока чутливість до неймовірно малих кількостей домішок. Домішка сторонньої речовини – один атом на мільйон або навіть на мільярд атомів напівпровідника – може помітно змінити його електричні властивості і призвести до того, що концентрація вільних носіїв заряду буде визначатися не власними властивостями напівпровідника, а кількістю і типом введеної домішки.

У *мікроелектроніці* для створення приладів (діодів, транзисторів, інтегральних мікросхем і т.ін.) використовують *напівпровідники лише з певним типом провідності*. Для цього власний *напівпровідниковий матеріал легують домішками*, вбудованими у його кристалічну структуру *шляхом заміщення основних атомів*. Легування дає змогу передусім отримати:

1) *певний тип носіїв заряду* – електрони або дірки;

2) *потрібну концентрацію* носіїв заряду;

3) *незалежну від температури* концентрацію носіїв заряду.

Щоб отримати певний тип носії заряду – електрони або дірки – необхідно мати їх джерело, незалежне від власної концентрації. У напівпровідники IV групи вводять атоми, валентність яких відрізняється на одиницю, тобто атоми елементів III або V групи. У напівпровіднику сполуки типу $A^{III}B^{V}$ вводять атоми елементів II або VI групи. Ці напівпровідники мають ковалентний тип зв'язку, тобто чотири зв'язуючі орбіти по два електрони на кожній.

В атомах, валентність яких на одиницю менша, не вистачає одного електрона для повноцінного зв'язку, тому вони *доповнюють* свої *орбіти* ***локалізацією електронів***, які перетворюються при цьому у *негативно заряджені іони* (рис. 3.24, *б*). Локалізація потребує певних енергетичних витрат і реалізується шляхом термоіонізації валентних зв'язків (на рис. 3.24, *а* це переходи *1*). Таким чином, загальна кількість валентних електронів зменшилась, і в енергетичному *спектрі* ***валентної зони*** *з'являються* незаповнені енергетичні стани, тобто *дірки,* і їх стільки, скільки введено атомів, валентність яких на одиницю менша. Такі домішки називають ***акцепторами*** (від лат. *acceptor* – одержувач і структурний дефект у кристалі, здатний захоплювати електрон з валентної зони і зумовлювати дірковий тип електропровідності напівпровідників). Найчастіше акцепторами для Si є бор, для Ge – галій, індій, для GaAs – цинк.

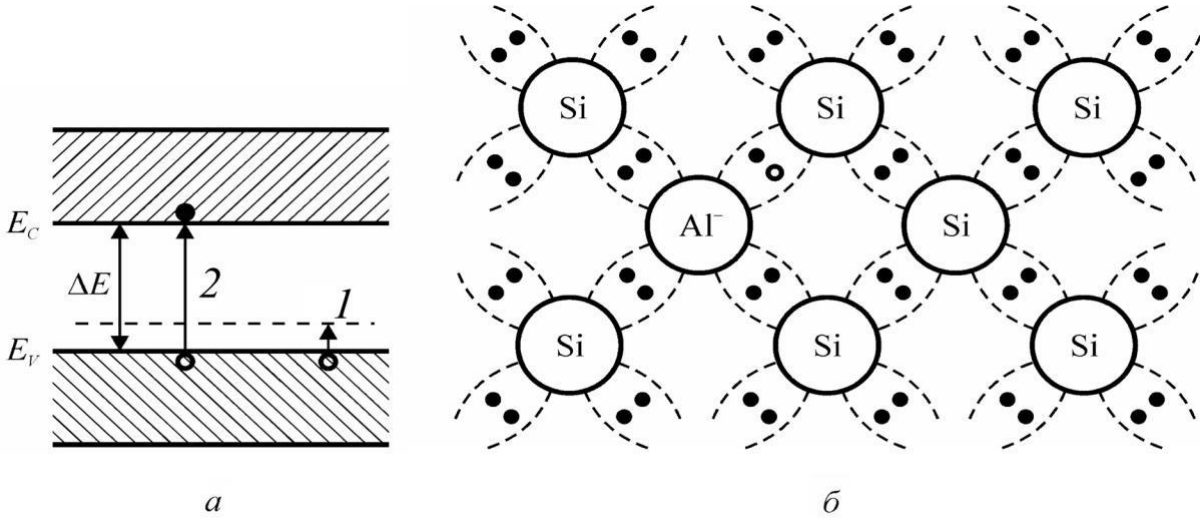


Рис. 3.24. Зонна діаграма (*а*) і спрощена модель (*б*)
кристалічної ґратки провідника *p* -типу (кремнію, легованого бором)

В атомах, валентність яких на одиницю більша, *з'являються надлишкові електрони*, які не беруть участі у формуванні валентних зв'язків. Оскільки такі атоми у структурі напівпровідника оточені *чотирма* зв'язуючими орбі-

тами, то зв'язок надлишкових електронів з ядрами суттєво послаблюється, що й полегшує їх звільнення у зону провідності через термоіонізацію (рис. 3.25, *а* переходи *1*) Таким чином, утворюються *вільні електрони* і *пози-тивно заряджені іони* (рис. 3.25, *б*), причому їх стільки, скільки введено ато-мів, валентність яких на одиницю більша. Такі домішки називають ***донорами*** (від лат. *donar* – дарувати, жертвувати; структурний дефект у кристалі, здат-ний віддавати електрон у зону провідності). Найчастіше донорами для Si є фосфор, сурма, арсеній, для Ge – сурма, арсен, для GaAs – телур.

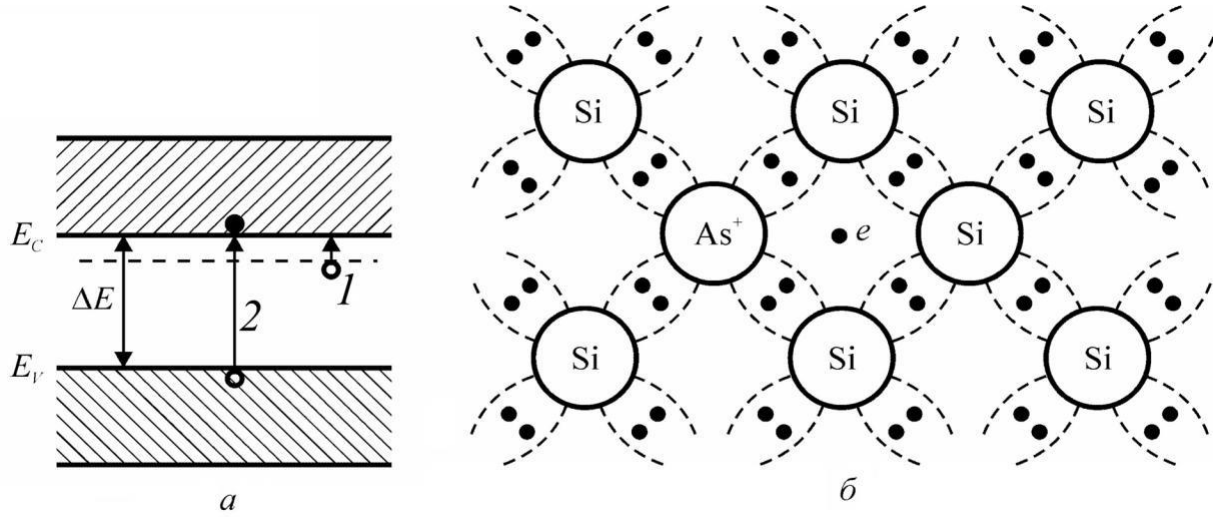


Рис. 3.25. Зонна діаграма (*а*) і спрощена модель (*б*) кристалічних ґрат напівпровідника *n*-типу (кремнію, легованого арсеном).

Отримати необхідну концентрацію носіїв заряду легуванням на перший погляд видається досить просто: скільки введено донорів або акцепторів, стільки ж буде вільних електронів або дірок. Але це тільки на перший погляд.

Будь-який напівпровідник має власну концентрацію електронів і дірок. Якщо напівпровідник не легований, то власна концентрація буде мінімальною за температури $n_{min} = p_{min} = n_i$. Щоб напівпровідник мав електронний або дірковий тип провідності, концентрація «домішкових» електронів або дірок повинна щонайменше у декілька разів перевищувати n_i.

Що ж до максимальної концентрації, то і в цьому є певні обмеження. Домішкові атоми спотворюють структуру (і потенціальне поле) легованого напівпровідника за будь-якої їх кількості. Досвід показує, що напівпровідниковий матеріал ще зберігає своїх основних властивостей за умови заміни не більше як кожного сотого основного атома на домішковий. Атомна щільність більшості напівпровідників, які використовуються у мікроелектроніці, становить близько $5 \cdot 10^{22}$ атомів/см^3 відповідно максимальна допустима концентрація домішок – близько 10^{20} см$^{-3}$, і такою ж буде максимальна концентрація носіїв заряду $n_{max} \approx 10^{20}$ см$^{-3}$.

У підсумку можлива концентрація носіїв заряду $n_i < n < 10^{20}$ см$^{-3}$.

Незалежності концентрації електронів або дірок від температури можна досягти лише в обмеженому діапазоні температур. Значення мінімальної температури цього діапазону $T_{\min}$ зумовлено необхідністю *повної термоіоні-зації* домішкових атомів для звільнення електронів або дірок. Повна термоіо-нізація домішок відбувається за умови, що $k_Б T_{\min} \geq \Delta E_{дом}$,тобто *середня теп-лова енергія* $k_Б T_{\min}$ *не менша за глибину залягання* домішкових енергетичних рівнів у забороненій зоні. Глибину залягання донорів ΔE_d відраховують від дна зони провідності вниз (рис.3.25, *а*), для акцепторів ΔE_a – від стелі валент-ної зони вверх (рис. 3.26, *а*).

Значення ΔE_d і ΔE_a становлять 0,001–0,01 еВ, а це означає, що, по-перше, ΔE_d і $\Delta E_a << E_g$ (табл. 3.2), а по-друге, умова повної термоіонізації домішок виконується, починаючи з $T \geq T_{\min} \approx 75 – 150$ К. *Повна термоіоні-зація* домішок означає, що *домішки виснажуються*, тобто концентрація *на-сичується*, якщо $n = N_d$, $p = N_a$, тому подальше підвищення температури на концентрацію носіїв заряду майже не впливає.

Не треба забувати, що власна концентрація $n_i(T)$ – «сильна» експонент-на функція температури, і вона, безупинно зростаючи, у кінцевому підсум-ку досягне значення $n = N_d = n_i$ або $p = N_a = n_i$. З умови $n_i(T_{\max}) \approx N_d, N_a$ і визначають верхню межу температурного діапазону $T_{\max}$, у якому концент-рація носіїв заряду ще не залежить від температури.

Числове значення $T_{\max}$ залежить, з одного боку, від концентрації N_d або N_a, з другого – від E_g конкретного напівпровідника. Оскільки $n_i(T, E_g)$, то чим більша E_g, тим менша n_i і відповідно більша $T_{\max}$. Як приклад у табл. 3.3 на-ведено залежність $T_{\max}$ від концентрації домішок для кремнію та германію.

Таблиця 3.3. **Залежність $T_{\max}$ від $N_{дом}$ для кремнію та германію**

$N_{дом}$, см$^{-3}$	10^{13}	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
Кремній E_g = 1,12 еВ					
$T_{\max}$, °С	130	190	270	370	520
Германій E_g = 0,66 еВ					
$T_{\max}$, °С	–	50	110	170	275

Наведені у табл. 3.3 значення $T_{\max}$ важливі для температурного режиму функціонування напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем, оскільки, якщо $T > T_{\max}$, то концентрація стає власною і некерованою. Якщо $T < T_{\min}$, настає, образно кажучи, «виморожування» носіїв заряду, тобто не-повна термоіонізація домішок, тому концентрація носіїв заряду стає залеж-ною від температури.

Висновки. 1. Щоб напівпровідниковий матеріал мав визначений тип носіїв заряду – або електрони, або дірки – його легують домішками, валент-

ність яких на одиницю більша, або менша від валентності основних атомів. Обов'язкова умова – домішкові атоми мають бути вбудованими у систему валентних зв'язків.

2. Кожний домішковий атом у процесі термоіонізації додає у зону провідності один вільний електрон або «забирає» один електрон із валентної зони, створюючи дірку.

3. Концентрація носіїв заряду в напівпровідниках обмежена знизу Власною концентрацією n_i, а зверху – максимально допустимим рівнем легуван-ня, який ще суттєво не змінює основних властивостей напівпровідникового матеріалу і становить $n_{\max} = N_{\text{дом}} \approx 10^{20}$ см$^{-3}$.

4. Незалежність концентрації домішкових носіїв заряду від температури досягається за умови повної термоіонізації донорів або акцепторів та N_d , $N_a >> n_i$.

5. Температурний діапазон, у межах якого концентрація майже не залежить від температури, знизу обмежений значеннями 75 – 150 К, а зверху – температурою, яка залежить від E_g та $N_{\text{дом}}$. Значення $T_{\max}$ для германію та кремнію наведено в табл. 3.3.

3.10.7.Залежність концентрації носіїв заряду від температури

Концентрація носіїв заряду температурний діапазон, у якому майже не залежить від температури, а саме: $T_{\min} < T < T_{\max}$. Для прикладу повну температурну залежність концентрації елек-тронів у кремнії, легованому фосфором $N_d = 10^{15}$ см$^{-3}$, показано на рис. 3.26. За-звичай температурна залежність має екс-понентний характер $n \sim \exp(-E/2k_БT)$, де E – енергія термоактивації – або E_g, або $\Delta E_{\text{дом}}$. Таку залежність зручно зо-бражати відрізками прямих ліній, а не експонентами. Для цього використову-ють функціональну залежність $\ln n = f(1/T)$, яка є рівнянням прямої лінії.

Рис. 3.26. Температурна залежність концентрації вільних носіїв заряду (електронів) для кремнію з концентрацією донорів близько 10^{15}см$^{-3}$ (пунктирна лінія – власний кремній)

У діапазоні $0 < T < T_{\min}$ концентрація носіїв заряду зростає за законом $n \sim \exp(-\Delta E_{дом}/2k_БT)$ унаслідок термоіонізації домішок. Цей діапазон температур використовують для визначення глибини залягання домішок ΔE_d. Діапазон температур $T_{\min} < T < T_{\max}$ стандартний для напівпровідникових прила-

дів та інтегральних мікросхем (температурний інтервал їх роботи: мінус 60 ... + 80 °С).

Якщо $T > T_{max}$, власна концентрація, що інтенсивно зростає, стає домінуючою: $n_i >> N_d$, напівпровідник втрачає електронний тип провідності і стає власним.

3.10.8. Сильнолеговані напівпровідники

Якщо концентрація домішок $N_{дом} > 10^{18}$ см$^{-3}$, вони *розташовані насті-льки щільно,* що їх *потенціальні поля перекриваються*. Наслідком цього є *взаємодія домішкових атомів* і *утворення,* тобто *домішкової надструктури*. Така структура формує свою ***домішкову енергетичну зону*** в межах заборо-неної основної структури.

Завдяки дуже малій глибині залягання енергетичних рівнів (соті, тисячні частки електровольтів) *домішкова зона перекривається з основною*. Енергія термоіонізації домішок стає нульовою, тобто домішки іонізуються без участі теплової енергії. Це означає, що вільні носії заряду в сильнолегованих напівпровідниках є навіть поблизу абсолютного нуля температури. Така поведінка дуже схожа на поведінку вільних електронів у металах, але треба пам’ятати, що за будь-яких умов електронів у металах набагато більше, ніж у напівпровідниках.

Таким чином, у *сильнолегованих напівпровідниках концентрація* носіїв заряду не менша за 10^{18} см$^{-3}$ і, що найважливіше, *не залежить від температури*.

Висновки. 1. Зважаючи на складну експонентну *залежність концентрації носіїв заряду від температури* її *будують у координатах* $\ln n = f(1/T)$, що дозволяє графічно зображати $n = f(T)$ *відрізками прямих ліній.*

2. Температурний діапазон процесу термоіонізації донорів і акцепторів становить $0 < T < 75 – 150$ К. У межах цього діапазону *концентрація носіїв заряду зростає* за складним експонентним законом $n(T) \sim \exp(-\Delta E_{дом}/2k_Б T)$ *до температури повного виснаження домішок*, яка залежить від $\Delta E_{дом}$ і $N_{дом}$.

3. У температурному діапазоні повного виснаження домішок *концентрація носіїв заряду* $n = N_d$, $p = N_a$ *і від температури не залежить*.

4. Верхню температурну межу діапазону виснаження домішок визначають за умови, що концентрація власних носіїв заряду досягла величини $n_i(T_{max}) = N_{дом}$. Значення T_{max} залежить від E_g та рівня легування $N_{дом}$.

5. Якщо $T > T_{max}$, напівпровідник стає власним, оскільки $n_i >> N_{дом}$.

6. У сильнолегованих напівпровідниках $n \geq 10^{18}$ см$^{-3}$ і не залежить від температури.

3.10.9. Мобільність (рухливість) електронів у напівпровідниках

Стандартне визначення мобільності – середня дрейфова швидкість у електричному полі одиничної напруженості: $\mu = \upsilon_д / \boldsymbol{E} = e\tau/m^*$. Ефективну масу m^* у формулі для рухливості визначають за законами дисперсії енергії електронів у зоні провідності і дірок у валентній зоні, тобто у кінцевому підсумку – при-родою атомів та кристалографічною структурою напівпровідника. Час вільного руху τ характеризує процеси розсіювання енергії електронів у разі взаємодії з дефектами структури. Розглянемо природу цих дефектів.

Теплові коливання атомів – це ***динамічні дефекти,*** які завжди за температури $T > 0$ К. Окремі атоми пов'язані між собою і не можуть коливатися незалежно – теплові коливання мають вигляд пружних теплових хвиль, які поширюються по атомних ланцюжках. Довжина теплових хвиль має такі самі межі, що й електронні хвилі: $2a \le \lambda_T \le 2L$, але природа цих хвиль зовсім інша. Маса атомів більша від маси електрона на 3 – 4 порядки, тому квантових ефектів теплові коливання ґратки не викликають, тобто це механічні коливання кульок масою M. Частота теплових коливань $\omega_T \sim \sqrt{1/M}$, де M – коливальна маса – сума мас атомів, які розташовані по довжині хвилі λ_T. Чим більша довжина хвилі λ_T , тим нижча частота коливань ω_T.

Найвищу частоту коливань мають хвилі довжиною $\lambda_{T\min} = 2a$, найнижчу частоту – хвилі, довжина яких $\lambda_{T\max} = 2L$, де L – лінійний розмір твердого тіла. Але цікавим є те, що і *довжина теплових хвиль і їх частота* ***дискретні, квантовані.*** Кожна теплова хвиля має певну довжину λ_T , відповідну їй частоту ω_T , хвильовий вектор $q_T = 2\pi/\lambda_T$, енергію $\hbar\omega_T$. Ці *ознаки теплових хвиль* дуже *нагадують* ознаки електромагнітної квантової частинки – *фо-тона*. Тому поширення теплових хвиль розглядають як рух квазічастинок – ***фононів***. Попри різну природу фотонів і фононів, вони *виявилися формаль-но подібними щодо розподілу за енергіями* – спільним для них є закон План-ка: $N_Ф = \{\exp(\hbar\omega/k_Б T) - 1^{-1}$. Цей закон трактують так: $N_Ф$ – *середня кількість фотонів або фононів, які мають енергію* $\hbar\omega$ *за температури* T. Зазначимо, що з підвищенням температури збільшується кількість фононів.

Групова швидкість фононів, які беруть участь у розсіюванні енергії електронів, відповідає швидкості звукових хвиль у твердих тілах. Для більшості твердих тіл ця швидкість становить $(4{,}5 – 6) \cdot 10^3$ м/с, для кремнію – $9 \cdot 10^3$ м/с.

Взаємодія вільних носіїв заряду і фононів – розсіювання на фононах – відбувається на хвильовому рівні. Електрони *або зменшують* свою енергію, *породжуючи тепловий фонон* з енергією $\hbar\omega_T$, *або збільшують* енергію на таке ж значення, але відповідна цій енергії *хвиля згасає* (фонон *поглинається*). Такий

енергетичний обмін між електронами і фононами *асиметричний – породжується більше фононів, ніж поглинається*. Саме така асиметрія обміну забезпечує «охолодження» електронів, «розігрітих» зовнішнім електричним полем.

Середня теплова швидкість електронів за температури 300 К становить $u_T \approx 2{,}5 \cdot 10^5$ м/с, тобто приблизно на два порядки більша від швидкості фоно-нів. Завдяки такій великій різниці швидкостей електрони часто стикаються з фононами і час їх вільного руху виявляється дуже малим: $\tau \approx 10^{-13}$ с.

У власних напівпровідниках фононне розсіювання – основний механізм, який впливає не лише на середні значення τ і μ, але й визначає температурну залежність цих параметрів. З підвищенням температури *збільшується кількість фононів і підвищується теплова швидкість електронів,* а це, у свою чергу, *збільшує імовірність зіткнення електронів і фононів.* Отже, з підвищенням *температури* фононне *розсіювання посилюється*, наслідком чого є *зменшення мобільності.* Експериментальний дослід підтверджує таку закономірність температурної залежності мобільності від фононного розсіювання, а саме: $\mu_ф \sim T^{-1,5}$.

Оскільки власні напівпровідники майже не мають інших механізмів розсіювання (що конкурують з фононним механізмом), то мобільність має максимально можливе для певного напівпровідника значення. Для прикладу у табл. 3.4 наведено значення мобільності для деяких нелегованих напівпровідників.

Таблиця 3.4. **Мобільність електронів і дірок у власних напівпровідниках за температури 300 К (см^2/В·с)**

Рухомість	Матеріал					
	Si	Ge	GaAs	InSb	CdTe	PbS
μ_n	1500	3900	8500	80000	1050	600
μ_p	500	1900	400	1250	100	700

У легованих напівпровідниках, окрім фононного, діє ще один механізм – розсіювання на іонізованих домішках, або просто *іонне розсіювання*. Іонізовані домішки – це ***статичні дефекти,*** і пряма електростатична взаємодія носіїв заряду з ними (притягання або відштовхування) має наслідком зміну напрямку руху носіїв заряду в той час, коли вони зазнають дії поля іонів.

Потік носіїв заряду, створений зовнішнім полем, має вектор дрейфової швидкості, паралельний (для дірок) або антипаралельний (для електронів) вектору напруженості поля. *Під час взаємодії з іонами* домішок вектори дрейфової швидкості будуть відхилятися від напрямку поля, і носії заряду долають менший шлях у напрямку поля – дрейфовий потік буде розсіюватися, *середня дрейфова швидкість у напрямку поля зменшиться*. Зовнішнім

проявом іонного розсіювання є зменшення мобільності внаслідок легуванні донорами або акцепторами. *Важливий* для напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем *висновок* – чим *більша концентрація донорів або акцепторів*, тим *менша мобільність носіїв заряду*.

Через таку взаємопов'язаність доводиться компромісно вибирати ці параметри. Наприклад, висока мобільність украй важлива для високочастотних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем, оскільки вона визначає частотну межу їх функціонування у діапазоні надвисоких частот, а рівень легування мусить обмежуватися визначеним значенням мобільності.

На прикладі кремнію показано вплив рівня легування на мобільність електронів і дірок за температури 300 К (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. **Залежність мобільності від рівня легування кремнію за температури 300 К (см^2/В·с)**

Рухомість	Концентрація домішок, см$^{-3}$				
	10^{15}	10^{16}	10^{17}	10^{18}	10^{19}
μ_n	1450	1100	800	180	100
μ_p	480	360	260	110	80

Із наведених у табл. 3.5 даних випливає, що легування може зменшити мобільність у декілька разів.

Температурна залежність мобільності внаслідок іонного розсіювання (без урахування фононного) пояснюється тим, що в разі зміни температури змінюється швидкість теплового руху носіїв заряду, а отже, й час перебування їх у межах електростатичного поля іонів домішок. У цьому випадку діє закономірність – чим вища температура, тим менше часу носії заряду перебувають у полі потенціалу розсіювання і тим менше відхилення вектора дрейфової швидкості від напрямку зовнішнього електричного поля. Інакше кажучи, *з підвищенням температури іонне розсіювання слабшає*. Зовнішнім проявом цієї закономірності буде те, що *мобільність, зумовлена лише іонним розсіюванням, зростає з підвищенням температури.* Функціонально ця закономірність має такий вигляд: $\mu_i \sim T^{+1,5}$. Вона характерна для відносно малих рівнів легування $N_{\text{дом}} < 10^{18}$ см$^{-3}$. За більших рівнів легуван-ня іони розташовані настільки щільно, що їх *потенціальні поля перекрива-ються*, носії заряду *весь час перебувають під дією поля розсіювання,* фак-тор часу взаємодії втрачає своє значення, а *мобільність* монотонно *спадає* з підвищенням температури.

Поки що розглядалися окремо два основні механізми розсіювання носіїв заряду, але насправді *вони діють одночасно.* Мобільності $\mu_ф$ і μ_i *складаються оберненими величинами*, а саме: $\mu^{-1} = \mu_ф^{-1} + \mu_i^{-1}$. Якщо у явному вигляді виок-

ремити температурну залежність мобільності, то $\mu^1(T) = a_ф\ T^{+\ 1,5} + b_i\ T^{-1,5}$, де $a_ф$ і b_i – розмірні константи.

Залежності мобільності електронів від температури та рівня легування кремнію фосфором показано на рис. 3.27.

Наявність двох протилежних функцій температури означає, що є певне значення T_{max}, за якого мобільність досягає максимального значення μ_{max}. Якщо $T < T_{max}$ домінує $\mu_i(T)$ і мобільність зростає з підвищенням температу-ри. Якщо $T > T_{max}$, домінуючою є $\mu_ф(T)$ і мобільність зменшується у разі під-вищення температури.

Експериментальне значення $T_{max} \approx 200$ К (рис. 3.27, криві *1, 2*). Якщо $N_d > 10^{18}$ см$^{-3}$ (рис. 3.27, криві *3, 4*), мобільність має значно менше середнє значення і монотонно спадає у разі підвищення температури.

Висновки. 1. У межах стандартного температурного діапазону функціонування напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем ($240 < T < 380$ К) основними механізмами розсіювання енергії електронів є ***фононний та іонний***.

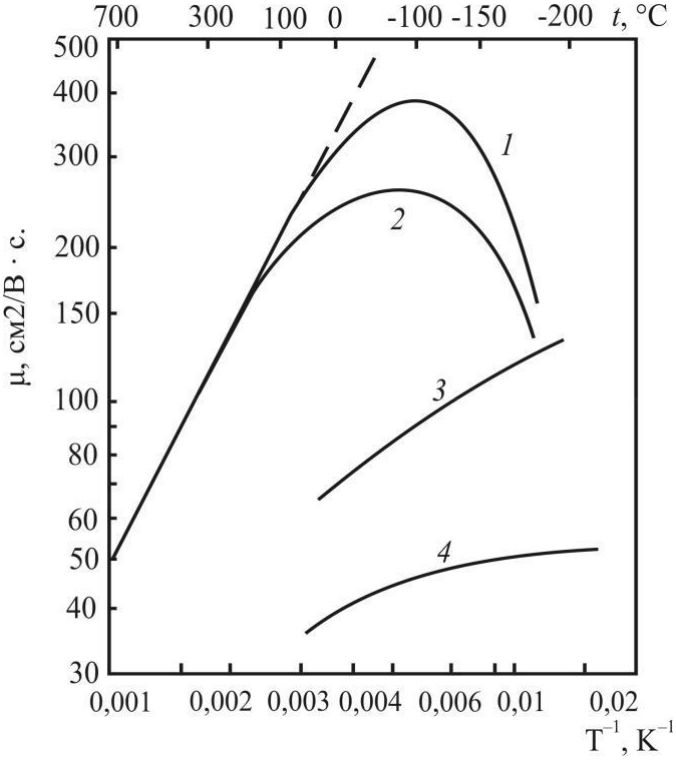


Рис. 3.27. Експериментальні залежності $\mu_n(T)$ у кремнії з різним дозованим умістом домішок фосфору: *1* – $4{,}7 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$; *2* – $2{,}7 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$; *3* – $4{,}7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$; *4* – $4{,}7 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. (Пунктиром показано апроксимаія залежності $\mu(T) = 1{,}5 \cdot 10^6 \cdot T^{-1,5}$ см^2/В·с, якщо $T > T_{max}$)

2. Взаємодія електронів і фононів має обмінний, але асиметричний характер. Під час розсіювання електронів породжуються більше фононів, ніж поглинаються.

3. Імовірність фононного розсіювання тим більша, чим більші кількість фононів і швидкість електронів. Час вільного руху і мобільність електронів пропорційні $T^{-3/2}$.

4. У легованих напівпровідниках до фононного розсіювання додається іонне. Імовірність іонного розсіювання тим більша, чим більша концентрація іонів, але тим менша, чим вища теплова швидкість електронів. Час вільного руху і мобільність електронів пропорційні $N^{-1}_{дом}\ T^{+3/2}$.

5. Якщо концентрація домішок $N_{дом} < 10^{18}$ см$^{-3}$, максимум мобільності

досягається за температури 200 К. У сильно легованих напівпровідниках $N_{дом} > 10^{18}$ см$^{-3}$ максимуму мобільності немає, мобільність монотонно спадає з підвищенням температури.

3.10.10. Залежність питомого опору від температури

Маючи достатньо повну інформацію про температурну залежність концентрації носіїв заряду і їх мобільності, можна визначити температурну залежність питомої провідності $\sigma(T) = en(T)\mu(T)$ або питомого опору $\rho(T) = 1/\sigma(T) = [n(T)\mu(T)]^{-1}$. Зробити це досить просто – необхідно об'єднати графічно подані залежності $n(T)$ (рис. 3.26) та $\mu(T)$ (рис. 3.27) і побудувати $\rho(T)$ у координатах $ln\ \rho(T) = f(1/T)$ (рис. 3.28).

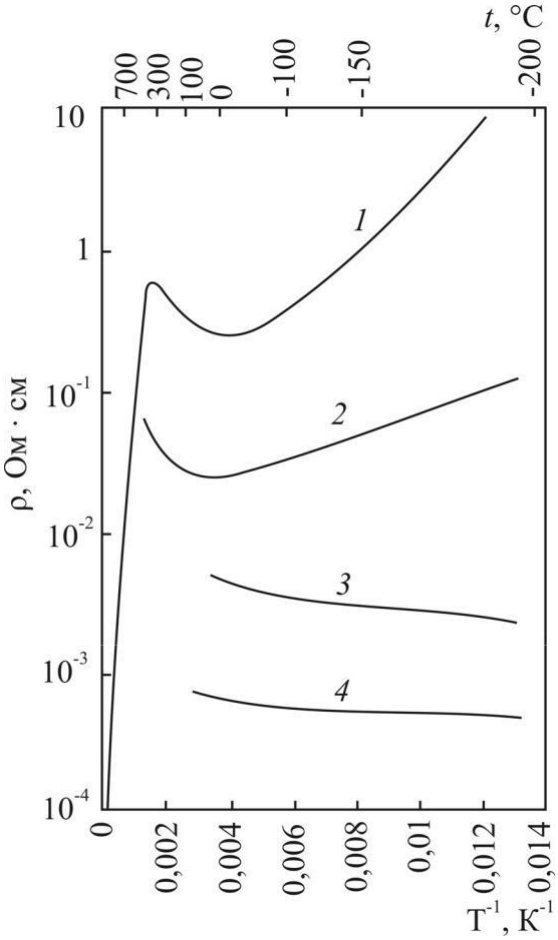


Рис. 3.28. Температурні залежності питомого опору для кремнію з різним дозованим умістом домішки фосфору: *1* – 4,7.10^{17} см$^{-3}$; *2* – 2,7.10^{18} см$^{-3}$; *3* – 4,7.10^{19} см$^{-3}$; *4* – 4,7.10^{20} см$^{-3}$

Концентрація носіїв заряду (див. рис. 3.26) – експонентна функція температури, мобільність – степенева функція температури (рис. 3.27), тому домінуючою для $\rho(T)$ буде зміна концентрації. Але в діапазоні температур насичення концентрації, коли $n = N_d$ =const, домінуючою для $\rho(T)$ стає степенева залежність $\mu(T)$. Саме цим пояснюється наявність мінімуму опору в діапазоні температур насичення концентрації (рис. 3.28, криві *1*, *2*). У цілому питомий опір слаболегованих напівпровідників ($N_{дом} < 10^{18}$ см$^{-3}$) зменшується, але не монотонно. Діапазон зміни питомого опору напівпровідників дуже великий – він охоплює до п'яти порядків за величиною.

Для сильнолегованого напівпровідника ($N_{дом} > 10^{18}$ см$^{-3}$) залежність $\rho(T)$ має зовсім інший вигляд – питомий опір монотонно зростає з підвищенням температури (рис. 3.28, криві *3*, *4*) за рахунок зменшення мобільності.

3.10.11. Рівень Фермі

Між усіма, без винятку, твердими тілами і навколишнім середовищем постійно відбувається тепловий обмін. Наприклад, *молекули повітря*, безупинно стикаючись з поверхнею твердого тіла, *передають частину* своєї *кі-нетичної енергії* поступального руху атомам, збуджуючи їх теплові коли-вання *у вигляді* квазічастинок – *фононів*. Але й поверхня твердого тіла не залишається пасивною – поверхневі атоми частину своєї кінетичної *енергії* коливального руху *передають молекулам повітря*, *втрачаючи* при цьому *фонони*. У *стані* термодинамічної *рівноваги* такий енергетичний *обмін рів-ноймовірний* – скільки фононів отримано, стільки ж і втрачено.

Якщо продовжити ланцюжок теплового обміну у межах твердого тіла, то будемо мати таку картину. *Електрони* також *можуть енергетично взаємодіяти* із зовнішнім середовищем, але *опосередковано,* через механізм електрон–фононної взаємодії, змінюючи свою теплову енергію відповідно до змін, що відбуваються у зовнішньому середовищі. Але *електрони* в металах і напівпровідниках *можуть отримувати енергію і безпосередньо*, наприклад, від електричного поля у вигляді кінетичної енергії дрейфового руху. *Повертається* ця *енергія* у зовнішнє середовище *у вигляді теплової*.

Повна енергія електронів у твердих тілах має *дві складові*: *внутрішню енергію і вільну енергію.*

Внутрішня енергія має декілька складових: енергію локалізованих електронів на внутрішніх оболонках атомів, енергію валентних електронів, локалізованих на довершених зв'язках. Ці складові *внутрішньої енергії* майже не залежать від зовнішніх обставин.

Формальне визначення ***вільної енергії*** у статистичній фізиці таке: *частина повної енергії,* яка *може надходити із зовнішнього середовища або повертається в нього*. Оскільки валентні електрони безпосередньо енергетично не взаємодіють із тепловим станом зовнішнього середовища, то для них умовно *зовнішнім середовищем* будемо *вважати* теплові коливання атомів, тобто *фононний газ.*

У квантовій статистичній фізиці для розподілу вільної енергії і вводять поняття ***хімічний потенціал*** або ***рівень Фермі*** E_F: це *вільна енергія у розрахунку на один електрон.*

Для визначення кількості вільних носіїв заряду в напівпровіднику необхід-но знати кількість енергетичних рівнів (станів) у зоні провідності, фактично зайнятих електронами, і кількість вільних рівнів (станів) у валентній зоні. Залеж-ну від температури й енергії імовірність $w(T,E)$ перебування електрона на енергетичному рівні енергії E за температури T визначають функцією розподілу

Фермі – Дірака: $w(T, E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_Б T]\}^{-1}$. Між іншим, електрони як квантові частинки із півцілим спіном належать до класу *ферміонів* саме тому, що їх *енергетичний розподіл відповідає функції Фермі – Дірака*.

Із формули видно, що функція розподілу для рівня $E = E_F$ за температури $T \neq 0$ К дорівнює $w = ½$. Таким чином, *рівень Фермі* – це такий *енергетичний рівень, імовірність заповнення якого дорівнює ½. Рівень Фермі не є фізично реальним*, дозволеним рівнем енергії, що *може* в разі зміни свого енергетичного положення *лише збігатися з реальним рівнем*.

За температури $T = 0$ К:

– для енергій, що мають *нижчий* рівень Фермі, функція розподілу Фермі – Дірака дорівнює одиниці, оскільки $\exp[(E - E_F)/k_Б T << 1$, і це означає, що всі рівні, що нижче рівня Фермі, за температури абсолютного нуля зайняті електронами;

– для енергій, що мають *вищий* рівень Фермі, функція розподілу Фермі – Дірака дорівнює нулю, оскільки $\exp[(E - E_F)/k_Б T >> 1$, тобто за температури абсолютного нуля всі рівні, що вищі від рівня Фермі, вільні. Інакше кажучи, якщо $T = 0$ К, *рівень Фермі* розташований *посередині* між *останнім заповненим рівнем і першим порожнім*.

У металах за температури $T = 0$ рівень Фермі поділяє зону провідності навпіл – на заповнену частину зони і на порожню частину зони без будь-яких енергетичних щілин між цими частинами. Якщо $T \neq 0$, електрони ме-талів збільшують свою вільну енергію, переходячи на більш високі рівні енергії відносно E_F, але залишають енергетичну щілину нижче від E_F. Поло-ження рівноймовірного рівня E_F при цьому не змінюється. Висновок: *у металах положення рівня Фермі від температури не залежить.*

У власних напівпровідниках, якщо немає зовнішнього впливу і $T = 0$, валентна зона цілком заповнена, а зона провідності вільна від електронів, тобто останній заповнений рівень – стеля валентної зони E_V, перший вільний рівень – дно зони провідності E_c. Звідси можна зробити висновок про те, що рівень Фермі розташований посередині забороненої зони $E_g/2$.

За температури $T > 0$ положення рівня Фермі у власному напівпровіднику може змінюватися, але енергетичне зміщення відносно «стартового» положення $E_g/2$ здебільшого незначне і ним можна знехтувати (рис.3.29, *а*).

Набагато складніша ситуація легованих напівпровідників (рис. 3.29, *б, в*). *В електронному напівпровіднику* за температури $T = 0$ останній заповнений рі вень – рівень донора, перший вільний рівень – дно зони провідності E_c і відповідно *рівень Фермі* посередині між E_c і рівнем донорів ΔE_d *нижче від* E_c *на величину* $\Delta E_d/2$. Якщо $T > 0$, *починається* процес термоіонізації і поступового *ви-*

снаження донорів. *Одночасно* перебігає процес термоіонізації валентних елект-ронів і *зростає концентрація власних носії заряду*. Під впливом цих протилеж-но напрямлених процесів *рівень Фермі опускається вглиб забороненої зони і досягає її середини*. Поки рівень Фермі розташований вище від $E_g/2$, напівпро-відник *n*-типу після суміщення із $E_g/2$ стає власним.

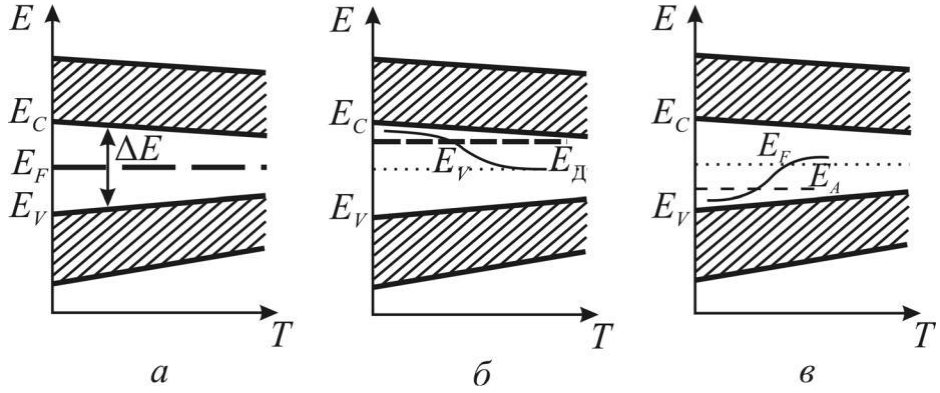


Рис. 3.29. Положення і температурна залежність рівня Фермі в напівпровіднику: а – власному; *б* – електронному; *в* – дірковому

Усі еволюції рівня Фермі у дірковому напівпровіднику є «дзеркальним» відображенням еволюцій рівня Фермі в електронному напівпровіднику і з таким самим кінцевим наслідком – переходом у стан власного напівпровідника.

Для сильнолегованих напівпровідників ситуація з рівнем Фермі зовсім інша. Домішкові зони об'єднані з основними, домішки іонізовані без участі теплової енергії і *носії заряду*, починаючи з $T = 0$, уже *займають енергетичні рівні в межах дозволених зон*, тобто поведінка електронів подібна до поведінки електронів у металах, а саме – *рівень Фермі у межах дозволених зон*. За температури $T > 0$ енергетичне положення E_F майже не змінюється, як це відбувається у металах.

Згадаймо з чого почали: *рівень Фермі* – вільна енергія у розрахунку на один електрон.

Вільна енергія – це *обмінна енергія*, вона *може додаватися або відніматися через перерозподіл електронів* за постійної температури напівпровідника.

Обов'язкова *умова* термодинамічної *рівноваги* у системі – *однаковий у всьому об'ємі рівень Фермі*. У разі порушення цієї умови у системі почнеться процес вирівнювання вільної енергії, тобто рівня Фермі, через перерозподіл носіїв заряду.

З рис. 3.29, *а, б* і *в власний і, електронний n і дірковий p напівпровідники* мають *різні рівні Фермі*. Якщо утворювати контактуючі пари типу *n–p, n–i, p–i* (звичайно ж не простим притисканням один до одного), у зоні їх кон-

тактування почнеться вирівнювання рівнів Фермі внаслідок обміну носіями заряду. Але ж це зменшення кількості електронів у електронному і дірок у дірковому напівпровідниках.

І саме час згадати, що в електронному напівпровіднику є позитивно заряджені іони донорів, а у дірковому – негативно заряджені іони акцепторів. Зменшення кількості електронів унаслідок обміну залишить некомпенсований позитивний заряд донорів, а зменшення кількості дірок – некомпенсований негативний заряд акцепторів. Таким чином, іони донорів і акцепторів створять різницю потенціалів у зоні контакту, яка в кінцевому підсумку зупинить перетікання носіїв заряду. У зоні контакту рівні Фермі зрівняються і система набуде стану термодинамічної рівноваги.

Цей приклад утворення *p*–*n*-переходу наведено у спрощеному варіанті, щоб показати, яке значення має рівень Фермі для розуміння процесів у напівпровідникових приладах та інтегральних мікросхемах.

Висновки. 1. Рівень Фермі, введений у квантовій статистичній фізиці для числової оцінки вільної енергії у розрахунку на один носій заряду, визначено як енергетичний рівень, імовірність заповнення якого дорівнює ½.

2. У стані термодинамічної рівноваги рівень Фермі однаковий для всього об’єму напівпровідника, тобто вільна енергія рівноймовірно розподілена по всіх вільних носіях заряду.

3. В енергетичному просторі за температури $T = 0$ рівень Фермі розташовано посередині між останнім зайнятим електронами рівнем енергії і пер-шим вільним.

4. У металах і сильнолегованих напівпровідниках рівень Фермі розташовано в межах дозволених зон і, зважаючи на квазінеперервний спектр у зонах, майже збігається з енергетичною межею заповненої частини зони.

5. Власні напівпровідники мають рівень Фермі посередині забороненої зони і це положення несуттєво змінюється у разі збільшення температури.

6. У слаболегованих напівпровідниках рівень Фермі розташовано в межах забороненої зони, але його положення суттєво змінюється з підвищенням температури.

7. Положення рівня Фермі в електронних напівпровідниках у разі підвищення температури: між дном зони провідності і серединою забороненої зони, в діркових напівпровідниках: між стелею валентної зони і серединою забороненої зони. Якщо рівень Фермі досягає середини забороненої зони, напівпровідники стають власними незалежно від типу провідності.

8. Положення рівня Фермі в разі контактування напівпровідників різного типу провідності і контактів метал–напівпровідник має визначальне

значення для процесів установлення термодинамічної рівноваги у таких системах.

3.10.12. Напівпровідникові матеріали

Відомо багато речовин, які є напівпровідниками. До них належать *кристали простих хімічних елементів*: германій Ge, кремній Si, селен Se, телур Te, бор B, вуглець C, фосфор P, сірка S, сурма Sb, арсеній As, сіре олово Sn, йод J.

Напівпровідниками є деякі ***бінарні*** сполуки. Перш за все це близько 30 кристалів сполук три- та п'ятивалентних елементів $\mathbf{A^{III}B^{V}} = A^{+3}B^{+5}$, з яких найбільш значущими є арсенід галію GaAs, а також GaP, InSb, AlAs, GaN та ін. Відомі також (і широко застосовуються в електроніці) кристали груп $\mathbf{A^{II}B^{VI}}$ – ZnO, ZnS, CdS, C, HgS, HgTe і т.д. (близько 30).

До напівпровідників належать також інші бінарні сполуки: $\mathbf{A^{I}B^{VII}}$ (CuCl, AgBr, …), $\mathbf{A^{I}B^{VI}}$ (Cu_2O, CuS, …), $\mathbf{A^{I}B^{V}}$ (KSb, K3Sb, …), $\mathbf{A^{II}B^{IV}}$ (Mg2Sn, Ca_2Si, …), $\mathbf{A^{III}B^{VI}}$ (GaS, In_2Fe_3, …), $\mathbf{A^{IV}B^{VI}}$ (PbS, PbSe, …), $\mathbf{A^{IV}B^{IV}}$ (SiC), $\mathbf{A^{V}B^{VI}}$ ($Sb2Te_3$, Bi_2S_3, …).

Напівпровідникові властивості мають також ***потрійні*** сполуки; серед них найбільш значущими є куприти ($CuAlS_2$, $CuInS_2$, $CuSbS_2$, $CuFeSe_2$), а також сполуки цинку ($ZnSiAs_2$, $ZnGeAs_2$), свинцю ($PbBiSe_2$), кадмію (CdHgTe) і т.д.

В електроніці часто використовують напівпровідникові кристали ***твердих розчинів***: GeSi, Ga(AsP), (InAl)Sb, GaAlAs та ін.

До ***органічних*** напівпровідників належать фталоціанін, антрацен, нафталін, коронен та ін.

4. ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

4.1. Нанокристалічні структури

Сучасні успіхи фізичного матеріалознавства значною мірою обумовлені багаторічним і детальним вивченням структури та властивостей, складних за структурою монокристалічних матеріалів ***макроскопічного об'єму,*** що містять до 10^{21} – 10^{25} атомів/см$^{-3}$. Полікристалічні матеріали також складаються з ***макроскопічних*** (5 – 50 мкм) зерен-кристалітів. Тому не тільки монокристали, але й полікристали мають ***далекий порядок розташування атомів***: у випадку полікристалів неупорядковані межі зерен займають лише 10^{-9} – 10^{-4} від загаль-ного об'єму матеріалу.

Електричні, механічні, теплові, а також магнітні, напівпровідникові, корозійні та інші, потрібні для техніки властивості об'ємних матеріалів, близькі до своїх максимально досяжних значень. Вважається, що навряд чи можна домогтися істотного поліпшення якихось їхніх характеристик тільки за рахунок більш ретельної технології або зміни концентрації складових елементів.

Тому передбачається, що подальший прогрес щодо створення матеріалів з новими властивостями має бути пов'язаний з такими змінами в структурі речовини, що впливають на його ***фундаментальні властивості***, визначені здебільшого для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважаєть-ся науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства зі створення і вивчен-ня структури та властивостей матеріалів, що сконденсовані з дуже ***малих кристалів, кластерів, фрагментів,*** які складаються усього з 10^3 – 10^6 атомів. Матеріал з такою структурою іноді називають наноструктурним композитом.

У навколишньому світі завжди існували й існують наночастинки. (Історію виникнення Всесвіту розглянуто у підрозд. 3.6). Варто додати, що на початку періоду ***речовини*** (останнього, а також триваючого зараз) при охолодженні Всесвіту *водень,* що переважав у Всесвіті, вже утворював кластери нанорозмірів. Потім унаслідок вибухів наднових зірок (близько 5 млрд років тому) утворення і розсіювання в просторі *вуглецю* і *кремнію* привело до утворення «космічного пилу». *Наночастинки* цього пилу взаємодіяли між собою, а також з випромінюванням і полями, істотно впливаючи на динаміку міжзоряного середовища. З появою життя на Землі (близько 4 млрд років тому) роль наноструктур стала масовою і визначальною. Наприклад, структурні елементи *органічних клітинок* мають нанорозміри.

Людина у своїй діяльності використовувала наночастинки давно (хоча

й неусвідомлено). Так, уже дві тисячі років тому у стародавньому Римі використовувався бетон із наночастинок вулканічного пилу, а близько тисячі років тому в Європі було створено художнє скло, забарвлення якого визначалося наявністю в ньому наночастинок срібла і золота.

Уперше науково обґрунтував значущість досліджень і розробок у галузі нанооб'єктів американський фізик, Нобелівський лауреат Р. Фейнман (тому його називають «батьком нанотехнології»). У 1959 р. у лекції «Внизу повнісінько місця: запрошення ввійти в новий світ фізики», прочитаній в Каліфорнійському технологічному інституті, Фейнман звернув увагу на те, що закони фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами, укладаючи їх поштучно в потрібному порядку, створюючи атомні структури із заданими властивостями. Однак рівень розвитку науки і техніки 1950-х років не дозволяв реалізувати такі технології. Нанотехнології стали впроваджувати в електроніку й інші галузі техніки лише наприкінці 80-х років минулого сторіччя.

Нанотехнологія являє собою науково-технічний напрям зі створення матеріалів, функціональних структур і приладів нанометрових розмірів. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

Дослідження і застосування *наноструктурованих матеріалів* являють собою одну з найбільш динамічних галузей створення матеріалів і пристроїв, призначених для важливих застосувань у галузі техніки і медицини. Наноструктурні матеріали виявляють унікальні властивості порівняно з їх двійниками – звичайними об'ємними матеріалами. Наноструктурні матеріали містять у собі сучасні і майбутні технології виготовлення напівпровідників, каталізаторів, матеріалів для очищення навколишнього середовища, біо-логічних матеріалів. Це – майбутнє електротехніки, техніки надміцних ма-теріалів, мікроелектроніки, оптики, біомедицини, науки про продукти хар-чування і фармацевтики.

Для опису властивостей наноматеріалів розвивається особлива галузь науки – нанофізика (табл. 4.1).

Уже давно було виявлено, що зменшення розмірів блоків-кристаликів у речовині (у першу чергу, у металах і сегнетоелектриках) може призводити до істотної зміни їхніх властивостей. Такі зміни виникають, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш помітні, якщо розмір зерен менший за 10 нм. Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна 40 – 150 нм іноді називають ***субмікрокристаліч-***

ними; а якщо середній розмір зерна менший за 40 нм – то ***нанокристалічними***. У цих випадках поняття «далекий порядок розташування атомів речовини» вже не можна застосовувати.

Таблиця 4.1. **Місце нанофізики як науки про властивості частинок «проміжного розміру»**

Атоми або молекули	**Нанорозмірні частинки**	Тверде тіло
Кількість атомів: 1	Кількість атомів: $\mathbf{10^2 – 10^5}$	Кількість атомів: $10^6 – \infty$
Розмір об'єкта: 10^{-1} нм	Розмір об'єкта: **1–10нм**	Розмір об'єкта: 100 – ∞ нм
Квантова хімія	Нанофізика	Фізика твердого тіла

Термін «нано» походить від грецького слова «*nannos*» – карлик. Основні типи нанокристалічних структур показано на рис. 4.1. Їх характерні розміри становлять 5 – 300 нм.

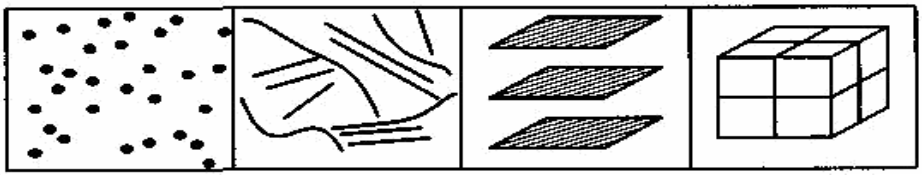


Рис. 4.1. Типи нанокристалічних матеріалів: 0*D* – «нульвимірні» кластери (квантові точки); 1*D* – одновимірні кластери (нанотрубки, волокна і проводи); 2*D* – двовимірні наноматеріали (плівки і шари); 3*D* – тривимірні (нанокомпозити і полікристали)

На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) на рис. 4.2 показано одну з поверхонь наночастинок – розходження в *огранюванні* кристалів, мікрокристалів і наночастинок. На цьому прикладі можна переконатися, що зміна розмірів приводить до зміни форми кристала. Якщо розміри перевищують 100×100 нм^2, то переважає ***кристалічний далекий порядок*** розташування атомів і кристал MgO має звичайну кубічну форму. ***Мікрокристали*** MgO мають тенденцію до гексагональної форми, а нанорозмірний «кристалик» набуває форми додекаедра.

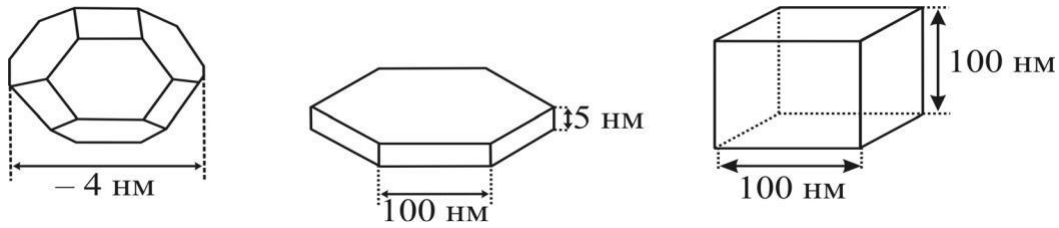


Рис. 4.2. Різні форми оксиду магнію MgO:
4 нм – наночастинка; 5×100 нм^2 – мікрокристал; 100×100 нм^2 – кристал

Деякі з наноматеріалів завжди мають ***ближній порядок*** розташування атомів. До них належать добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). Технічні характеристики таких речовин значно змінені, що дозволяє створити,

наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, яких не можна отримати в матеріалах з далеким порядком розташування атомів.

Властивості ***поверхні*** твердого тіла істотно відрізняються від його об'ємних властивостей. Річ у тім, що на поверхні кристала регулярні електронні зв'язки атомів «обірвані», унаслідок чого рівноважна структура повер-хні облаштована по-іншому, ніж структура об'єму. Дослідження показали, що на поверхні кристала змінюється *кількість атомів в елементарній комір-ці*, з'являється *інша симетрія*, а також змінюються частоти коливання крис-талічних ґраток (*частоти фононів*).

У результаті на поверхні кристала змінюється (зазвичай, знижується) температура Дебая кристала і відповідно зменшується його температура плавлення. Ці властивості належать до фундаментальних, оскільки вони визначаються особливістю зв'язків у твердих тілах. Зниження температури плавлення приповерхневого шару широко використовують у технології виготовлення епітаксільних шарів.

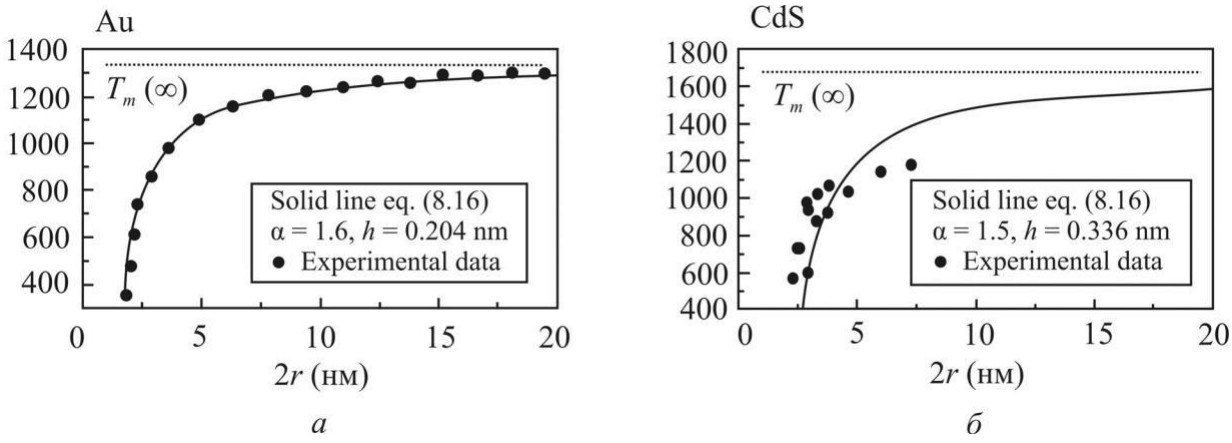


Рис. 4.3. Експериментальні дані про температуру плавлення типового металу (золота) і типового напівпровідника (CdS) залежно від розміру частинок

Зниження температури плавлення наноматеріалів може бути досить великим. Експериментальну залежність температури плавлення мікро- і наноча-стинок двох різних речовин – золота (металевий зв'язок) і напівпровідника су-льфіду кадмію (іонно-ковалентний зв'язок) – показано на рис. 4.3. Видно, що зниження температури плавлення для наночастинок може досягати 1000 К, що використовується в нанотехнологіях.

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що в таких речовинах ***дуже велике значення коефіцієнта відношення площі поверхні до об'єму***, тобто відношення кількостей атомів на поверхні нанокластера і в об'ємі кластера. І чим менший розмір нанокластера, тим більше властивості поверхні впливають на об'ємні властивості. У певному сенсі наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості

поверхні кристала в об'ємні властивості. При цьому залежно від співвідношення поверхні кластерів до їх об'єму властивості тієї або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, змінюючи розміри і форми кластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати.

Крім того, істотно змінюється і ***структурний стан*** самого зерна нанокластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (понад 10 – 50 мкм) кристаликів полікристалів, такі як *дислокації* (які зазвичай мають щільність близько 10^4 см$^{-2}$), а також *вакансії* і дефекти пакування (10^6 – 10^{10} см$^{-3}$) у наноматеріалі часто не можуть утримуватись усе-редині зерна і виходять на поверхню, перетворюючи ***структуру зерна в майже бездефектну***. ***Міжзеренна межа*** відрізняється нестабільністю структури, і тому для нанокристалічних матеріалів характерна висока дифузійна рухливість атомів, що на 5 – 6 порядків вища, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах.

Теоретичну модель утворення нанокластерів різного розміру показано на рис. 4.4. Вважається, що міжатомні зв'язки сферично симетричні (модель щільно упакованих пружних куль). У першому кластері 1 атом оточений 12 атомами, оскільки 12 – максимальне координаційне число. Очевидно, що всього в першому кластері утримується 13 атомів. У цьому найпростішому випадку процентне відношення кількості атомів, що перебувають на поверхні (12), до кількості атомів, що містяться в об'ємі (1), дорівнює 92 %.

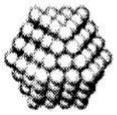
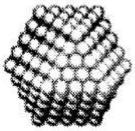
Кластер	Кількість атомів	Відношення, %
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52

Рис. 4.4. Процентне відношення кількості атомів усередині кластера до кількості атомів, розташованих на поверхні

У другому кластері на поверхню додається ще один шар атомів, тому загальна їх кількість 55, а відношення до об'єму дорівнює 76 %. Зі збільшенням кількості атомів у кластерах тільки біля половини з них містяться всередині об'єму.

Узагальнені дані про поверхневу частину атомів у наноструктурах залежно від величини кластера показано на рис. 4.5.

Описаний вище «розмірний» ефект впливає не тільки на властивості кристалічних ґраток, але й на ***енергетичний спектр електронів*** у кластері (наприклад, змінюється ширина забороненої зони напівпровідників). Таким чином, з'являються нові можливості створення напівпровідникових приладів з використанням наностану напівпровідника. Наприклад, через порушення кореля-

ції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються і ***фундаментальні магнітні*** властивості речовин. Особливо дуже змінюються властивості феро-, антифero- і феримагнітних матеріалів. У магнітних матеріалах, сформова-них з «кластерів ближнього порядку», з'яв-ляються нові й значущі для технічного засто-сування властивості.

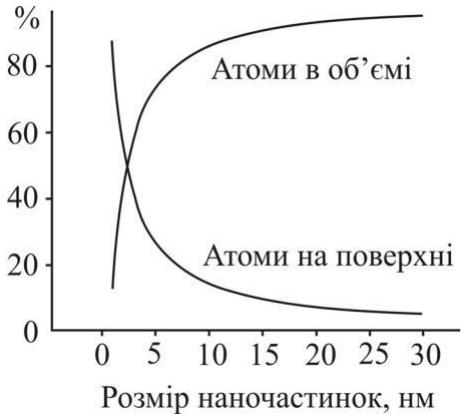


Рис. 4.5. Процентне відношення кількості атомів, що виходять на поверхню нанозерна, до атомів, що містяться в об'ємі, залежно від розміру частинок у нанометрах: за розміру частинок 4 нм близько 50% з них на поверхні

Як приклад залежності «ефективного» магнітного моменту від розміру кластера для основ-них феромагнетиків показано на рис. 4.6. В об'ємному феромагнетику внаслідок спін-орбі-тальної взаємодії, магнітної анізотропії магнітний момент атомів менший від сумарного моменту нескомпенсованих спінів атома (їх 2 для нікелю, 3 для кобальту і 4 для заліза). Як видно з рис 4.5, в ***об'ємному*** феромагнетику ефективний магнітний момент атома набагато менший – він становить близько 0,6 $\mu_Б$ для нікелю, 1,8 $\mu_Б$ для кобальту, 2,2 $\mu_Б$ для заліза ($\mu_Б$ – магнетон Бора, спіновий магнітний момент електрона). У ***наночастинках*** зміна зв'язків атомів зумовлює істотне зростання середнього магнітного моменту атомів, що зі зменшенням розміру частинок прагне до магнітного моменту ізольованого атома. Цей ефект істотно *підвищує магнітну проникність* відповідних магнітних нанокомпозитів і створює інші ефекти.

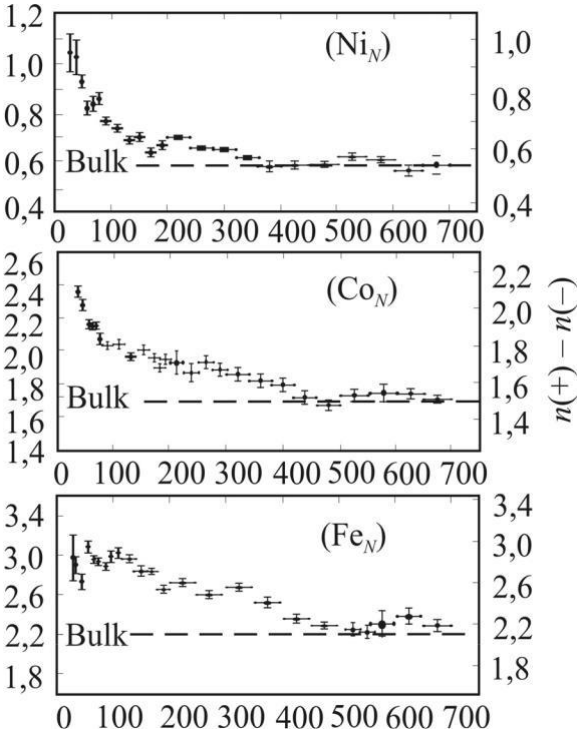


Рис. 4.6. Магнітний момент, розрахований на один атом для феромагнетиків Ni, CO і Fe залежно від розміру частинок в ангстремах (1 А = 0,1 нм; *bulk*)

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

В останні роки були відкриті магнітні напівпровідники і почала розвива-тися нова науково-технічна галузь – ***магнітоелектроніка***, або, як тепер її на-зивають, – ***спінтроніка*** – галузь наноелектроніки, у якій поряд із зарядом елек-трона використовують його спін – для зберігання й опрацювання інформації. Магнітоелектроніка займається вивченням і практичною реалізацією ефектів у пристроях, у яких використовуються спіни електронів. Досліджуються магніт-ні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

Особливе значення для магнітоелектроніки мають сучасні нанотехнології, що дозволяють реалізувати на практиці нові досягнення в галузі нанофізики. Нині інформація опрацьовується напівпровідниковими інтегральними схема-ми, а для її зберігання масово використовуються тверді магнітні диски. Феро-магнітні напівпровідники дозволяють поєднувати процеси опрацювання і збе-рігання інформації.

У магнітних напівпровідниках спостерігається відкритий у 1988 р. ефект гігантського магнітоопору – нанорозмірний ефект у металах і напівпровідни-ках, пов’язаний з наявністю спіну в електронів. Цей ефект виявляється, напри-клад, у зниженні електричного опору матеріалу, в якому послідовно чергу-ються нанорозмірні шари магнітних і немагнітних металів (або напівпровід-ників) під дією зовнішнього магнітного поля. Магнітоопір використовується в магнітних головках, що зчитують інформацію з магнітних дисків, а також в елементах пам’яті. За відкриття та дослідження гігантського магнетоопору Нобелівськими лауреатами галузі фізики в 2007 р. стали А. Ферт (Франція) і П. Грюнберг (Німеччина). Завдяки дослідженням цих учених за останні роки удалося радикально зменшити розміри твердих комп’ютерних дисків. Більш детальну інформацію про цей ефект викладено в підрозділі 4.7.5.

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

Однак тільки в останні 10 – 15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології і застосовують в багатьох галузях техніки.

4.2. Особливості нанофізики

Настільки великий інтерес до дослідження матеріалів у нанорозмірному стані передусім зумовили фундаментальні фізичні, хімічні і біологічні властивості речовин, що істотно змінюються, коли їх складові елементи зменшуються до нанометрових розмірів саме завдяки їх величині, формі, хімічним властивостям поверхні й топології.

Наприклад, шестинанометрові гранули міді мають у п’ять разів вищу Твердість, ніж звичайна мідь. Інший приклад – напівпровідник селенід кадмію CdS може набувати будь-якого забарвлення залежно від розмірів його гранул. Очевидно, що в CdS змінюється при цьому величина забороненої зони в спектрі електронних станів. З цих двох прикладів видно, що властивості малих частинок речовини відчутно відрізняються від властивостей масивного матеріалу.

Через великий науковий і технічний інтерес до наноматеріалів ця галузь стала ареною досить активних досліджень. Розроблено нові молекулярні технології, і очікуються подальші великі «прориви» у технології матеріалів, що дозволять створювати їхню структуру «поатомно» – атом за атомом.

Нанофізика охоплює велику галузь фізичної науки, у якій стикаються різ-ні розділи фізики, хімії і навіть біології. Ця галузь фізики швидко розвивається, оскільки наноструктури мають великі перспективи застосування у військових, космічних, а також у комерційних інформаційних і біологічних технологіях.

Описаний вище «розмірний» ефект суттєво впливає не тільки на спектр коливань кристалічної ґратки, але й на енергетичний спектр електронів (наприклад, змінюється ширина забороненої зони напівпровідників). Таким чином, з’являються нові можливості створення ***напівпровідникових приладів*** з використанням наностану напівпровідника.

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються і магнітні властивості речовин, особливо тих, котрі є феро-, антифero- і феромагнітними. Компактовні з «кластерів ближнього порядку» магнітних матеріали мають нові, корисні для технічного застосування властивості.

Таким чином, зменшення розмірів кластерів-зерен розглядається як ефективний метод керування багатьма властивостями твердих тел. Для таких прогнозів є вагомі підстави. Малий розмір зерна зумовлює великі зміни структури твердого тіла. Якщо вважати в грубому наближенні форму зерна сферичною, діаметр якого d і товщина межі t, то частка міжзеренних меж у загальному об’ємі зерна становить

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

За товщини межі t у три – чотириатомних моношарах (0,5 – 1,5 нм) на поверхневий шар припадає до 50% усієї речовини (див. рис. 4.4). Нагадаймо, що в звичайних кристалах і полікристалічних речовинах це відношення дорівнює $10^{-9} – 10^{-6}$ відповідно.

Сама межзеренна межа нанокомпозиту вирізняється нестабільністю структури, і тому нанокристалічні матеріали характеризуються високою ***дифузійною рухливістю атомів***, що на 5 – 6 порядків вища, ніж звичайних полікристалічних матеріалів. Розвинення дифузії в нанокристалічних матеріалах можуть спричинити:

– більш низька концентрація домішок у міжкристалітних межах порівняно з межами звичайного типу, характерними для полікристалів;

– прискорена дифузія уздовж міжкристалітних меж, що зв'язані між собою й утворюють майже безперервну сітку;

– наявність пористості у нанокристалічних матеріалах.

Дослідження різного роду наноматериалів (Pd, Ag, Ti_2, Mg, WO_3, Zn) та нанокомпозитів (Ag–Mg, Ag–WO_3) показали, що компактований нанокристалічний матеріал у всіх випадках має майже однорідну структуру. Дуже часто спостерігаються когерентні подвійні межі; але ділянки зерен характеризуються періодичною атомною структурою.

Досить важливим для наноелектроніки досягненням є відкриття особливих молекул, утворених атомами вуглецю: фулеренів і нанотрубок. ***Фулерен*** поєднує 60 (C_{60}) або більше (C_{70}, C_{76}, C_{120} і ін.) атомів вуглецю.

Фулерен C_{60} побудовано з 12 пентагональних (п'ятикутних) і 20 гексагональних (шестикутних) симетрично розташованих граней, що утворюють форму, близьку до кулі діаметром близько 1 нм (рис. 4.7). Таку ж форму має футбольний м'яч, що пошитий із шести- і п'ятикутників.

Рис. 4.7. Структура молекул C_{60} і C_{70}

Відкриття фулеренів було результатом досліджень природи міжзоряного середовища. Учені відтворили умови, у яких пари вуглецю в зовнішніх шарах особливих зірок («червоні гіганти»), і в результаті зафіксували процес утворення фулеренів C_{60} у подібних умовах. Висока енергія зв'язку атомів вуглецю в кластерах фулеренів (~ 7 еВ на атом) і властивості симетрії молекул визначають їх аномально *високу термічну стабільність*. З експериментальних даних випливає, що молекула C_{60} зберігає свою термічну стабільність за температури до 1700 К.

Вуглецеві молекули-кластери C_{60} (як і C_{70}) можуть утворювати тверді кристали – ***фулеріти.*** В них кластери фулеренів об'єднані в кристал силами

Ван-дер-Ваальса з великими порожнечами між фулеренами. Розміщення в цих порожнечах атомів лужних елементів перетворює спочатку діелектричні властивості фулеренових кристалів у напівпровідникові властивості, а за низьких температур – у надпровідні.

Після виявлення (1984 р.) фулеренів почалися інтенсивні пошуки інших форм вуглецевих наночастинок. У 1991 р. були виявлені трубчасті структури з атомів вуглецю – вуглецеві ***нанотрубки*** (рис. 4.8). Вони утворюються згортанням гексагональної площини ґратки графіту, що складається із шестигранних осередків, у вершинах яких розташовуються атоми вуглецю.

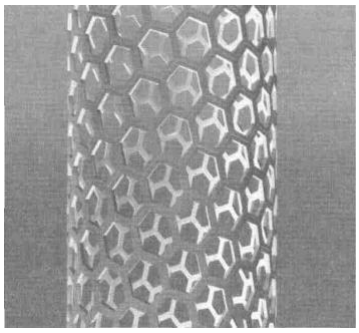


Рис. 4.8. Схематичне зображення одношарової вуглецевої нанотрубки циліндричної структури

Нанотрубки – це квазіодновимірні вуглецеві ниткоподібні кристали, що характеризуються трубчастою структурою, властивості якої порівнянні з властивостями ідеального графітового волокна. Діаметр таких трубок зазвичай не перевищує декількох нанометрів (~ 0,4 нм – одношарові і до 100 нм – багатошарові), а довжина – від десятих часток мікрона до декількох мікронів. На поздовжньому зрізі виявляється, що кожна нитка складається з одного або декількох шарів, кожний з яких являє собою гексагональну сітку графіту (рис. 4.8). Основу такої сітки складають шестикутники, у вершинах кутів яких розташовані атоми вуглецю. В усіх випадках відстань між шарами становить 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами в кристалічному графіті. Верхні кінці трубочок закриті одно- або багатошаровими напівсферичними кришечками, кожен шар яких складений із шестикутників і п’ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фулерену. Вуглецеві нанотрубки можуть бути одно- і багатошаровими (рис. 4.9).

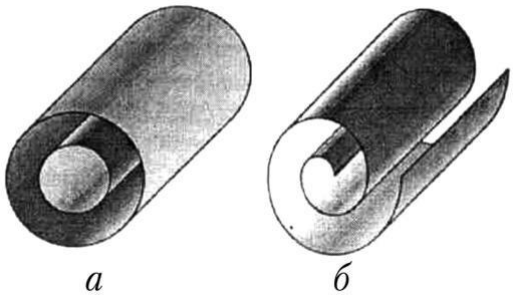


Рис. 4.9. Моделі поперечного перерізу багатошарових нанотрубок:
а – «російська мотрійка);
б – сувій

Унікальність структури нанотрубки полягає в спіральному розташуванні вуглецевих шестикутників на поверхні шару, що являє собою ґратку. Спіральна структура, що характеризується симетрією конфігурації і діаметром трубки (кожний з цих параметрів визначає розмір повторюваного структурного елемента), вносить значні зміни в електронну щільність станів, і, отже, зумовлює унікальні електричні властивості нанотрубок. Ще одним факто-

ром впливу є топологія, тобто певним чином орієнтована геометрична конфігурація окремих шарів у кожній трубці, що дуже впливає на фізичні властивості. Поєднання розміру, структури й топології наділяє нанотрубки незвичайними механічними властивостями (стійкістю, міцністю, твердістю або гнучкістю при деформаціях), а також особливостями перенесення електрич-ного заряду (когерентним переміщенням електронів).

За характером електричної провідності нанотрубки можуть бути напівпровідниковими або металевими залежно від їх структурної організації, керованої технологічно. Більш того, вуглецеві трубки можуть бути наповнені «моноатомними нитками» різних металів або сполук. Внутрішня поверхня нанотрубок може бути настільки велика, що можна створювати структури з питомою поверхнею 500 $м^2/м$ – перспективні для акумуляції водню.

Таким чином, вуглецеві нанотрубки мають надзвичайні електричні, механічні, магнітні й електронні властивості, причому ці властивості можна модифікувати технологічними впливами. Вуглецеві нанотрубки широко застосовують на практиці. Нині виготовляють нанотрубки не тільки з вуглецю, але й з інших матеріалів.

4.3. Від напівпровідникової мікроелектроніки до наноелектроніки

Різні галузі науки і техніки мають як причини, так і методи розвитку нанофізики. Для ***наноелектроніки*** найбільш значущими є особливе *поводження електронів* у нанокластерах різної форми, що співрозмірні з довжиною хвилі де Бройля. Квантоворозмірні ефекти, відповідно до яких побудовано специфіку дії багатьох наноелектронних приладів, реалізуються за умови, що середня довжина «вільного» пробігу електронів перевищує розміри використовуваного нанокластера (при цьому його грані мають бути досконалі для забезпечення відбиття хвилі де Бройля)

Що стосується «вільних» електронів у кристалах металів і напівпровідників, то довжина хвилі де Бройля в металах $\lambda \sim 0{,}6$ нм, що порівнянно з параметром кристалічної ґратки. Відповідні нанокластери мають бути настільки малими, що їх реалізація складна. Однак у напівпровідниках, навіть за кімнатних температур, довжина хвилі де Бройля набагато більша, ніж у металах. Для кремнію, наприклад, $\lambda \approx 8$ нм, а для арсеніду галію $\lambda \approx 30$ нм. Тому в напівпровідниках спостерігати квантоворозмірні ефекти набагато легше, ніж у металах.

Сучасна наноелектроніка ґрунтується на численних досягненнях фізи-

ки твердого тіла, зокрема ***фізики напівпровідників***. У 1962 р. Л. Келдиш довів можливість створення в кристалі особливої періодичної структури, що називають ***надграткою*** – кристалічною структурою, яка характеризується не тільки ***атомним*** періодичним потенціалом, властивим будь-якій кристалічній ґратці, але й ***додатковим потенціалом***, період якого істотно перевищує атомарні розміри, але відповідає ***наномасштабам***.

Надгратки можуть створюватися у провідникових, магнітних і напівпровідникових матеріалах. Однак найбільш повно досліджені саме напівпровідникові надгратки, що складаються з послідовних наношарів напівпровідників, які розрізняються за складом. У цьому випадку надґратки можуть розглядатися як одновимірні системи потенціальних ям, розділених порівняно вузькими потенціальними бар'єрами з помітною тунельною прозорістю.

На основі надґраток створено прилади з від'ємною (***N-подібною***) вольт-амперною характеристикою, що здатні підсилювати і генерувати електромаг-нітні коливання, а також ефективні світловипромінювальні прилади і прилади іншого призначення.

У надґратках може виявлятися резонансний тунельний ефект. Він полягає в різкому збільшенні ймовірності проходження електронів крізь дво- або багатобар'єрну структуру, коли початкова енергія електрона збігається з енергетичним рівнем у суміжній потенціальній ямі (резонансний рівень). Такий ефект широко використовують у наноелектроніці для розроблення надшвидкодійних приладів. Використання резонансного тунелювання для створення швидкодійних приладів було реалізовано лише в 1970 р. завдяки появі технологічного методу молекулярно-променевої епітаксії. Натепер молекулярна епітаксія – найефективніший метод нарощування на плоску підкладку шарів іншої сполуки нанорозмірної товщини. Такі двовимірні (2*D*) шари є *квантовими ямами* для електронів, що поширюються перпендикулярно до цих шарів. У цьому сенсі звичайні кристали, які не мають надґраток, належать до тривимірних (3*D*) структур.

У 1986 р. К. Лихарьов теоретично передбачив кулонівську блокаду тунелювання й одноелектронне тунелювання, тобто проходження електронів крізь тунельний бар'єр по одному. Ці ефекти підтвердилися експериментально. На їхній основі створено одноелектронні транзистори й елементи пам'яті.

Після надграток були теоретично описані й отримані на практиці ***одновимірні*** 1*D* (малі в двох вимірах) і нульвимірні 0*D* (малі у всіх трьох вимірах) наноструктури, названі *квантовими дротами* (нитками) і *квантовими точками* відповідно.

Відзначимо, що в кожному шарі надгратки 2*D* (двовимірна потенціаль-

на яма) рух електронів обмежений лише в одному вимірі і реалізується в цьому вимірі за рахунок тунельного ефекту. У площині істотних обмежень для руху електронів немає. У квантовій нитці (1*D* розмірності) рух електронів обмежений у двох вимірах. У квантових точках (0*D* розмірності) рух електронів обмежений у трьох вимірах (у нанорозмірному кристалику).
У цьому випадку реалізується останній варіант розмірного квантування, коли модифікація електронних властивостей найбільш виражена. Енергетичний спектр електрона, що розміщений у квантовій точці, дискретний, подібний до енергетичного спектра електрона в ізольованому атомі. Однак реальна квантова точка може містити і багато тисяч атомів. Наприклад, квантова точка в арсеніді галію, що має розмір 14 нм, містить понад 10^5 атомів.

Квантові ями, квантові нитки і квантові точки відкривають широкі можливості створювати різні наноелектронні прилади. Деякі можливості застосування напівпровідникових нанотехнологій в електроніці ілюструє рис. 4.10.

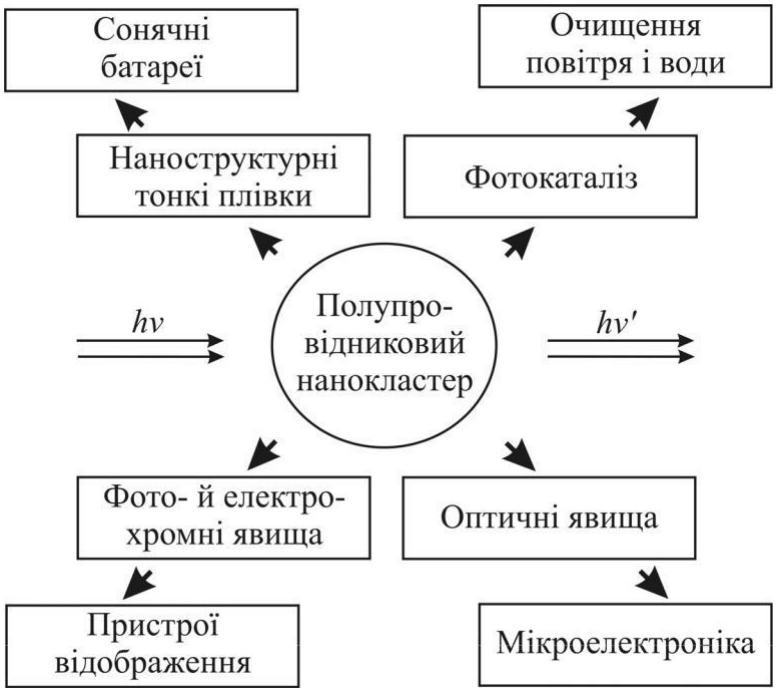


Рис. 4.10. Основні напрями досліджень і застосувань нанотехнологій в галузі напівпровідників

За попередні сто років змінили одне одного три покоління електроніки (лампова, напівпровідникова й інтегральна) та зародилася й успішно розвивається наноелектроніка. На підставі фізичних і хімічних досліджень у кожному новому поколінні електроніки використовувалися принципово нові підходи. Проте кожне нове покоління електроніки акумулювало колишні на-укові й інженерні досягнення, що сприяли її подальшому розвитку.

З рис. 4.11 легко помітити аналогію фундаментального підсилювального приладу вакуумної електроніки – лампового тріода – й основного підсилюваль-

ного приладу напівпровідникової та інтегральної електроніки – польового тран-зистора. У тріоді електрони надходять з катода, піддаються керувальному впливу слабкого сигналу сітки і підсиленим за потужністю потоком досягають анода. У транзисторі електрони надходять з витоку і по шляху до стоку підда-ються керувальному впливу затвора. При цьому лінійні розміри транзистора менші, ніж вакуумної лампи в $10^4 – 10^6$ разів.

Перехід до інтегральних мікросхем став можливим, оскільки, як виявилося, всі елементи електронної схеми можна виготовляти не з різних, а ***з одного матеріалу***, причому напівпровідникового. Таким матеріалом став кремній. Застосування матеріалу *одного типу* давало змогу створити ***всі елементи*** електронної схеми безпосередньо в одному зразку цього матеріалу і, з'єднавши елементи між собою, одержати працездатну електричну мікросхему (*chip* – чип).

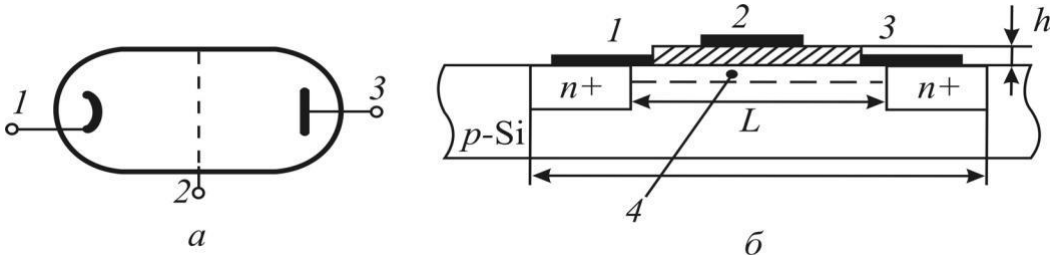


Рис. 4.11. Порівняння тріода і польового транзистора: *а* – вакуумний тріод: *1* – катод, *2* – сітка, *3* – анод; *б* – польовий транзистор з індукованим каналом *n*-типу: *1* – витік, *2* – затвор, *3* – стік, *4* – індукований канал, шар підзатворного діелектрика заштрихований

Перші працюючі (1959 р.) найпростіші чипи складалися з десятка елементів, але вже в 1970 р. мікросхеми включали до 10 тисяч елементів. Прогрес в електроніці супроводжувався швидким зменшенням вартості електронних пристроїв.
У 1958 р. один транзистор коштував близько десяти доларів, а в 2000 р. за цю ж ціну можна було придбати мікросхему з десятками мільйонів транзисторів. У сучасних мікросхемах масового виробництва для вмикання або вимикання транзистора необхідно близько 1000 електронів. До кінця першого десятиліття XXI ст. завдяки мініатюризації кількість необхідних електронів зменшиться до десяти, і уже ведуться роботи зі створення одноелектронного транзистора.

На основі статистичної обробки даних про збільшення кількості транзисторів на чипі Мур установив, що «кількість транзисторів на напівпровідниковому кристалі подвоюється приблизно кожні два роки» (закон Мура). Відповідно зменшується розмір кожного елемента (рис. 4.12). Як видно з цього рисунка, за таким же (експонентним) законом зростає й обсяг продажів мікроелектронної продукції.

Закон Мура не має фізичної основи, а лише фіксує розвиток технології виготовлення мікроелектронних схем. Однак в останні роки з'ясувалося, що

простою зміною розмірів електронних приладів подальше підвищення щільності цих приладів на чипі стає дедалі складніше через обмеження.

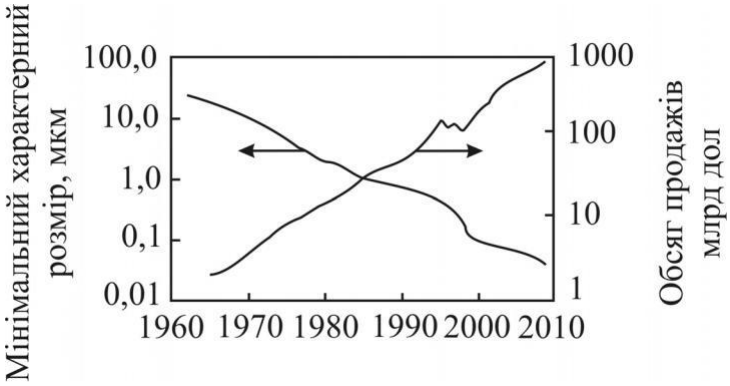


Рис. 4.12. Зменшення з роками мінімального характерного розміру електронних елементів і збільшення обсягу продажів електроніки

Можна вважати, що наноелектроніка народилася з принципових обмежень, що виникли на шляху мікромініатюризації елементів схем. Теоретично очікувалося (експериментальні дослідження останніх років ці очікування підтвердили), що характер процесів, які відбуваються в елементах, порівнянних з довжиною хвилі де Бройля, принципово змінюється. Ці елементи перестають працювати як «класичні» напівпровідникові прилади. Виникають розмірні ефекти, що встановлюють абсолютну (фізичну) межу традиційного розвитку електроніки.

Однак ці ж ефекти відкривають широку перспективу розвитку наноелектроніки на нових принципах (деякі з них розглянуто далі). Таким чином, розвиток мікроелектроніки створив основу для наноелектроніки, що й сприяло прискоренню досліджень електронних властивостей нанорозмірних об'єктів. Спостерігається пряма наступність між нано- і мікроелектронікою.

Наступність ця демонструється на прикладі розвитку технології формування швидкодійних польових транзисторів (рис. 4.11, *б).* Транзистор цього типу функціонує завдяки виникненню індукованого провідного каналу (інверсійного *n*-шару) під дією електричного поля, створюваного керувальним потенціалом на затворі. Потрібна для обчислювальних пристроїв швидкодія транзистора підвищується зі зменшенням довжини каналу транзистора *L* і товщини підзатворного шару діелектрика *h*.

Мінімальна довжина *L*, що визначає ***швидкодію*** транзистора, залежить від його розміру δ. У свою чергу, розмір транзистора визначається можливостями технології. Наприклад, якщо розмір польового транзистора δ = 0,13 мкм, дов-жина каналу *L* може бути зменшена до 0,07 мкм (70 нм). Чим менший розмір, тим більше транзисторів може розміститися на чипі.

Більш детально змінювання розмірів ***елементів*** інтегральної (мікроелектронної) схеми за роками і прогноз до 2012 р. показано на рис. 4.13. З цього рисунка видно, що за період 1960 – 2000 рр. розмір елемента зменшився приблизно в 100 разів. Близько 1990 р. мікроелектроніка переборола мікронний рубіж, а після 2000 р. елементи інтегральних схем набули *наномасштабів*.

Дійсно, корпорація *Intel* для масового виробництва інтегральних схем у 2007 р. використовувала базовий розмір δ = 45 нм (L = 20 нм). У 2009 р. прогнозується зниження базового розміру до δ = 32 нм (L = 15 нм), а в 2011 р. очікується δ = 22 нм (L = 10 нм). Таким чином, у найближчі роки класична мікроелектроніка забезпечить виробництво інтегральних схем на основі схемних елементів, топологічні розміри яких наближаються до середини наногалузі (див. рис. 4.12). Деякі досить важливі розміри транзисторів наближаються вже до нижньої межі наногалузі. Такою є товщина h підзатворного діелектричного шару (див. рис. 4.11, *б*). У процесорах польових транзисторів деяких компаній цей шар знижено до товщини h = 1,4 – 1,2 нм, що відповідає 6 – 5 атомним шарам. За електричної напруги 1 В напруженість поля в шарі підзатворного діелектрика становить не менше як 10^7 В/см, що вище від пробивної напруги більшості діелектриків. Подальше зменшення товщина бази у польових транзисторах, що функціонують за «класичним» механізмом, навряд чи можливо.

Таким чином, мікроелектроніка стимулювала істотні розроблення в галузі наноелектроніки, і не стільки своїми успіхами, скільки труднощами, що вини-кають у разі зменшення мікроелектронних елементів і наближення до фізичної межі мініатюризації напівпровідникових інтегральних схем. Для подолання цих труднощів були потрібні глибокі фізичні дослідження електронних, оптичних і магнітних властивостей нанорозмірних об’єктів, а також процесів, за допомо-гою яких можна створювати ці об’єкти.

Рис. 4.13. Зниження з роками максимального розміру елементів інтегральної схеми

Як видно зі схеми на рис. 4.13, поблизу нижньої межі наноділянки існують матеріальні структури, утворені молекулами. Натепер відомо близько 300 тисяч неорганічних молекул і близько семи мільйонів органічних молекул. Серед настільки великої кількості різних за складом і структурою органічних молекул виявлено багато таких молекул, які у певних умовах виявляють властивості провідників, напівпровідників, діелектриків, магнітних матеріалів, приймачів і випромінювачів світла, діодів, транзисторів, елементів пам’яті. На основі цих передумов зародилася ідея створення ***молекулярної електроніки***.

Уже існують найпростіші принципові молекулярні схеми, а також поступово вирішується дуже складне завдання створення методів приєднання контактів до окремих молекул. Очікується поява молекулярних комп'ютерів; вкладаються великі інвестиції в розвиток цієї галузі і розроблено кілька гіпотетичних схем. Якщо кожен транзистор буде складатися з однієї молекули, то процесор з 10^9 таких транзисторів буде розміром з піщину. При цьому продуктивність його зросте в сотні або навіть у тисячу разів порівняно із сучасним транзистором, а енергоспоживання буде дуже низьким.

Незважаючи на те, що теоретичні основи молекулярної електроніки достатньо розроблені і створені діючі прототипи багатьох елементів, реальне ви-готовлення молекулярних схем надто складне, і поки що молекулярна елект-роніка – тільки один з перспективних напрямів наноелектроніки.

Ще один з перспективних напрямів наноелектроніки пов'язаний з квантовими обчисленнями (зі створенням квантових комп'ютерів). У звичайних цифрових ЕОМ інформація подається у вигляді послідовності символів «0» і «1». Біт інформації відповідає вибору однієї з цих цифр. Послідовність N циф-рових бітів дозволяє подати будь-яке число в інтервалі від 0 до $2^N - 1$.

У квантових обчисленнях оперують квантовими бітами; коротко – кубітами, хвильовими функціями станів квантовомеханічної дворівневої системи (наприклад, станів електронного спіну ±1/2). Один кубіт може передати тільки один біт інформації. Але система з N дворівневих квантових елементів може бути *в суперпозиції* з $2N$ станів. У квантових комп'ютерах інформація передається, зберігається й опрацьовується у вигляді хвильової функції N кубітів. Якщо послідовність N цифрових бітів може задати одне з 2^N чисел, то послідовність N кубітів задає всі ці 2^N чисел одночасно. Тому за допомогою квантових комп'ютерів можна вирішувати більш складні завдання, ніж за допомогою звичайних. Обсяг і швидкість операцій з інформацією в багато разів збільшується завдяки не тільки зменшенню часу однієї операції, але й тому, що виконується *одночасна обробка* відразу всіх амплітуд 2^N станів, тоді як у класичному комп'ютері така операція вимагала б 2^N кроків. Такі завдання можуть стати актуальними в зв'язку з потребою моделювати електронні процеси у приладах наноелектроніки, зокрема молекулярних схем.

Багато наукових і технічних розробок, що відкривають перспективи створення наноелектронних елементів, які функціонують на нових принципах, було б важко реалізувати на практиці, якби не було розроблено відповідної дослідницької і технологічної апаратури. До такої апаратури належать, насамперед, сканувальний тунельний мікроскоп і сканувальний атомно-

силовий мікроскоп. Сканувальні зондові мікроскопи відіграють таку велику роль у нанотехнологіях, що їх називають «очима і пальцями» нанотехнології.

Сканувальний тунельний мікроскоп (1981) дає зображення металевих і напівпровідникових поверхонь з атомним масштабом. Він дозволяє переміщувати окремі атоми вздовж поверхні, переносити їх і поміщати в задані точки, робити поштучне укладання атомів і молекул, синтез і розкладання окремих молекул. Розроблено нові методи дослідження морфології поверхонь і розподілу фізичних властивостей поверхонь з атомним масштабом, а також методи локальної обробки і модифікації поверхонь у масштабі одиниць нанометрів.

Сканувальний атомно-силовий мікроскоп (1986) – багатофункціональний інструмент. Він створює, як і тунельний мікроскоп, зображення поверхонь з атомним масштабом. Використовують його для дослідження морфології поверхонь, розподілів приповерхневих силових і температурних полів, розподілів фізичних властивостей поверхонь і для дослідження поверхневих процесів (наприклад, травлення). Атомно-силовий мікроскоп, як і тунельний мікроскоп, використовують для локальних модифікацій поверхонь у нанометровому масштабі. На основі атомно-силового мікроскопа ведуться розробки ультращільного запису інформації і надчутливих сенсорів.

Наноелектроніка натепер тільки починає розвиватися – мікроелектроніка переживала такий період у 1960 – 1970 рр. У той час також передбачалися багато можливих напрямів розвитку мікроелектроніки: плівкової, твердотільної, напівпровідникової, діелектричної, магнітної, акустичної, оптичної та ін. У результаті конкуренції цих напрямів були, по-перше, знайдені ефективні компромісні рішення, по-друге, найбільш перспективні галузі електроніки знайшли свої сфери застосування. Компромісом стало, наприклад, об’єднання плівкової і твердотільної електроніки. Тепер домінують гібридні інтегральні мікроелектронні схеми. У них деякі елементи (здебільшого пасивні й з’єднувальні) виготовляють у плівковому виконанні, а інші (активні) – у твердотільному. Конкурентну боротьбу витримує той напрям в електроніці, що допускає створення високоефективних масових технологій, забезпечених ресурсами. Наприклад, у мікроелектроніці – це інтегральна твердотільна кремнієва електроніка.

Аналогічним чином у наноелектроніці розробляється декілька потенційно перспективних напрямів розвитку – одноелектроніка, молекулярна електроніка й інші; досліджуються прототипи електронних пристроїв у межах кожного з напрямів. Згодом і в нанотехнологіях очікується добір обмеженої кідькості найбільш ефективних варіантів.

Істотно, що вже в ході розвитку мікроелектроніки виникла потреба в глибокій інтеграції знань різних напрямів фундаментальних наук і техніки. Натепер така потреба у наноелектроніці підвищується.

4.3. Потенціальні ями, бар'єри і тунелювання

Енергетична модель атома (рис. 3.17) дозволяє пояснити багато його властивостей. Саме енергетичні моделі будь-яких квантових систем використовують для аналізу властивостей цих систем. Як приклад на рис. 4.14 показано енергетичний спектр найпростішого атома – водню. Потенціальна енергія в цьому випадку описується законом Кулона: $U(r) = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$, де r – відстань від електрона до ядра. Точці A відповідає перша стаціонарна боровська орбіта з головним квантовим числом $n = 1$ і енергією $E_1 = -13{,}6$ еВ. Радіус цієї орбіти $r_1 = 0{,}053$ нм. У стаціонарному стані ($n = 1$) імовірність перебування електрона на цій орбіті максимальна. Інші стани (якщо $n = 2, 3$ …) з більшою енергією (E_2, E_3 …...) є збудженими. Якщо електрону в основному стані E_1 надати енергію, більшу або рівну 13,6 еВ, то електрон виявиться вільним.

Енергетичний підхід спирається на закон збереження енергії і тому є універсальним. Графік 4.14 дає уявлення про *потенціальну яму,* висота стінок якої являє собою *потенціальний бар'єр.* Метод потенціальних кривих дозволяє за відомих значень розподілу енергії визначити динамічні параметри рухомої частинки.

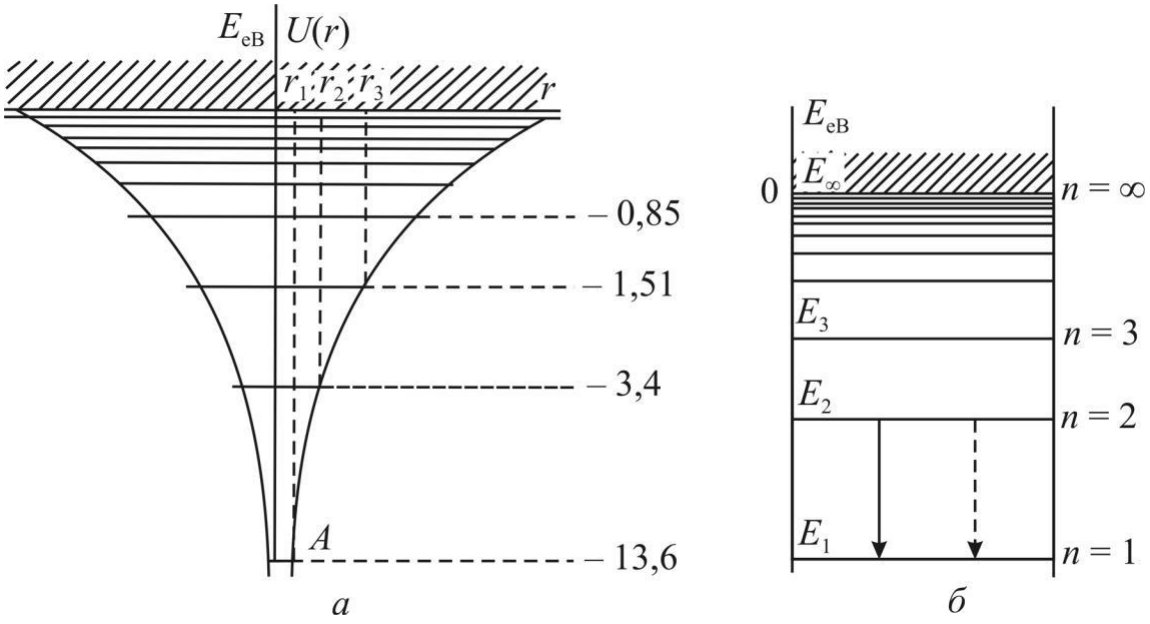


Рис. 4.14. Енергетична модель атома водню

Відповідно до класичної механіки тіло здатне перебороти потенціальний бар'єр тільки за умови, що його енергія *перевищує* потенціальну енергію на вершині бар'єра. Зовсім інакше поводиться квантова частинка. Для неї існує

відмінна від нуля імовірність проникнути за бар'єр навіть за умови, що енер-гія цієї частинки *менша* від висоти потенціального бар'єра. Такий квантово-механічний ефект називають ***ізоенергетичним тунелюванням***.

З погляду класичної фізики у тунельному ефекті порушується закон збереження енергії. Для квантової фізики тунельний ефект можливий за умови переборювання «дефіциту» енергії частки ΔE протягом малого часу $\Delta t = \hbar/(2\Delta E)$ відповідно до співвідношення невизначеностей. Тому з погляду квантової фізики, якщо саме за такий час частинка тунелює крізь бар'єр, то закон збереження енергії ***не порушується***. Річ у тім, що після тунелювання частинка ***зберігає свою енергію***. Тунельний ефект покладено в основу дії тунельного діода; його використовують в інших приладах наноелектроніки.

Друга особливість поводження квантової частинки в потенціальній ямі нано- і атомарних розмірів полягає в тому, що її ***енергетичний спектр є дискретним***. Дискретність спектра покладено в основу функціонування багатьох наноелектронних структур. Конфігурації реальних потенціальних ям і бар'єрів у мікросвіті залежать від геометричних особливостей тих полів, що утворють ці ями. Наприклад, потенціальну яму для електрона, що рухається в електричному полі ядра атома водню, показано на рис. 4.14.

Поведінку мікрочастинки в потенціальній ямі можна визначити, розв'язавши рівняння Шредінгера за відповідних початкових умов. Це диференціальне рівняння; для його розв'язання необхідно знати, як залежить потенціальна енергія мікрочастинок від координат, тобто має бути задано функцію $U(x, y, z)$. Тут і далі будемо припускати, що ця функція не залежить від часу (оскільки мікрочастинка перебуває в стаціонарному стані). Для з'ясування основних особливостей поводження мікрочастинки в потенціальній ямі досить розглянути ***одновимірний*** випадок $U(x)$ і яму ***прямокутної форми*** (рис. 4.15, *а*).

Ширину ями позначено через l, а її глибину – U^0. У цій моделі ширина бар'єрів, що обмежують потенціальну яму праворуч і ліворуч, нескінченна. Глибина ями U^0 може змінюватися від деякого кінцевого значення до нескінченності (коли яму можна вважати необмежено глибокою). Розв'язання рівняння Шредінгера дає змогу визначити енергетичний спектр розглянутої мікрочастинки, тобто повний набір значень її енергії E і хвильову функцію $\Psi(x)$, при цьому квадрат модуля $\Psi(x)^2$ є щільністю імовірності знайти мікрочастинку в точці x.

Можна показати, що на ширині ями l укладається ***ціла кількість півхвиль*** хвилі де Бройля: $L \approx n(\lambda/2)$.

Для нескінченно глибокої ями хвильова функція виражається через три-

гонометричні функції: через косинуси за непарного n (n = 1, 3, 5) і через синуси за парного n, що й показано на рис. 4.15, *б* пунктирними кривими. З рисунка видно, що в розглянутому випадку амплітуда хвилі де Бройля в точках $x = \pm l/2$ перетворюється в нуль. Отже, якщо $U^0 \Rightarrow \infty$, мікрочастинка не може ні проникнути всередину бар'єра, ні вийти за межі ями. Однак, якщо глибина ями кінцева, то амплітуда хвилі де Бройля в точках $x = \pm l/2$ не перетворюється в нуль за будь-яких n і ***має продовження усередині бар'єра***.

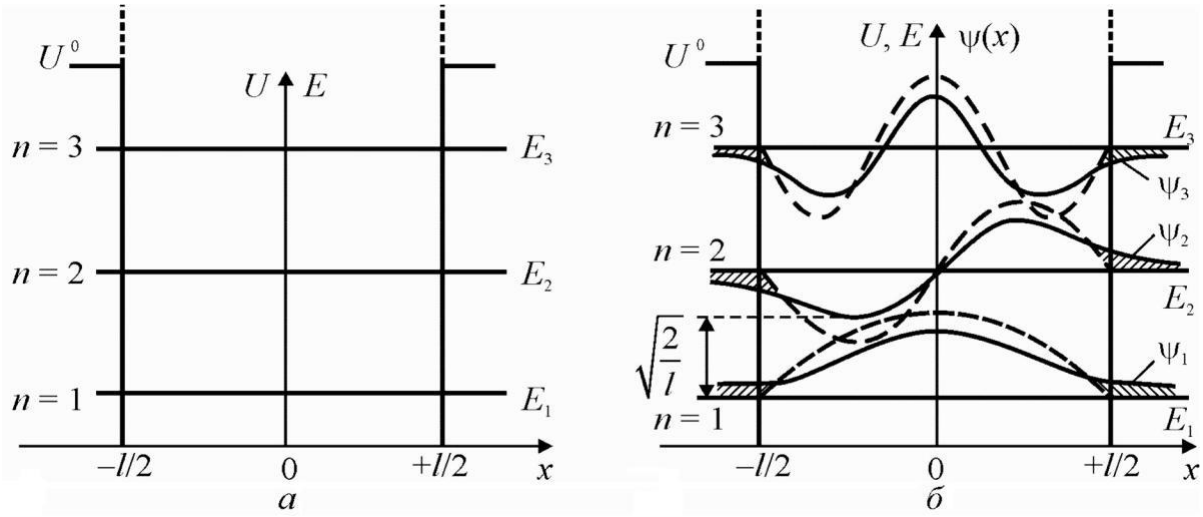


Рис. 4.15. Одновимірна потенціальна яма: *а* – енергетичний спектр мікрочастинки в потенціальній ямі (три енергетичні рівні E_1 E_2, E_3); *б* – хвильові функції $\Psi(x)$ для трьох станів (n = 1, 2, 3) мікрочастинки в потенціальній ямі (пунктирами показано нескінченно глибоку яму)

Цей важливий випадок на рис. 4.16 показано суцільними кривими в заштрихованих ділянках. Інакше кажучи, мікрочастинка в потенціальній ***ямі кінцевої глибини*** U^0 може проникати всередину бар'єра за енергій E, менших за U^0, що суперечить закону збереження енергії класичної фізики і не спостерігається в макросвіті.

Крім того, з рис. 4.16, де показано щільність імовірності за трьох різних значень n, випливає, що енергетичний спектр квантової частинки дискретний, причому її мінімальна енергія не дорівнює нулю ($E_1 > 0$). Ця енергія називається ***нульовою*** і часто позначається через E_0. Наявність нульової енергії властива будь-яким квантовим системам: фізичному вакууму, кваркам в адронах, нуклонам у ядрах атомів, електронам в атомах, атомам у молекулах і кристалах.

З рис. 4.16 випливає також, що ймовірності знайти мікрочастинку в різних точках усередині ями неоднакові. Є точки, імовірність «відвідування» яких частинкою максимальна. Їх називають пучностями (x_n). Є також такі точки, у яких частинок не буває, це – вузли (x_y). Таке поводження не властиве ***макрочастинкам***.

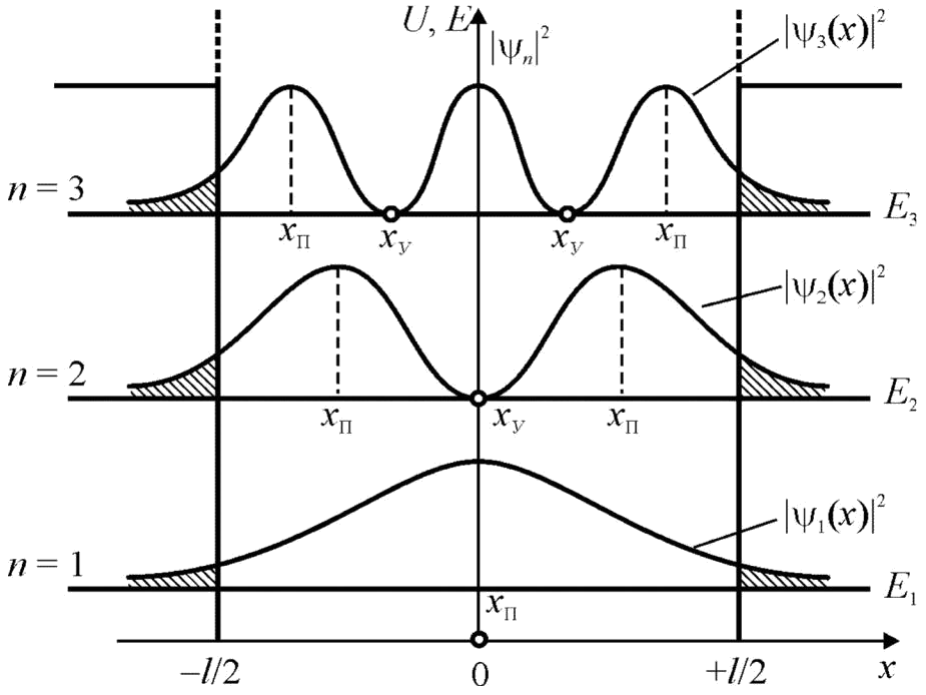


Рис. 4.16. Щільність імовірності $\Psi(x)^2$ перебування мікрочастинки в різних точках x для випадку потенціальної ями кінцевої глибини

Особливо важливо, що імовірність проникнення мікрочастинки ***в ділянку бар'єра*** ($x = \pm l/2$) не дорівнює нулю, а лише поступово зменшується зі збільшенням відстані від межі бар'єра (заштриховані ділянки на рис. 4.16). Якщо ширина бар'єра не нескінченна, то є відмінна від нуля імовірність проникнення мікрочастинки за межі бар'єра (тунельний ефект). Тунельний ефект є основою дії багатьох схемних елементів наноелектроніки. Тому розглянемо особливості цього ефекту більш докладно.

Рис. 4.17. Прямокутний потенціальний бар'єр: ΔN` – кількість невдалих спроб мікрочастинки перебороти бар'єр ($N = \Delta N + \Delta N$ '). ($W = \Delta N/N$); d – ширина бар'єра; U^0 – його висота, ($U^0 - E$) – «дефіцит» енергії частинки усередині бар'єра; W_0 – передекспонентний множник

Пояснення тунельного ефекту зручно подати на прикладі, показаному на рис. 4.17, коли потенціальний бар'єр має прямокутну форму. Імовірність проникнення мікрочастинки масою m за межі потенціального бар'єра можна виразити формулою

$$W = W_0 \exp[-2/\hbar\sqrt{2m(U^0 - E)}d], \qquad (4.1)$$

де W – коефіцієнт прозорості потенціального бар'єра – дорівнює відношенню кількості вдалих спроб частинки проникнути за бар'єр ΔN до загальної кількості таких спроб N.

Із формули (4.1) випливає, що ймовірність W тунельного ефекту зменшується зі збільшенням маси частинки, товщини потенціального бар'єра і дефіциту енергії ($U^0 - E$).

4.4. Квантоворозмірні ефекти

Залежність властивостей твердого тіла від його розміру характерна для фізики. Наприклад, у ***п'єзоелектрику*** частота п'єзорезонансу і діелектрична проникність залежать від його розмірів. Магнітна проникність ***феромагнітних*** плівок і діелектрична проникність ***сегнетоелектричних*** плівок залежать від їх товщини.

Що стосується ***електропровідності*** нанорозмірних частинок, то, крім ефекту квантування електричного заряду на малих відстанях, починають позначатися ***хвильові властивості*** частинок. Довжина когерентності електронної хвилі у твердому тілі за звичайної температури становить декілька нанометрів. Тому на відстанях 1 – 10 нм починають виявлятися хвильові властивості електронів. Виражається це в тому, що речовина в малих кількостях не завжди може бути однозначно ізолятором, провідником чи напівпровідником. Наприклад, деякі хімічні елементи, що містять 20, 50 і 100 атомів, будуть послідовно проходити стадію ізолятора, напівпровідника і провідника відповідно.

Розмірний ефект виникає, якщо довжина тіла, принаймні в одному вимірі, стає порівнянною з деякою критичною величиною $l_{кр}$. Для класичних розмірних ефектів $l_{кр}$ – це класична величина, наприклад дифузійна довжина, довжина вільного пробігу електронів і т.ін.

Квантоворозмірні ефекти. В електронних структурах квантоворозмірні ефекти спостерігаються тоді, коли роль критичної довжини $l_{кр}$ відіграє довжина хвилі де Бройля λ для електронів, тобто коли розмір структури хоча б в одному вимірі має порядок λ. Таким чином, квантоворозмірні ефекти обумовлені хвильовою природою електронів.

У нанорозмірних ділянках поведінка електронів визначається відбиттям електронних хвиль від меж розділу таких ділянок, а також інтерференцією електронних хвиль або проходженням хвиль крізь потенціальні бар'єри, квантуванням енергії електронів, просторово обмежених у своїх переміщеннях, проходженням електронів крізь нанометрові діелектричні прошарки, квантуванням електроопору нанодротів тощо.

Довжина хвилі де Бройля для електрона, що має ефективну масу m^* і рухається в кристалі зі швидкістю υ, має значення: $\lambda = \hbar/p = \hbar/m^*\upsilon$, де $p = m^*\upsilon$ – імпульс. Таким чином, довжина хвилі де Бройля тим більша, чим ***менша ефективна маса електрона***. У більшості металів вона майже така сама, що й у вакуумі $m^* \sim m_e$, тому довжина хвилі де Бройля порівняно мала. Однак у напівпровідникових матеріалах ефективна маса електрона може змі-

нюватись в широких межах. За кімнатних температур (~ 300 К) для кремнію $m^* = 0{,}9m_e$ і $\lambda = 8$ нм, для арсеніду галію $m^* = 0{,}07m_e$ і $\lambda = 30$ нм. Отже, у напівпровідниках величина хвилі де Бройля має нанорозміри, і у зв'язку з цим квантоворозмірні ефекти технологічно легше створити у напівпровідниках.

Енергетичний спектр електронів $E(k)$ і щільність їхніх квантових станів $g(E)$. Це найважливіші характеристики квантового об'єкта, що визначають його електронні властивості і реакцію на зовнішні впливи.

Енергетичний спектр характеризує залежність енергії частинки від її імпульсу $E(p)$ або, що те саме, залежність енергії від хвильового вектора $E(k)$, оскі-льки імпульс і хвильовий вектор зв'язані простим співвідношенням $\boldsymbol{p} = \hbar k$ (модуль хвильового вектора визначається оберненою довжиною хвилі: $k = 2\pi/\lambda$). Енергетичний спектр являє собою сукупність можливих значень енергії частин-ки в певних умовах. Якщо енергія квантується, то енергетичний спектр назива-ється дискретним (квантовим), якщо ж енергія може набувати неперервного ря-ду значень, то спектр називають суцільним (неперервним).

Щільність станів $g(E)$ визначає кількість квантових станів електронів на одиницю об'єму, площі або довжини (залежно від розмірності об'єкта) як одиничного інтервалу енергій. Відповідно до цього визначення щільність станів дорівнює $dn(E)$ – кількості можливих станів в інтервалі енергій від E до $E + dE$. Знання щільності станів $g(E)$ та ймовірності їх заповнення електронами $w(E)$ дозволяє встановити розподіл електронів за квантовими станами і описати електричні, оптичні та деякі інші властивості твердого тіла. Електрони характеризуються півцілим спіном. Тому ймовірність заповнення ними квантових станів визначають статистикою Фермі – Дірка, яка ґрунтується на принципі Паулі.

«Нескінченний» кристал. Характеризується тривимірним (3D) далеким упорядкуванням атомів. З погляду нанофізики навіть кристалик, що має мікронні розміри, уже виглядає «нескінченним», оскільки у всіх напрямках його регулярна кристалічна ґратка складається з тисяч атомів, що в багато разів перевищує довжину хвилі де Бройля.

У металах і напівпровідниках кристал наповнений об'ємним (три вимір-ним) 3D-*електронним* газом, у якому електрони можуть вільно переміщува-тися в будь-якому напрямку. Енергія електрона в 3D-газі

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

де p і k – квазіімпульс і квазіхвильовий вектор електрона відповідно, а m^* – його ефективна маса (для спрощення її вважають ізотропною). Спектральна залежність $E(k)$ виглядає як квазінеперервна, оскільки рівнів енергії стільки, скільки електронів утримується в 3D кристалі ($10^{14} – 10^{22}$ см$^{-3}$).

Залежність енергії від компонентів хвильового вектора електрона поблизу дна зони провідності показано на рис. 4.18, *б*, а щільність квантових станів електронів $g(E)$ для необмеженого за розмірами (3*D*) кристала, що також зображується параболою $g(E) \sim E^{1/2}$, – на рис. 4.18, *в*.

Щільність станів невелика поблизу дна зони провідності (звідки починається відлік), але плавно збільшується з підвищенням E, досягаючи насичення. З рис. 4.18, *в* видно, що в межах однієї зони функції $E(k)$ і $g(E)$ квазінеперервні, і тому властивості 3*D* кристалів під впливом полів змінюються неперервно.

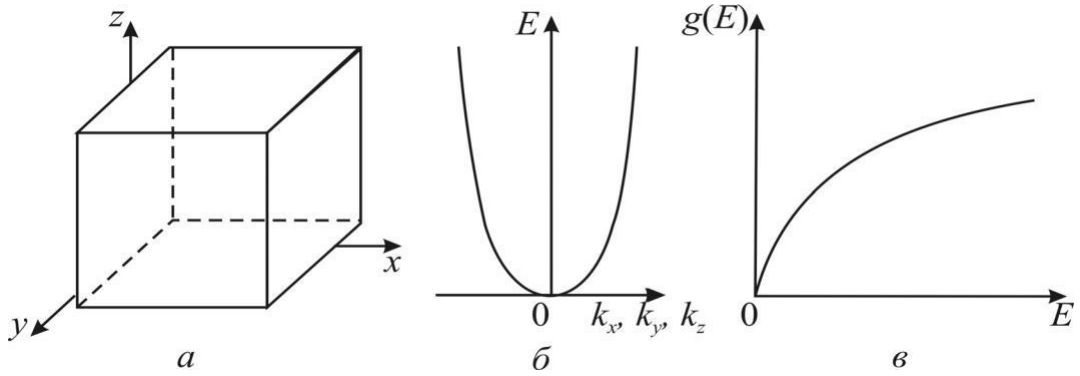


Рис. 4.18. Електронний спектр необмеженого за розмірами кристала:
а – зразок кристала; *б* – залежність енергії електрона від складових квазіхвильового вектора;
в – залежність щільності квантових станів ($g(E)$) від енергії електронів (E)

Квантова яма. Квантова яма відповідає двовимірному (2*D*) об'єкту. Зазвичай це тонкий шар кристала, товщина якого d співрозмірна з довжиною хвилі де Бройля ($d \sim \lambda$). Систему електронів у такому шарі називають двовимірним (або 2*D*) електронним газом. Фрагмент такого шару зображено на рис. 4.19, *а*. Рух електронів у цьому шарі обмежується відрізком d_x у напрямку x і не обмежується в напрямках y і z.

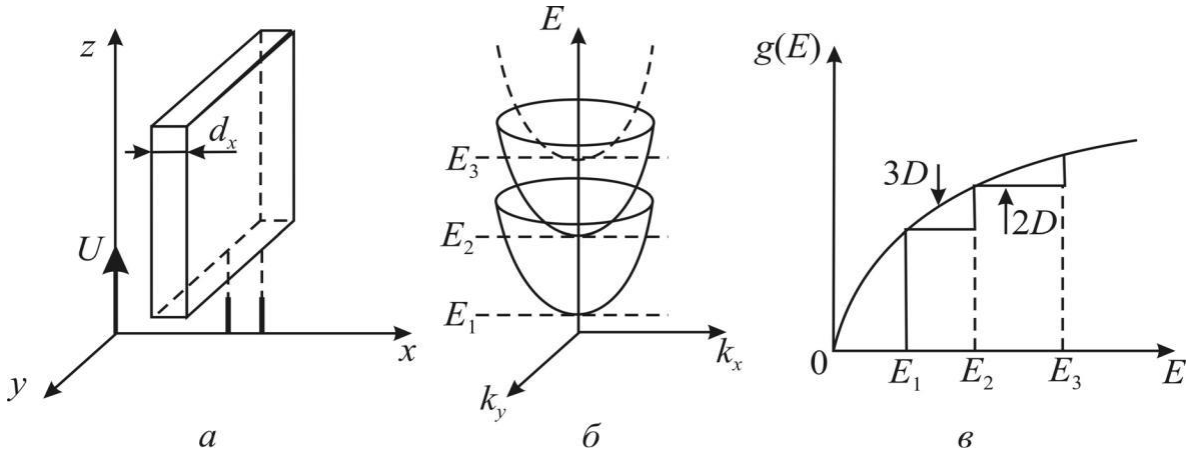


Рис. 4.19. Двовимірний (2*D*) нанооб'єкт (тонкий шар): *а* – схематичне зображення тонкого шару, обмеженого вздовж осі x; *б* – потенціальні ями для електронів у цьому шарі;
в – залежність щільності стану від енергії у випадку нескінченно глибокої квантової ями

Рухаючись в напрямку x, електрон не здатен залишити тонкий шар, оскільки його робота виходу (дорівнює, наприклад, в арсеніді алюмінію

близько 4,5 еВ) набагато більша від енергії теплового руху (~ 0,026 еВ за кімнатної температури). Тому рух у напрямку x правомірно розглядати як рух в одновимірній досить глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною d_x (рис. 4.19, *а*). Енергія такого руху квантується і характеризується квантовим числом n = 1, 2, 3, ...

Якби яма була нескінченно глибока, то на її ширині d_x укладалася б ціла кількість півхвиль $\lambda_n/2$, тобто $d_x = n\lambda_n/2$. Це означає, що стаціонарними були б тільки такі стани руху електрона, яким відповідала б стояча хвиля, утворена падаючою і відбитою від стінок ями хвилями де Бройля (пунктирні криві на рис. 4.15). Величини E_n називають квантоворозмірними рівнями.

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

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

де квантове число n = 1, 2, 3, ...

Отже, енергетичний спектр електрона в квантовій ямі двовимірного нанооб'єкта буде дискретно-неперервним. Кожному розмірному рівню E_n відповідає безліч можливих значень енергії за рахунок вільного руху електрона вздовж осей y і z. Цю сукупність енергій E називають *двовимірною підзоною розмірного квантування*. Залежності $E(k_y,k_z)$ і $g(E)$ показано на рис. 4.19, *б, в*.

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

Строго кажучи, модель нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями справедлива тільки для руху електрона в «ізольованій» тонкій плівці за нанорозмірної товщини d. Таку окрему протяжну плоско-паралельну плівку нанометрової товщини важко реалізувати. На практиці в нанорозмірних структурах такі нанопрошарки створюються *всередині кристала* так, щоб рух носіїв був обмеженим в одному вимірі; тому можна вважати, що ці носії перебувають в одновимірній потенціальній ямі. Як приклад можна навести електрони в нанометровому прошарку *вузькозонного* напівпровідника між двома шарами *широкозонного* напівпровідника.

Практичними прикладами квантових ям з 2D-електронним газом можуть бути провідні канали в уніполярних транзисторах (метал–оксид–напівпровідник структури на кремнії) і вузькозонні прошарки в гетероструктурах зі сполук $A^{III}B^{V}$ (які потрібні для інжекційних лазерів). Системи близько розташованих рів-

нобіжних квантових ям, між якими можливе тунелювання електронів, складають *надґратки* – гетероструктури, виготовлені з двох або більше різних матеріалів (див. підрозд. 4.5). У цих гетероструктурах значущим є перехідний шар, тобто межа розділу двох матеріалів.

Усі елементи, що входять до складу матеріалів, з яких створюються напівпровідникові гетероструктури (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Ti), розташовані в центральній частині періодичної таблиці елементів і належать до II – VI груп. У середині розташовано **кремній**, що в технології електронних матеріалів так само важливий, як сталь у виробництві конструкційних матеріалів. Крім кремнію, в електроніці часто використовують напівпровідникові сполуки $A^{III}B^{V}$ і їх тверді розчини, а також сполуки $A^{II}B^{VI}$. Зі сполук типу $A^{III}B^{V}$ найчастіше використовують арсенід галію GaAs, а з твердих розчинів – $Al_xGa_{1-x}As$. Такі тверді розчини дозволяють створювати гетероструктури з безперервною, а не стрибкоподібною зміною відносного вмісту елементів III групи. Ширина забороненої зони цих гетероструктур теж змінюється безупинно.

Для виготовлення гетероструктур дуже важливим є узгодження параметрів кристалічних ґраток двох матеріалів контактної взаємодії. Якщо два матеріали, що мають різні сталі кристалічних ґраток, вирощуються один на одному, то зі збільшенням товщини шарів на межі розділу виникатимуть великі механічні напруження і деформації, які здатні спричинити мікротріщини в одному з шарів. Механічні напруження і деформації виникають незалежно від того, чи є перехід між двома шарами плавним, чи ні. Для зменшення деформацій сталі ґраток двох матеріалів мають відрізнятися якнайменше. Саме тому для вивчення гетероструктур найчастіше використовують тверді розчини системи AlAs–GaAs, оскіль-ки арсеніди алюмінію і галію мають майже однакові параметри ґраток. У цьому випадку GaAs у вигляді монокристалів – ідеальна підкладка для зростання гетероструктур. Іншою природною підкладкою є фосфід індію InP, яку застосову-ють у комбінації з твердими розчинами GaAs–InAs, AlAs–AlSb та іншими напівпровідниками типу $A^{III}B^{V}$.

Інтенсивне створення тонкошарових гетероструктур зумовлено появою практичних технологій зростання тонких шарів методами молекулярно-променевої епітаксії (*molecular beam epitaxy*, *MBE*), газофазної епітаксії з металоорганічних сполук (*metal-organic vapor phase epitaxy*, *MOVPE*) і рідиннофазної епітаксії (*liquid-phase epitaxy*). З’явилася можливість вирощувати гетероструктури з дуже різкою межею розділу.

Квантовий дріт (*квантова нитка*). Це одновимірний (1*D*) об’єкт. Рух електронів обмежується вздовж осей *x* і *z* розмірами d_x і d_z відповідно, але

не обмежується вздовж осі *y* (рис. 4.20). Квадратний перетин квантового дроту – це модель для розрахунку; він може бути й іншим, ніж це зображено на модельному рисунку. Важливо лише те, що потенціальна яма для вільних електронів у квантовому дроті (нитці) *двовимірна*.

Енергія електрона, що пов'язана з рухом уздовж осей *y* і z, має квантуватися так само, як і в одновимірних потенціальних ямах шириною *dy* і *dz*.

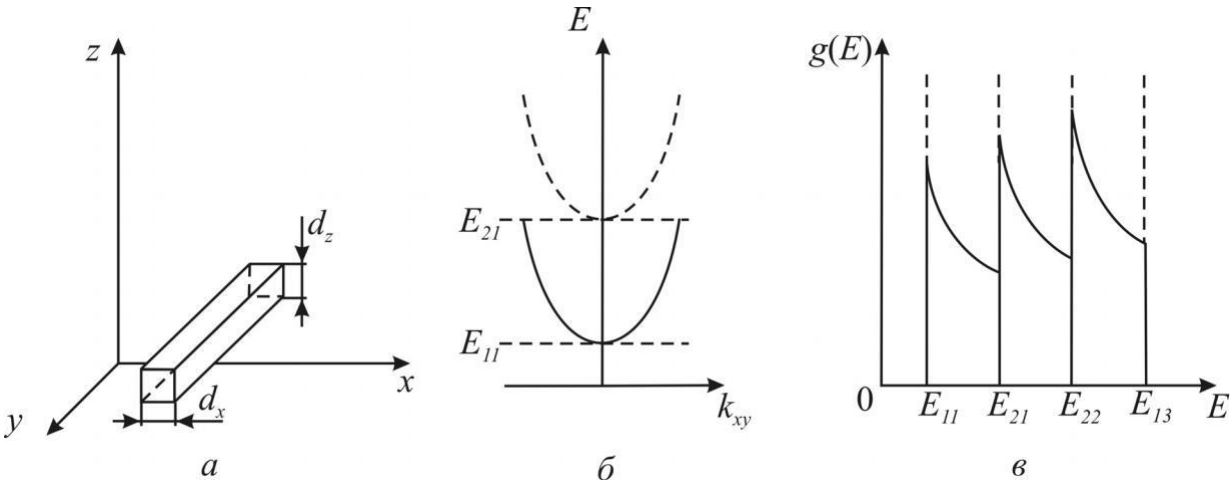


Рис 4.20. Одновимірний (1*D*) нанооб'єкт – квантовий дріт:
а – модельне зображення; *б* – залежність енергії від величини хвильового вектора;
у – залежність щільності станів від енергії

Повна енергія електрона

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

де m, n = 1, 2, 3, ... і E_{mn} – енергія розмірних рівнів. Положення кожного з них залежить від двох квантових чисел m і n, а також від величин d_x, d_z, причому в напрямку протягування дроту (y) спектр є безперервним.

Зона провідності в квантовому дроті містить *одновимірні підзони* (рис. 4,20, *б*). Щільність станів на одиницю довжини $g(E)$ має ряд різких піків (рис. 4,20, *в*), що відповідають розмірним рівням. Це означає, що більшість електронів у підзоні має енергію поблизу відповідного розмір-ного рівня.

Більшість способів виготовлення квантових ниток ґрунтується на тому, що в системі з двовимірним електронним газом (зазвичай на основі гетероструктури) тим або іншим технологічним способом обмежується рух електронів ще в одному з напрямків.

Провідність квантових ниток може мати важливі особливості. Найбільш цікава з них притаманна коротким нитками, довжина яких менша від довжини вільного перебігу електронів (її визначають розсіюванням на домішках і дефектах нитки). При цьому електрон, вилетівши з одного контакту квантового дроту, долітає до іншого контакту без зіткнень як снаряд, ви-

пущений з гармати. За такою аналогією розглянуто структури, де не відбувається зіткнень електронів, котрі часто називають ***балістичними***.

Квантова точка як нульвимірний (0*D*) об'єкт (рис. 4.21, *а*). Рух електронів для точки обмежений у всіх трьох вимірах: *x*, *y*, *z*. На рис. 4.21 показано зручну для розрахунків модель; насправді форма квантової точки зазвичай відрізняється від кубічної.

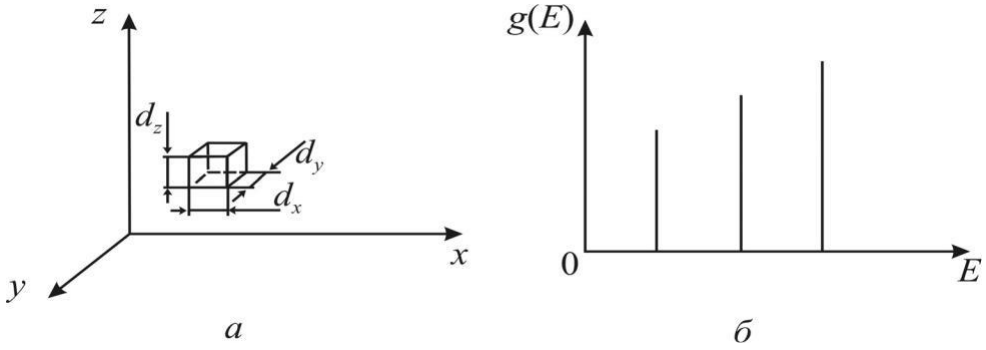


Рис 4.21. Нульвимірний (0*D*) нанооб'єкт – квантова точка:
а – модельне зображення квантової точки

Потенціальна яма для квантової точки тривимірна. Енергія вільних електронів має квантуватись для рухів у всіх трьох вимірах. Енергетичний спектр електронів у квантовій точці цілком дискретний, як в окремому атомі. Енергію визначають виразом

$$E = \hbar^2 k_x^2 l^2/2m^* d_x + \hbar^2 \pi^2 n^2/2m^* d_y^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2/2m^* d_z^2,$$

де l, m, n = 1, 2, 3,...; d_x, d_y, d_z – розміри ділянки в трьох вимірах (рис. 4.21, *а*). Енергетичний спектр електронів складається з окремих розмірних рівнів E_{lmn}, що нагадує спектр ізольованого атома. Величина енергії E_{lmn} залежить від трьох квантових чисел l, m, n і розмірів d_x, d_y, d_z. Графік щільності станів $g(E)$ у квантовій точці має δ-подібний вигляд: $g(E) = \infty$, якщо $E = E_{lmn}$ (E збігається з розмірним рівнем) і $g(E) = 0$, якщо $E \neq E_{lmn}$ (тобто E перебуває у проміжку між розмірними рівнями).

Прикладом квантових точок є нанокристалики одного матеріалу на поверх-ні зростаючого епітаксіального шару іншого матеріалу. На рис. 4.22 показано от-римане методом атомно-силової мікроскопії зображення острівця з атомів Ge, вирощеного на поверхні Si.

Історично першими квантовими точками були мікрокристали селеніду кадмію CdSe. Електрон у такому мікрокристалі виявляється в тривимірній потенціальній ямі, тому він має кілька стаціонарних рівнів енергії з характерною відстанню між ними (точне рівняння для рівнів енергії залежить від форми квантової точки). Під час переходу між енергетичними рівнями квантової точки може випромінюватися фотон аналогічно переходу електрона між рівнями енергії атома. Можна також збудити («закинути») електрон до

вищого енергетичного рівня, а випромінювання отримати від переходу між нижчими рівнями (люмінесценція). При цьому, на відміну від дійсних атомів, частотами переходів легко керувати, змінюючи розміри мікрокристала. Спостереження люмінесценції кристалів селеніду кадмію з частотою люмінесценції, зумовленою розміром кристала, послужило першим спостережен-ням квантових точок.

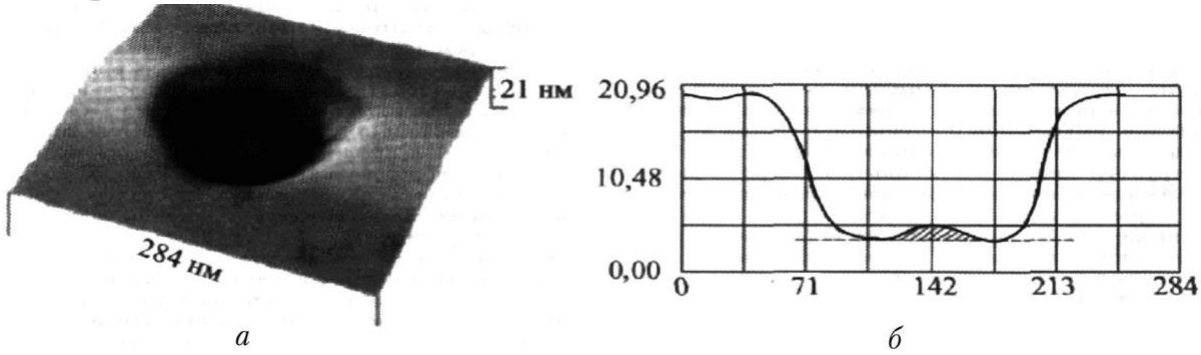


Рис. 4.22. Ділянка поверхні кремнію з ямкою діаметром близько 100 нм і глибиною близько 16 нм, на дні якої розміщено квантову точку з атомів Ge, отриману осадженням з газової фази: *а* – зображення, отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа; б – профіль поперечного перерізу ямки з квантовою точкою діаметром ~ 3,3 нм

Багато експериментів присвячено квантовим точкам, сформованим у двовимірному електронному газі. У двовимірному електронному газі рух електронів перпендикулярно до площини є обмеженим, а ділянку на площині можна виділити за допомогою затворних металевих електродів, що накладаються на гетероструктуру зверху. Квантові точки в двовимірному електронному газі можна сполучити тунельними контактами з іншими ділянками двовимірного газу і вивчати електропровідність через квантову точку. У такій системі спостерігається явище кулонівської блокади.

4.5. Особливості квантоворозмірних структур

Кулонівська блокада. Кулонівською блокадою називають явище, коли струм не проходить через тунельний перехід за наявності зовнішньої електричної напруги, якщо тунелюванню електронів перешкоджає їх кулонівська взаємодія. Це фізичне явище покладено в основу досить перспективних для майбутньої електроніки ***одноелектронних приладів*.** Ці пристрої становлять особливий інтерес у зв'язку з наближенням технології до межі мініатюриза-ції елементів класичних інтегральних мікросхем. Одноелектронні прилади забезпечують подальше підвищення швидкодії, збільшення габаритів та зниження енергоспоживання електронної апаратури.

Логічні елементи, що спрацьовують за певної величини «зарядового пакета» з деякої кількості електронів (або дірок), будуть надто часто помиляти-

ся, якщо цей «пакет» виявиться недостатньо великим. (Натепер у такому «пакеті» використовується понад 10^4 електронів). Так, у разі кодування логічної одиниці пакетом з десяти зарядів з порогом спрацювання п'ять зарядів логічний елемент буде неправильно спрацьовувати приблизно в 3% випадків, що неприйнятно для техніки. При цьому істотно збільшиться надлишковий за-ряд, збережений у структурі нанометрового розміру, неможливо. Наприклад, на сферичному кластері радіусом 2–3 нм може розміститися лише кілька зай-вих електронів. Від цього залежить межа мініатюризації звичайної електроні-ки. Уже тепер мікроелектронною промисловістю створюються транзистори, розмір робочих елементів яких становлять 20–30 нм. Вони ще здатні працювати зі звичайними електричними сигналами, однак зі зменшенням розмірів надалі дуже швидко. Діапазон 30 – 5 нм (ділянка мезоструктур) варто вважа-ти перехідним від класичної твердотільної електроніки до квантової. Промисловість упритул наблизилася до цих значень і вже наразилася на труднощі. Відповідно до закону Мура повне освоєння галузі мезоелектроніки очікується приблизно через десять років. Таким чином, мезотранзистори – це останній рубіж існування звичайних транзисторів, за яким очікується покоління нанотранзисторів, зокрема одноелектронних приладів. Такі прилади активно досліджують уже тепер.

Одноелектронними називають такі прилади, які контролюють переміщення одного електрона або малої їх кількості. У цих приладах електрони переміщуються за допомогою тунельного ефекту. Оскільки час тунелювання малий, то й межа швидкодії висока (~ 10^{14} Гц). Робота, яка потрібна для переміщення одного електрона, мала, і тому енергоспоживання і тепловиділен-ня таких приладів мають бути низькими (теоретично близько 10^{-8} Вт для од-ного елемента). У сучасних обчислювальних пристроях ***перемикання*** (тобто перехід між станами «0» і «1») потребує $10^5 – 10^4$ електронів. Розрахунки показують, що за *класичною* мікроелектронною технологією вже неможливо буде домагатися стійкого перемикання за кількості електронів близько 10^2. Навпаки, за нанотехнологіями вже створено макети транзисторів, перемикання яких забезпечується дією одного електрона, а також запам'ятовувальні пристрої, у яких носієм біта інформації є один електрон.

Принцип дії *одноелектронного транзистора* ґрунтується на явищі кулонівської блокади, макет якої зображено на рис. 4.23 у зв'язку з тунельним переходом метал–діелектрик–метал (МДМ).

Нехай спочатку система з двох металевих провідників та діелектриком між ними не заряджена. Цю систему можна розглядати як конденсатор з деякою ємністю *C*. Якщо перенести електрон із зарядом e^- з пластини *M*l на

пластину $M2$, то конденсатор виявиться зарядженим. Перенесення заряду потребує енергії ΔE, оскільки воно відбувається проти сил взаємодії з позитивним зарядом, що виникає на пластині $M1$ (рис. 4.23, *а*). Ця енергія дорівнює енергії зарядженого конденсатора: $\Delta E = e^2/2C$. Величина ΔE являє собою енергію *одноелектронного заряджання*.

Якщо прикласти до пластин напругу U (як це показано на рис. 4.23, *б*) і поступово збільшувати її, то на пластинах стануть нагромаджуватися заряди. При цьому до деякого значення $U = U_k$ тунельний струм через перехід не виникає, оскільки робота джерела напруги з переміщення електрона з пластини $M1$ на пластину $M2$ залишається меншою від роботи проти кулонівських сил відштовхування. Тобто протіканню тунельного струму перешкоджає кулонівська блокада.

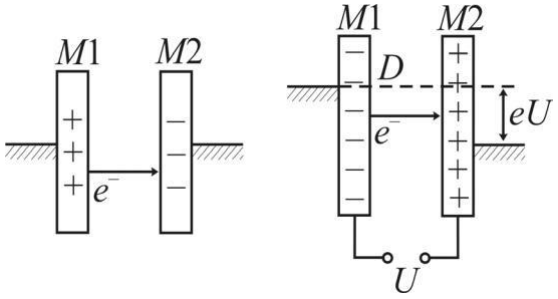
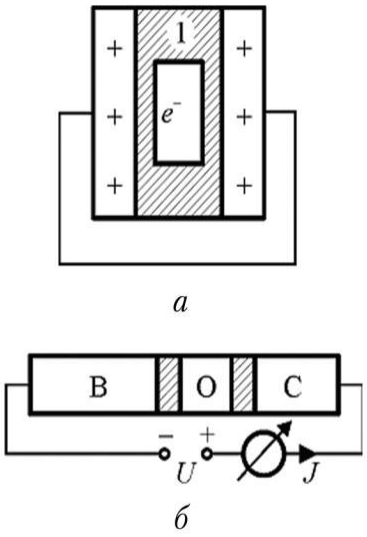


Рис. 4.23. Схема, що пояснює механізм кулонівської блокади під час тунелювання електрона

Блокада буде «прорвана», коли напруга U досягне значення U_k, обумовленого співвідношенням $eU_k = e^2/2C$, звідки випливає й величина цієї напруги: $U_k = e/2C$. Напругу U_k називають напругою кулонівської блокади. Після «прориву блокади» тунелює один електрон, потім знову нагромаджується заряд на пластинах і т. д. Електрони тунелюють через перехід по одному. Спостереження ефекту кулонівської блокади можливе в умовах, коли енергія теплового руху електронів недостатня для подолання блокади, тобто $\Delta E >> k_Б T$. Інакше кажу-чи, умовою подолання блокади є нерівність $C << e^2/2k_Б T$. Підставивши в цю не-рівність значення e і $k_Б$, отримаємо, що для спостереження ефекту кулонівської блокади за температури 1 К потрібна ємність $C < 9 \cdot 10^{-16}$ Ф, а за температури 300 К ємність $C < 9 \cdot 10^{-18}$ Ф. Це означає, що блокаду можна спостерігати або за температур, нижчих від гелієвих, або за дуже малих ємностей. У звичайних умовах енергія ΔE дуже мала, оскільки ємність C надто велика. Якщо темпера-тура T = 300 К, то пристрій типу, зображеного на рис. 4.23, *б*, повинен для вияв-лення кулонівської блокади мати пластини $M1$ і $M2$ розміром декілька наноме-трів за товщини діелектрика (D) близько 10 нм.

Ще одна умова спостереження кулонівської блокади: енергія одноелект-ронного заряду ΔE має перевищувати квантові флуктуації енергії $\Delta E'' = \hbar/\tau$, де $\tau = \ln RC$ – час зарядження конденсатора, а $R_Т$ – опір тунельного переходу: $\Delta E > \Delta E'$.

У структурах із ***двома тунельними переходами*** кулонівська блокада має особливості (у приладових структурах одноелектроніки використовують



а

б

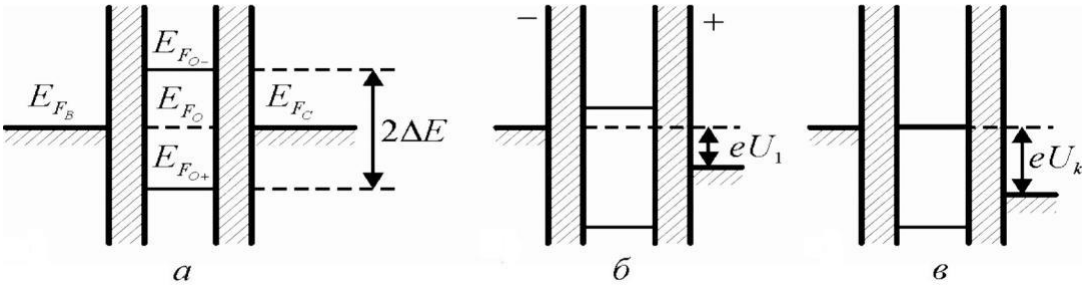
Рис. 4.24. Структура, що включає два електроди і розташований між ними в діелектричному середовищі наноострівець без (*а*) і за (*б*) різниці потенціалів між електродами

саме два тунельні переходи, щоб послабити шунтувальну дію провідників). Конденсатор із двома тунельними переходами показано рис. 4.24, *а*. Металева гранула – квантова точка, острівець – поміщена в діелектричне середовище (заштриховане) між двома з'єднаними металевими пластинами. Острівець і пластини утворюють дві обкладки складного конденсатора ємністю *C*. Так само, як і в попередньому випадку, перенесення електрона з пластин на острівець (або навпаки) потребує енергії.

Схему спостереження кулонівської блокади показано на рис. 4.24, *б*. Металеві пластини *B* і *C* позначають «витік» і «стік»; О – металевий острівець (квантова точка); заштриховані тунельні бар'єри – діелектрик. Енергетичні діаграми, що пояснюють ефект кулонівської блокади, зображено на рис. 4.25.

У стані рівноваги (напруга $U = 0$) рівні Фермі витоку, острівця і стоку ($E_{F\text{в}}$, $E_{F\text{о}}$, $E_{F\text{с}}$ відповідно) розміщено на одній висоті; струму в структурі немає. Символами $E_{F\text{о}}$ і $E_{F\text{о}-}$ позначено рівні Фермі острівця у разі видалення з його електрона і додавання електрона відповідно; при цьому $E_{F\text{о}} - E_{F\text{о}-} = 2\Delta E = e^2/C$.

Випадок, коли між витоком і стоком прикладено невелику напруга U_1, що не може викликати тунелювання, оскільки струм у колі дорівнює нулю, ілюструє рис. 4.25, *б*. Електрони починають тунелювати з витоку на острівець, а потім з острівця на стік за деякого критичного значення напруги U_k (рис. 4.25, *в*). При цьому в колі виникає струм *J*, що зростає зі збільшенням *U*. Вольт-амперну характеристику структури показано на рис. 4.26, *а*. Прикладена напруга становить одиниці мілівольтів, одноелектронний тунельний струм – десятки наноамперів.



а *б* *в*

Рис. 4.25. Енергетичні діаграми, що пояснюють принцип роботи елемента на основі ефекту кулонівської блокади

Коли напруга *U* відповідає рис. 4.25, *в*, електрони тунелюють і прохо-

дять через острівець по одному. Поки на острівці є один додатковий електрон, інший не може туди проникнути через кулонівське відштовхування. Якщо з підвищенням U між $E_{F\text{в}}$ і $E_{F\text{с}}$ виявиться кілька зарядових станів острівця, то можливі мультиелектронні переходи. Але якщо один з бар'єрів буде мати велику товщину, то електрони знову будуть проходити через острівець по одному. Коли один з бар'єрів значно товщий за інший, то вольт-амперна характеристика структури має вигляд, показаний на рис. 4.26, *б* і називається «*кулонівськими сходинками*».

Таким чином, кулонівська блокада – це блокування проходження електронів через квантову точку, поміщену між двома тунельними контактами. Блокада, зумовлена відштовхуванням електронів у контактах від електрона у точці, а також додатковим кулонівським потенціальним бар'єром, який створює електрон, що помістився у точці. Експериментально кулонівська блокада ви-являється як пікова залежність провідності квантової точки від її потенціалу, тобто від напруги на додатковому електроді (затворі). За певного підбирання напруги на затворі і відносних положень рівнів Фермі контактів і квантової точки потенціальний бар'єр для переходу електрона з контакту в точку зникає. Це і спостерігається як пік у провідності точки. Через кінцеву температуру квантової точки рівні Фермі в контактах злегка розмиті, це робить ширину пі-ків кулонівської блокади кінцевою.

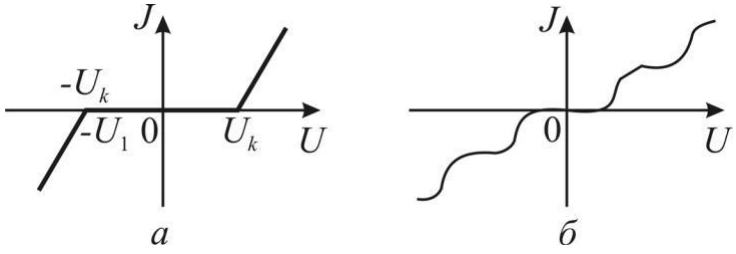


Рис. 4.26. Вольт-амперні характеристики елемента, що працює на основі ефекту кулонівської блокади

Балістична провідність нанорозмірних провідників. Провідність G звичайного дроту круглого перетину

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

де $S = \pi r^2$ – площа поперечного перерізу; L – довжина дроту; r – його радіус; σ – питома електропровідність. Формула справедлива, якщо r і L набагато більші від середньої довжини вільного пробігу електрона $\lambda_в$. У цих умовах рух електрона по провіднику має ди-фузійний характер, а траєкторія його руху – ламана лінія (рис. 4.27, *а*).

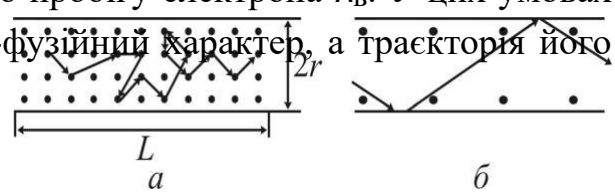


Рис. 4.27. Схематичне зображення дифузійного (*а*) і балістичного (*б*) рухів електрона в провіднику

Якщо $\lambda_в > L$ і $\lambda_в > r$ (рис. 4.27, *б*), то електрон пролітає від одного контакту до іншого без зіткнення з ато-

мами кристалічних ґраток. Такий режим руху називають балістичним. Рухомий електрон при цьому не відчуває опору своєму руху в об'ємі провідника.

Балістичний провідник *3* із квантоворозмірним діаметром, уміщений між двома металевими контактами *1* і *2* зображено на рис. 4.28, *а*. Припустимо, що температура має порядок декількох градусів Кельвіна і всі електрони в контактах на енергетичній діаграмі (рис. 4.28, *б*) розташовані нижче від рівнів Фермі E_{F1} і E_{F2}. Якщо між контактами прикласти різницю потенціалів U (рис. 4.28, *б*), то енергетичні рівні металу *2* знизяться на ве-личину eU відносно рівнів мета-лу *1*. При цьому $E_{F1} - E_{F2} = eU$.

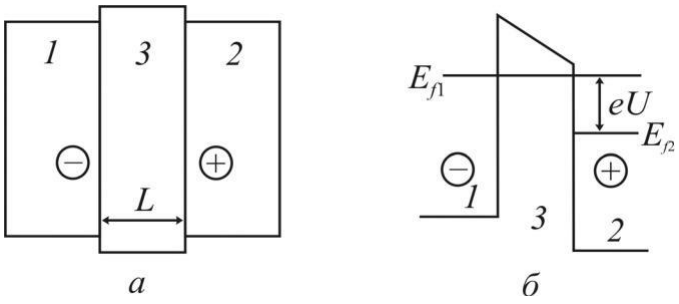


Рис. 4.28. Просторова (*а*) і енергетична (*б*) *схеми балістичного провідника (3) і контактів до нього*

Струм може створюватися тільки електронами, що мають енергію в інтервалі від E_{F1} до E_{F2}. Саме ці електрони з контакту *1* можуть переходити у контакт *2* на вільні рівні.

Якщо провідник (або напівпровідник) *3* характеризується N розмірними підзонами і є балістичним, тобто має квантоворозмірний перетин S, то його електрони розташовуються в розмірних підзонах. У перенесенні струму можуть брати участь тільки ті електрони підзон, що мають інтервал від E_{f1} до E_{f2}. У цьому разі провідність $G = 2e^2N/h$, а опір $R = h/2e^2N$.

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

Величину $2e^2/h$ називають ***квантом провідності***, а $h/2e^2$ = 12,9 кОм – ***квантом опору***. Фактично квантування опору зумовлено розмірним квантуванням енергії. Для спостереження ефекту квантування опору необхідні досить низькі температури (~ 1 К). У разі вищих температур стрибки провідності G розмиваються або зникають, оскільки тепловий рух у контактах «закидає» електрони на рівні, де $E > E_F$. Вимірюваний у цих умовах опір – це опір у кон-тактах. У самому балістичному нанодроті розсіювання електронів немає. От-же, він не повинен мати електричного опору.

Таким чином, функціонування багатьох приладових структур наноелек-

троніки визначається особливостями енергетичних спектрів квантоворозмір-них елементів. При цьому важлива та обставина, що ***квантування енергії*** спостерігається тільки в разі, коли розміри об'єктів збігаються з розмірами хвилі де Бройля (хоча б в одному вимірюванні).

Квантовий ефект Холла. *Звичайний ефект Холла* – один з методів вимірювання ***концентрації електронів*** у провіднику або напівпровіднику. Цей ефект полягає у виникненні різниці потенціалів у провідній пластині, вміщеній у магнітне поле H, коли по ній тече струм j_X (див. рис. 4.25).

Причина ефекту Холла полягає в тому, що на електрон з боку електричного і магнітного полів діє сила Лоренца: $\boldsymbol{F}_{\text{Лор}} = e\,(\boldsymbol{E} + [\boldsymbol{\upsilon}\,\boldsymbol{B}])$, під впливом якої електрон прагне рухатися в напрямку, перпендикулярному до векторів E і $\boldsymbol{B}$. Якщо в цьому напрямку провідник розімкнути, то перерозподіл зарядів призведе до появи гальмівної сили – напруженості електричного поля E_y в напрямку осі y (осі координат позначено на рис. 4.29).

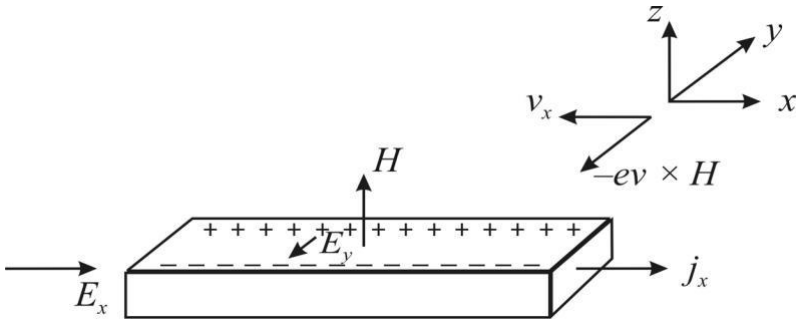


Рис. 4.29. Схема експерименту Холла

Після перетворень:

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

де n_e – концентрація електронів провідника. Заряд електрона e відомий, а параметри j і B вимірюють безпосередньо, тоді остання формула дозволяє визначити концентрацію n_e – кількість електронів в одиниці об'єму провідника. Інакше кажучи, сила Лоренца зумовлює нагромадження негативного заряду біля однієї грані бруска і позитивного заряду – біля протилежної грані. Таке нагромадження заряду продовжується доти, доки електричне поле зарядів E_y не компенсує магнітної складової сили Лоренца: $eE_y = e\upsilon B$.

Коефіцієнт пропорційності між E_y і jB називають ***постійною Холла***: $R_H = 1/ne$. Знак постійної Холла залежить від знака носіїв заряду, що дозволяє визначати їх тип для металів і напівпровідників.

У сильних магнітних полях у квазідвовимірному ($2D$) електронному газі (тобто в плоскому провіднику) починають виявлятися квантові ефекти, що приводить до ***квантового ефекту Холла***, тобто до квантування постійної Холла.

Відповідно до класичного опису вільна заряджена частинка в площині,

перпендикулярній до вектора магнітної індукції B, рухається по колу радіуса $r = mv/Be$, обертаючись з частотою $\omega = Be/m$. У твердому тілі електрон має зіткнення з атомами (іонами) ґратки. Частота зіткнень $\nu = \tau^{-1}$, де τ – час вільного пробігу. Рух електрона по колу в магнітному полі відбувається у випадку, коли $\omega/2\pi >> \nu_{СТ}$, тобто $Be/2\pi m >> \tau^{-1}$. Ця умова виконується для низьких температур ($\hbar\omega >> k_Б T$) та в досить сильних магнітних полях, які називають квантувальними.

Описувати рух у таких полях варто за квантовомеханічним підходом. Характер руху частинок у квантувальних полях значно відрізняється від класично-го, особливо в 2*D*-системах. Класична частинка рухається по коловій траєкторії. Для квантової частинки, коли вона рухається в досить обмеженій ділянці, по-няття траєкторії не застосовують. Як показує розв'язання рівняння Шредінгера, рух частинки в магнітному полі можна вважати обмеженим (як, наприклад, у потенціальній ямі кінцевої глибини). Рух у площині, перпендикулярній до век-тора магнітної індукції B, обмежується колом радіуса $r = \sqrt{\hbar/Be}$. Енергія такого руху, як і будь-якого обмеженого руху, квантується.

Відповідно до розв'язання рівняння Шредінгера можливі значення енергії

$$E_m = \hbar\omega\,(m + ½),$$

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

Якщо вектор B напрямлений уздовж осі z, перпендикулярній до площини 2*D*-електронного газу, то можливі значення енергії руху вздовж осі z – це роз-мірні рівні E_n, а можливі значення енергії руху в площині (xy) – це рівні Ландау E_m. Повна енергія електронів 2*D*-газу: $E = E_n + E_m$. Таким чином, енергія 2*D*-газу, тобто макроскопічної системи, у досить сильному магнітному полі цілком квантована (так само, як і для атомів, квантових точок та інших мікрооб'єктів).

Саме існуванням рівнів Ландау і пояснюється квантуванням постійної Холла (*квантовий ефект Холла*). Цей ефект – один з макроскопічних проявів квантових властивостей речовини; він має важливе прикладне значення. Спостерігається ефект за дуже низьких температур (Т ~ 1 К) у досить сильних полях (~ 5 Тл). У ще більш сильних магнітних полях виявляється ***дробовий квантовий ефект Холла***, що зв'язаний з кардинальною перебудовою внутрішньої структури двовимірної електронної системи.

Резонансне тунелювання. Звичайний *тунельний ефект* (підрозд. 4.3, рис.4.17) – це проходження мікрочастинок крізь потенціальний бар'єр, висота якого U^0 більша від енергії рухомої частинки. При цьому не всякий раз частинка з такою енергією пройде крізь бар'єр. Імовірність її проходження крізь бар'єр названо *коефіцієнтом прозорості*.

Значення коефіцієнта прозорості тим більше, чим менша ширина

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

Час тунелювання дуже малий: $\hbar/(U^0 - E) \approx 10^{-15}$ с, що можна оцінити за співвідношенням невизначеностей: $\Delta E\, \Delta t \geq \hbar/2$. Тунельний ефект має помітну ймовірність, якщо ширина бар'єра d порівнянна з довжиною хвилі де Бройля електрона. Він визначає межі функціонування елементів інтегральних мікросхем, побудованих на основі традиційних принципів. Але якщо покласти тунельний ефект в основу принципу дії приладу, то це може підвищити його швидкодію до сотень терагерців (ТГц). Наприклад, за цим принципом працюють деякі одноелектронні пристрої.

Важливі для наноелектроніки особливості має ***резонансний*** тунельний ефект. Він виявляється в дво- або багатобар'єрній періодичній структурі (рис. 4.30, *а*) через різке збільшення імовірності проходження частинки крізь бар'єри, якщо її енергія збігається з будь-яким розмірним рівнем енергії в потенціальній ямі, що розділяє бар'єри (рис. 4.30, *в*). Резонансне тунелювання крізь ряд бар'єрів виникає тільки в тому випадку, якщо ширина ям і бар'єрів відповідає довжині хвилі де Бройля. У цьому ефекті час проходження електроном структури включає, крім часу тунелювання, час перебування електрона в ямі, що розділяє бар'єри, тобто час його життя τ на резонансному рівні. Наприклад, для подвійної гетероструктури, що складається із шарів $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ (5 нм) – $Ga_{0,7}As$ (7 нм) – $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ (5 нм) за висоти бар'єрів 0,2 еВ, час τ становить 10^{-11} с. Таким чи-ном, час тунелювання забезпечує роботу відповідних приладів у терагерцевому діапазоні зменшується у разі зменшення розмірів структури.

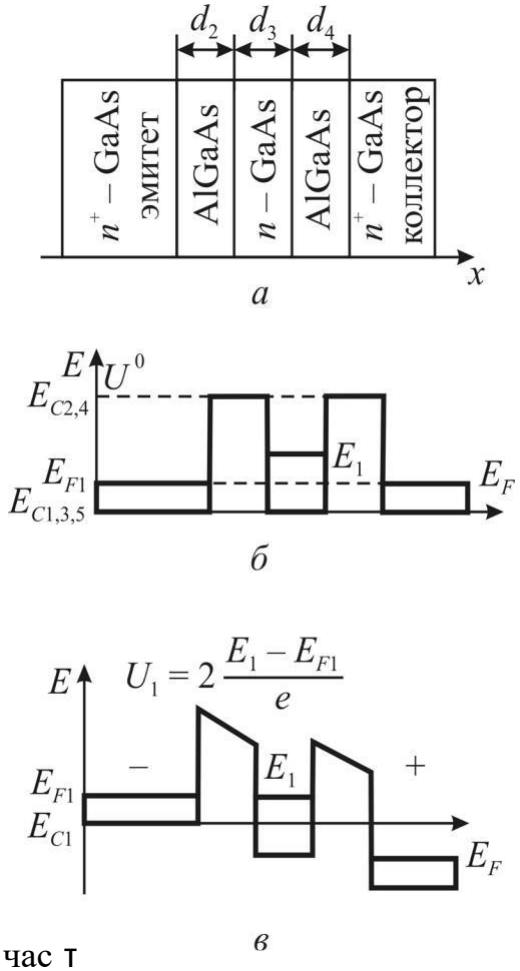


Рис. 4.30. Структура (*а*), енергетичні діаграми (*б, в*) резонансно-тунельного діода

Двобар'єрні структури становлять великий інтерес для електроніки, оскільки на їх основі можуть працювати надвисокочастотні прилади в діа-

пазоні сотень гігагерців (ГГц) і перемикачі із затриманням меншим за одну пікосекунду. Створено прилади на основі двобар'єрної структури – резонансно-тунельний діод і транзистор. Розроблено і набули застосування багатобар'єрні структури – надґратки.

4.6. Надгратки

Є різні можливості створення *p–n* переходу, але всі вони реалізують-ся в одному й *тому самому напівпровіднику*, легованому по-різному акцепторами і донорами. Такі переходи називають ***монопереходами,*** наприклад, *pSi – nSi*.

Гетеропереходи виникають у разі контакту ***двох різних за хімічним складом напівпровідників.*** За такого контакту змінюється не тільки ширина забороненої зони, але й інші фундаментальні властивості: зонна структура, ефективні маси носіїв заряду, їх рухливість, фізико-хімічні й оптичні властивості.

Гетеропереходи бувають різкі й плавні. У *різкому* гетеропереході зміна хімічного складу відбувається на відстані, меншій від ширини ділянки об'ємного заряду переходу. В ідеальному гетеропереході на межі розділу немає дефектів і граничних станів. Монокристалічні гетеропереходи, тобто контакти різних за хімічним складом напівпровідників, що реалізуються в одному монокристалі, стали можливими з розвитком технологічних методів епітаксіального вирощування напівпровідникових кристалів, тобто утворення однаково орієнтованих шарів кристалів однієї речовини на поверхні іншої речовини.

Гетероструктурою називають комбінацію декількох гетероперехо-дів в одній монокристалічній структурі, що становить частину напівпровідникового приладу**.** Із безлічі прошарків кристалів, що чергуються, утворюється планарна періодична структура, яку називають ***надґраткою***. Характерні розміри прошарків у гетероструктурах і надґратках – нанометро-ві, і тому відповідні напівпровідникові прилади належить до нового поко-ління приладів в електроніці – ***наноелектроніки***.

Надґратки – це кристалічні структури, у яких, крім періодичного потен-ціалу кристалічних ґраток, є й інший періодичний потенціал, період якого значно перевищує постійну ґратки, але ***відповідає наномасштабам***.

Найбільшого застосування набули напівпровідникові надґратки. Вони складаються із прошарків двох напівпровідників, що розрізняються або хімічним складом, або типом провідності. Виготовляють надґратки, наприклад, за допомогою технології молекулярно-променевої епітаксії, що дозволяє нарощувати шари будь-якої сполуки і товщини. Період повторення ша-

рів – від декількох нанометрів до десятків нанометрів (для порівняння – постійна ґратки кристалів Si і GaAs становить приблизно 0,5 нм).

Широко використовують два типи напівпровідникових надґраток: композиційні й леговані. ***Композиційні надґратки*** **–** це гетероструктури із прошарків сполук різного хімічного складу й різної ширини забороненої зони, але з близькими розмірами постійних ґраток. Наприклад, $Al_xGa_{1-x}As$–GaAs; $In_xGa_{1-x}As$ – GaAs; $In_xGa_{1-x}As$–InP; ZnS–ZnSe та ін. Тут додатковий періодичний потенціал створюється внаслідок періодичної зміни ширини забороненої зони.

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

Додатковий періодичний потенціал надґратки змінює зонну структуру напівпровідників, на базі яких створюється надґратка. Тому надґратку можна розглядати як новий, синтезований напівпровідник, якого немає в природі, з незвичайними властивостями. Підбираючи склад матеріалів для шарів, можна в широких межах варіювати зонну структуру надґратки. Сукупність методів створення матеріалів з модифікованою зонною структурою є основою «*зонної інженерії*».

Енергетичну діаграму надґратки (потенціальний профіль) як приклад показано на рис. 4.31, *а* для *композиційної* надґратки $Al_xGa_{1-x}As$ – GaAs у напрямку, перпендикулярному до прошарків. Унаслідок періодичної зміни ширини забороненої зони $\Delta E_e = E_{C1,2} - E_{V1,2}$ створюється послідовність пря-мокутних квантових ям, розділених бар'єрами. Ями утворюються у вузько-зонному напівпровіднику: для електронів – у зоні провідності, для дірок – у валентній зоні. Є надґратки з більш складним профілем, наприклад у струк-турах Ge_xSi_{1-x} – Si, GaAs – Ga.

Потенціальний профіль модульовано-легованої надґратки показано на рис. 4.31, *б*. У розглянутому випадку донорною домішкою легується тільки широкозонний матеріал. Електрони з донорних рівнів переходять у квантові ями, розділені просторові з іонізованими донорами.

Чергування зарядів спричиняє періодичні вигини країв зон. Мінізони, на які розбиваються валентна зона і зона провідності, показано (штрихуванням) на рис. 4.31, *а*, *б*.

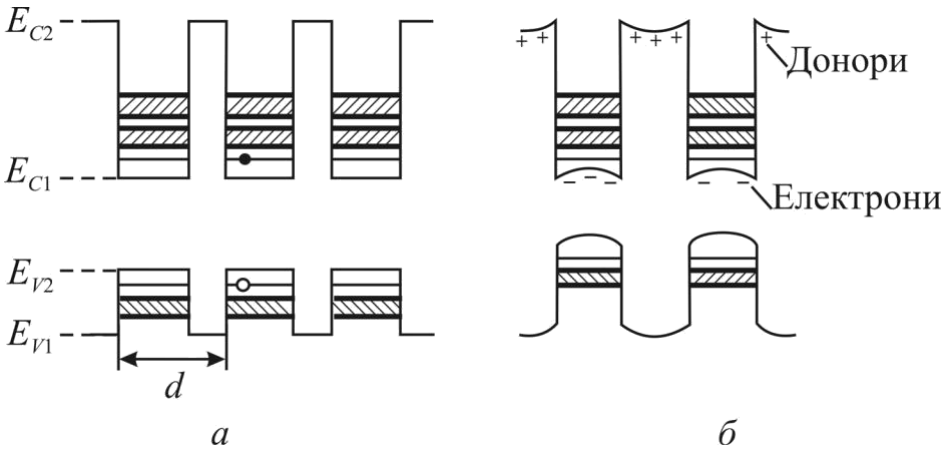


Рис. 4.31. Енергетичні діаграми простої композиційної (*а*) і модульовано-легованої (*б*) надграток: d – період надґратки

Потенціальний профіль ***легованої надгратки*** показано на рис. 4.32. Заряди іонізованих донорів і акцепторів створюють послідовність потенціальних ям для електронів і дірок. Електрони і дірки виявляються просторово розділеними: дірки перебувають у потенціальних ямах валентної зони *p*-шару, а електрони – у потенціальних ямах зони провідності *n*-шару. Штрихуванням показано мінізони; E_g – ширина забороненої зони вихідного напівпровідника, $\Delta E_{\text{геф}}$ – ефективна ширина забороненої зони надґратки. Для виготовлення легованих надґраток часто використовують GaAs.

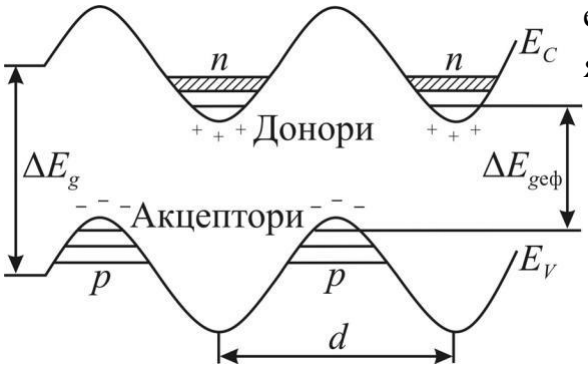


Рис. 4.32. Енергетичні діаграми легованої надгратки: $\Delta E_{\text{геф}}$ – ефективна ширина забороненої зони надгратки; d – її період

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

Спектр має зонний характер; у зоні стільки рівнів, скільки ям у структу-рі. Оскільки період надґратки d значно більший від звичайної постійної ґрат-ки, то надґраткові зони являють собою більш дрібне дроблення енергетичних зон звичайних напівпровідникових кристалів і називаються мінізонами. Роз-щеплення зони провідності і валентної зони на *мінізони* показано штриху-ванням на рис. 4.31 і 4.32.

Чим менша ширина ями, тим більша відстань між мінізонами і більш ефективна ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{геф}}$; чим менша ширина бар'єра, тим

ширші мінізони. Таким чином, можна перебудовувати енергетичний спектр надґратки простою ***зміною товщини шарів***, що легко здійснити методом молекулярно-променевої епітаксії. Графік щільності станів $g(E)$ має східчастий вигляд, як і $g(E)$ для квантової ями, але з іншою формою сходинок.

Електронний газ у надґратках вирізняється тим, що в легованих надгратках електрони і дірки просторово розділені. Генеровані світлом пари електрон-дірка (нерівноважні носії) також просторово розділяються, що заважає рекомбінації і збільшує їхній час життя до близько 10^{-3} с.

У модульовано-легованих композиційних надґратках широкозонний напівпровідник (наприклад, AlGaAs) легується донорною домішкою. Електрони з донорних рівнів бар'єра переходять у ями зони провідності вузькозонного напівпровідника (наприклад, GaAs, рис. 4.31, *б*).

У бар'єрах залишаються іонізовані донори (домішкові центри), у ямах утворюється 2*D*- газ високої щільності та з рухливістю електронів. Високу рухливість зумовлено тим, що щільність електронів у вузькозонному шарі більша від щільності центрів розсіювання, а донорні домішкові центри розташовані в широкозонних шарах.

Ефект ***збільшення рухливості*** особливо виявляється за низьких температур, коли головний внесок у розсіювання електронів робить їх розсіювання на домішках. Висока рухливість електронів дозволяє створювати на надґратках швидкодійні прилади, наприклад транзистори з високопровідними каналами. Час перемикання таких транзисторів може складати пікосекунди.

Найбільш важливим параметром гетероструктур є розбіжність між сталими кристалічних ґраток. Якщо сталі ґраток однакові, то всім атомам матеріалу ***A*** легко підстроюватися до всіх атомів ***B*.** Таке узгодження ґраток називають *псевдоморфним зростанням,* що вкрай бажано для досягнення високої якості гетеропереходів. Є всього кілька систем, у яких сталі ґраток дуже близькі.

Залежність ширини забороненої зони від постійних ґраток як для криста-лів типу алмаза, так і для напівпровідників типу $A^{III}B^{V}$ показано на рис. 4.33. Затінені вертикальні ділянки охоплюють групи напівпровідників із близькими за величиною сталими ґраток, але з різною шириною заборонених зон. Це вкрай сприятливо для створення гетеропереходів з керованими величинами розриву зон.

Можливості вибору величини розриву зон можна розширити за допомогою використання в технології ***твердих розчинів*** – подвійних (таких, як SiGe) та потрійних (AlGaAs). Суцільні лінії на рис. 4.33, що з'єднують деякі напівпровідники, показують, що ці матеріали утворюють стабільні тверді розчини у всьому діапазоні концентрацій (наприклад, InGaAs, GaAlAs і

InGa). Саме їх часто використовують для синтезу різних гетероструктур для приладів надвисоких частот. Керуючись рис. 4.33, можна створювати гетеропереходи «на замовлення» з бажаною величиною розриву зон або квантових ям із заданою формою потенціалу.

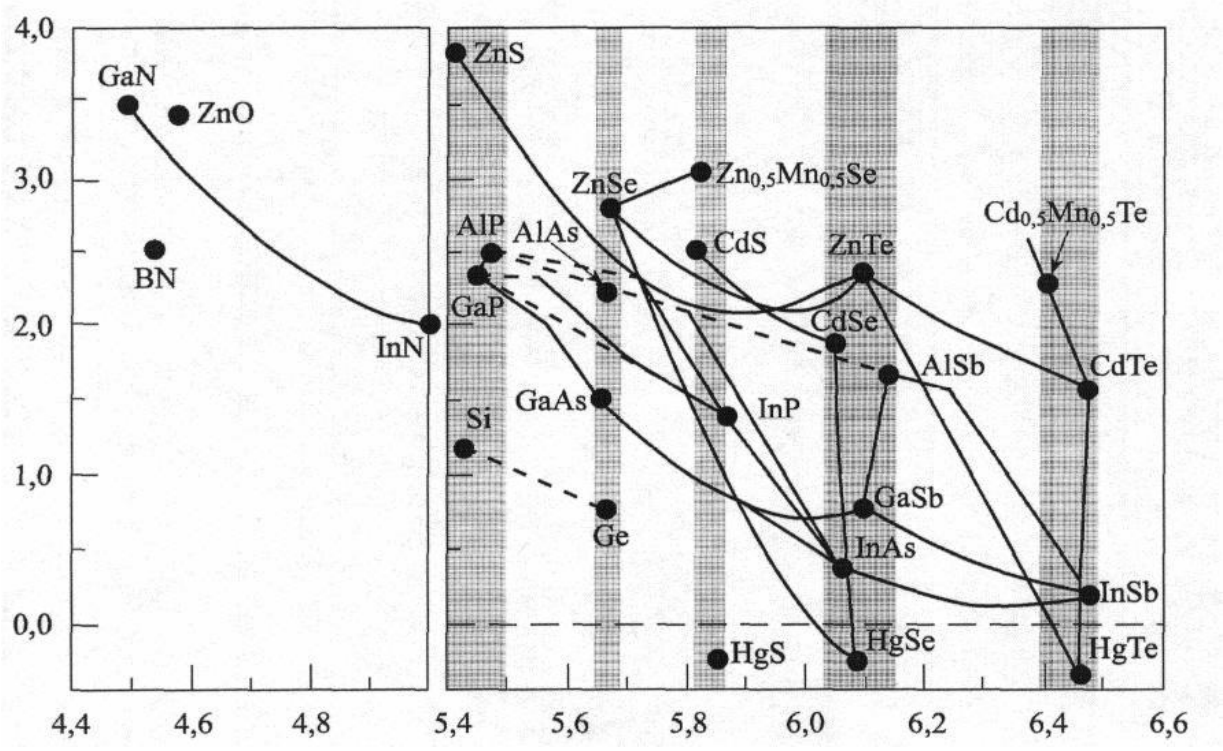


Рис. 4.33. Графік залежності енергії забороненої зони за низької температури від сталих ґраток для ряду напівпровідників зі структурою алмазу і цинкової обманки ($A^{III}B^{V}$)

Таким чином, напівпровідникові надґратки являють собою твердотільні структури, у яких, крім тривимірного періодичного потенціалу кристалічних ґраток, є додатковий *одновимірний потенціал*, період якого істотно перевищує постійну ґраток. Наявність такого потенціалу суттєво змінює енергетичний спектр, завдяки чому надґратки мають ряд цікавих властивостей, яких не мають звичайні напівпровідники.

Надґратки мають унікальну можливість довільно змінювати їх зонну структуру. Особливості люмінесценції надґраток (можливість перебудови випромінюваних довжин хвиль, екситонний характер випромінювання аж до кімнатних температур, велике обмеження домішкового захоплення, фемтосекундна кінетика й ін.) використовують для створення нового покоління світловипромінювальних приладів. Акустичні властивості надґраток характеризуються наявністю селективного відбиття фононів. Напівпровідникові надгратки характеризуються істотно нелінійними транспортними властивостями, обумовленими наявністю в їх енергетичному спектрі дуже вузьких мінізон.

4.7. Наномагнітні матеріали і магнітоелектроніка

Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів дозволяє в широких межах керувати їхніми характеристиками. Нанотехнології можна застосову-вати передусім для створення матеріалів із заданим видом кривої намаг-нічування як для рекордно магнітом'яких матеріалів, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – ***магнітоелектроніка***, або, як тепер її називають, – «***спінтроніка***», що займається вивченням і практичними застосуваннями ефектів та пристроїв, які використовують спіни електронів. Спінтроніка вивчає магнітні та магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

Таким чином, спінтроніка – напрям наноелектроніки, у якому для подання й опрацювання інформації поряд із зарядом використовують спін електрона. У сучасній електроніці вже є пристрої, що працюють на спінових явищах. Це, наприклад, головки, що зчитують інформацію з магнітних дисків (випускаються фірмою *IBM*) і новий тип магнітної пам'яті – *MRAM* (*magnetic random access memory* – магнітна пам'ять з довільною вибіркою). Ці пристрої працюють з використанням ефекту гігантського магнітоопору.

Магнітом'які наноматеріали. Зміна орієнтації магнітних ділянок під дією прикладеного ззовні магнітного поля може відбуватися як у дуже сильних полях (магнітна «твердість»), так і у вкрай слабких полях (магнітна «м'якість»). Наприклад, достатньо ***магнітом'якими*** є стрічки аморфного сплаву зі складом $Fe_{70}Si_{13}Nb_3Cu_9$, отримані методом швидкого охолодження розплаву, що розливається на обертовий холодний мідний барабан, складаються з 10 нм наночастинок цього сплаву. У разі великої індукції насичення (1,2 Тл) коерцитивна сила такого сплаву дуже мала (0,5 А/м).

Однією з причин підвищення «магнітом'якості» і, внаслідок цього, появи величезної магнітної проникності ($\mu \sim 5 \cdot 10^5$) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концент-рація дефектів набагато нижча (дефекти легко дифундують на поверхню), і тому орієнтація спі-нових моментів у зовнішньому магнітному полі

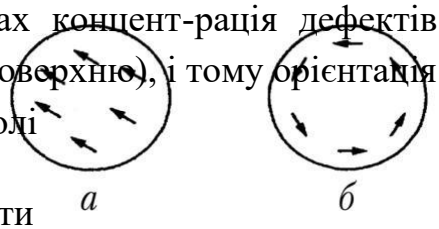


Рис. 4.34. Різна орієнтація магнітних моментів у наночастинці феромагнетику

полегшується. Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані так, як показано на моделях, (рис. 4.34).

Під час експериментального дослідження

одного з магнітом'яких матеріалів (нанорозмірного порошку аморфних сплавів $Fe_{70}NiO_{10}$ CO_2 з розміром зерен 10–15 нм) звичайний гістерезис пет-лі намагнічування не спостерігається (рис. 4.35, *б*), оскільки в кожному нанорозмірному зерні є тільки один домен. (У звичайних феромагнетиках гістерезис зумовлює орієнтація безлічі різних магнітних ділянок – доменів.)

Магнітні матеріали такого типу, у яких немає гістерезису, називають ***суперпарамагнетиками***. Зміст цієї назви полягає в тому, що нижче від температури Кюрі й у широкому інтервалі температур вони залишаються немовби в парамагнітній фазі. У звичайному феромагнетику або фериті спонтанна намагніченість, що виникає нижче від температури Кюрі, примусово утримує спіни в орієнтованому стані, і для зміни їх напрямку потрібно переборювати коерцитивне поле (H_c на рис. 4.35, *а*). При цьому виникає досить велика енергія анізотропії, що в різних феромагнетиках змушує магнітні моменти вибирати ті або інші сприятливі для них напрямки. Однак у наночастинках, через деяке порушення структурних зв'язків атомів цієї енергії немає, тому напрямки орі-єнтації спінів електронів стають немовби «байдужними». Це пояснюється, чо-му під час перемагнічування гістерезис не спостерігається.

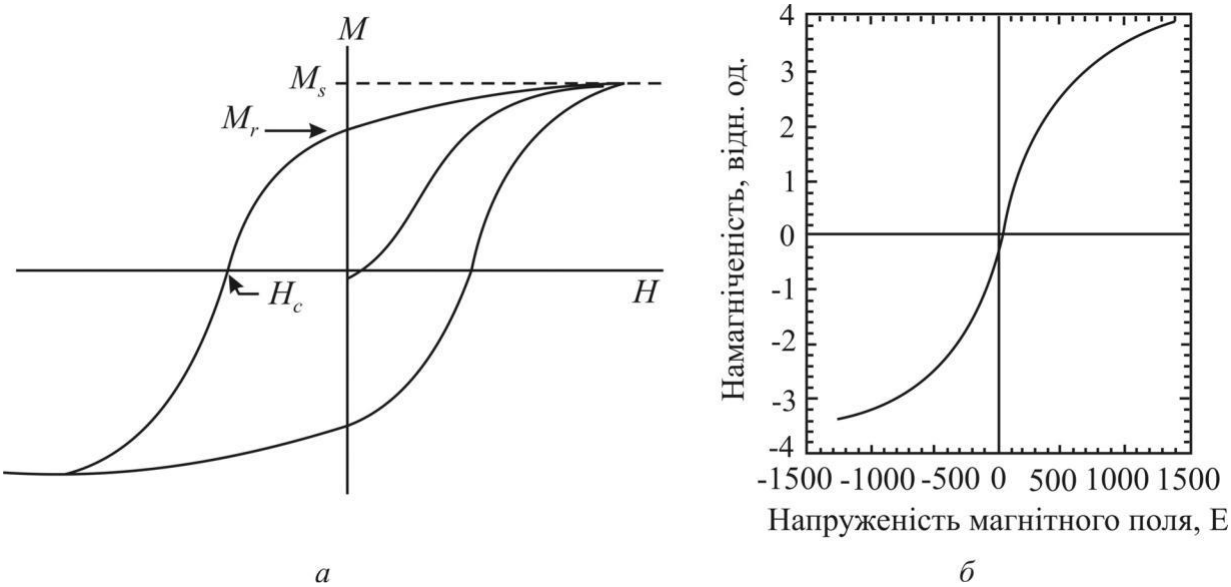


Рис. 4.35. Типовий магнітний гістерезис: *а* – *M* – намагніченість; H_c – коерцитивне поле; б – безгістерезисна крива намагнічування наноматеріалу Ni–Fe–Co

Як видно з рис. 4.36, *а*, «магнітом'якість» стає тим виразнішою, чим менші частинки. Однак на відміну від звичайних парамагнетиків, у яких за як завгодно низьких температур виконується закон Кюрі, для суперпарамагнетиків існує деяка обмежувальна температура, нижче за яку можливості «м'якого» безкоерцитивного орієнтування магнітних моментів припиняються (рис. 4.36, *б*). Причиною цього обмеження є та обставина, що орієнтація магнітних моментів «підтримується» тепловим хаотичним рухом у

кристалах, що за низької температури виявляється недостатнім. Температура, яка блокує цей рух, залежить від розміру наночастинок (рис. 4.36, *б*).

Магнітотверді наноматеріали. Нанотехнології дозволяють керувати коерцитивним полем і досягати великого його значення. За традиційною рецептурою сильні постійні магніти виготовляють зі сплавів неодиму, заліза і бору. У разі великої залишкової індукції (до 1,3 Тл) їх коерцитивна сила досягає 10^6 А/м, тобто стає більш ніж у мільйон разів вищою, ніж у магнітом'яких сплавах. Нанотехнологія дозволяє значно поліпшити ці дані.

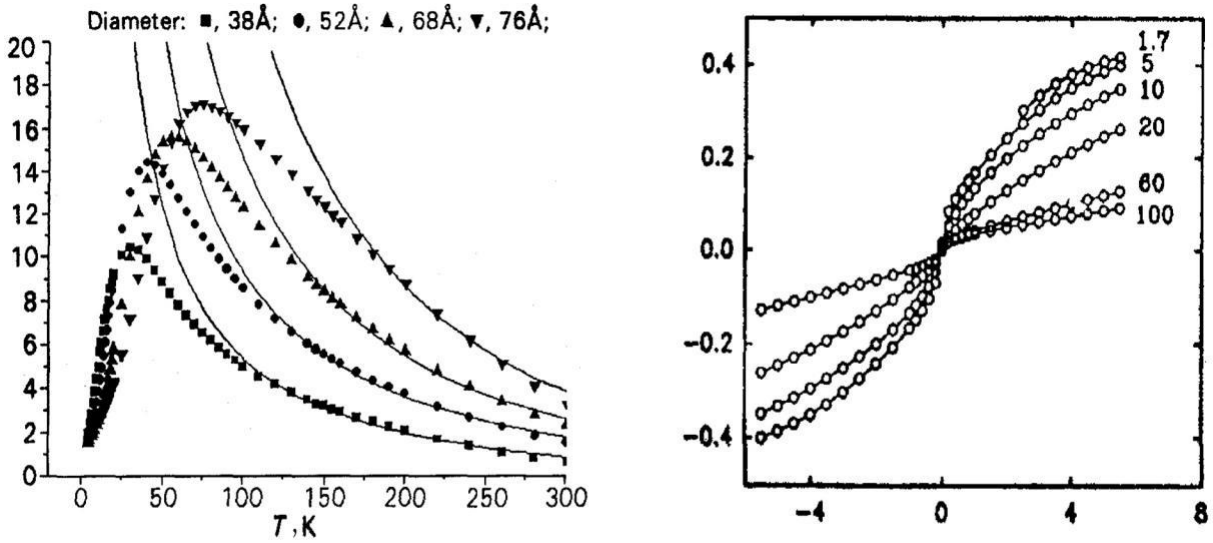


Рис. 4.36. Залежність магнітного моменту наночастинок кобальту:
а – від напруженості магнітного поля *H* для частинок розмірами 1,7 – 100 нм;
б – температурна залежність намагніченості

Результати дослідження впливу розміру наномасштабних зерен на властивості сплаву $Nd_2Fe_{14}B$ подано на рис. 4.37, з якого видно, що для сполуки Nd–B–Fe залишкова намагніченість істотно зростає, якщо розмір зерна менший за 40 нм (при цьому в три рази збільшується і коерцитивне поле).

Інший підхід до зміни параметрів кривої намагнічування цього матеріалу полягає у створенні наномасштабної суміші магнітотвердих частинок $Nd_2Fe_{14}B$ і магнітом'якої α-фази заліза. Дослідження впливу магнітом'яких частинок заліза, змішаних з магнітотвердою речовиною, підтверджують, що коерцитивне поле таким способом можна

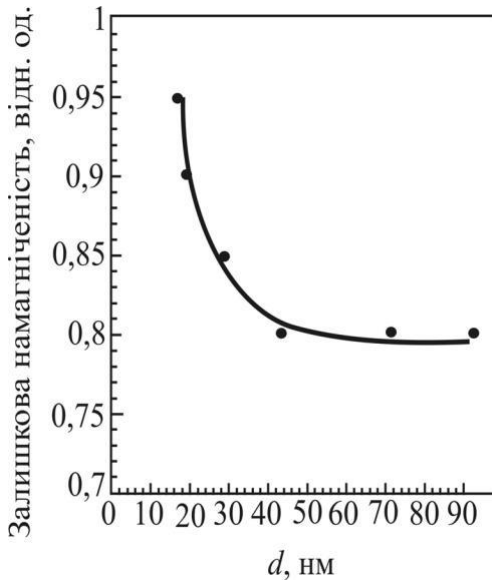


Рис. 4.37. Залежність залишкової намагніченості M_r від розміру *d* частинок, що складають Nd-B-Fe постійний магніт

ще збільшити. Це відбувається внаслідок обмінної взаємодії між твердими і м'якими наночастинками, що орієнтує вектори намагніченості частинок м'якої фази в напрямку намагніченості частинок твердої фази.

Таким чином, зменшуючи розмір наночастинок зернистого магнітного матеріалу, можна істотно поліпшити якість виготовлених з нього постійних магнітів.

Наномагнітні плівки в пристроях пам'яті ЕОМ. Вивчення магнітних матеріалів, переважно плівок, виготовлених за нанотехнологіями, має на меті збільшити ємність магнітних нагромаджувачів інформації, таких, як тверді диски комп'ютерів. У механізмі зберігання інформації використано намагнічування у визначеному напрямку дуже малої ділянки магнітного носія, яку називають *бітом*. Для досягнення щільності 10 Гбіт (10^{10} біт) на квадратний дюйм окремий біт має займати місце довжиною 70 нм і шири-ною 1 мкм. Товщина магнітної плівки має становити близько 30 нм.

Магнітні пристрої зберігання інформації, такі як тверді диски, ґрунтуються на застосуванні дрібних кристаликів зі сплаву хрому і кобальту. Одна з проблем, що виникають за розмірів біта менших ніж 10 нм, є «самостирання» пам'яті через те, що вектор намагніченості в намагніченому мікрооб'ємі може змінити напрямок під дією теплових флуктуацій. Розв'язання цієї проблеми потребує використання нанорозмірних зерен з великими значеннями намагніченості насичення, що характеризуються більш сильною взаємодією між зернами.

Наприклад, за допомогою нанотехнології були отримані магнітні нанозер-на сполуки FePt з набагато більшим значенням намагніченості, ніж в аналогах. Частинки FePt утворювалися внаслідок нагрівання розчину ацетилацетонату платини і карбонілу заліза з додаванням відновника. Після розпилення розчину на підкладку він випаровувався, залишаючи на ній пасивовані частинки. Тонка плівка, утворена в результаті цієї операції, складається з твердого вуглецевого шару, що містить частинки FePt розміром близько 3 нм. Такий розмір магнітних наночастинок може забезпечити щільність запису 150 Гбайт на квадратний дюйм, тобто в 10 разів більшу, ніж у більшості комерційно доступних носіїв.

Коли розміри магнітних наночастинок стають надто малими, магнітні вектори атомів за наявності зовнішнього магнітного поля орієнтуються однаково в межах зерна (див. рис. 4.34, *а*), усуваючи складності, що в інших випадках їх створюють спільні домені стінки і ділянки з різними напрямками намагніченості. Це зумовлено особливостями нанокластерів – зниження концентрації дефектів структури всередині кластера (дефекти, зумовлені технологією, легко дифундують на поверхню).

Зазвичай в магнітних носіях використовують витягнуті магнітні зерна. Динамічні властивості поводження системи витягнутих нанорозмірних магнітних частинок описуються моделлю, у якій передбачається, що без магніт-ного поля еліпсоїдальні зерна мають тільки два можливі стійкі напрямки магнітного моменту: «угору» або «вниз» відносно довгої осі магнітної частинки, як показано на рис. 4.38. Залежність магнітної енергії від орієнтації вектора магнітного моменту являє собою симетричну потенціальну яму з двома мінімумами, розділеними потенціальним бар'єром. Під дією теплової флуктуації частинка може поміняти орієнтацію магнітного вектора.

Частинка також може (але з набагато меншою імовірністю) змінити свою магнітну орієнтацію за допомогою квантовомеханічного тунелювання. Це може спостерігатися, коли теплова енергія $k_Б T$ набагато менша від висоти бар'єра. Тунелювання – чисто квантовомеханічний ефект. Розв'язанням хви-льового рівняння системи є невелика ймовірність зміни напрямку магнітного стану «вгору» на напрямок «униз». У зовнішньому магнітному полі потенці-ал змінюється так, як це показано на рис. 4.38 пунктирною лінією, і в разі до-сягнення полем значення, що дорівнює коерцитивній силі, один з рівнів стає нестійким.

Наведена модель дає просте пояснення багатьох магнітних властивостей малих магнітних частинок, наприклад, формі петлі гістерезису. Однак така модель має обмеження. У ній переоцінено величину коерцитивного поля, оскільки можливий тільки один спосіб переорієнтації. Магнітна енергія частинок у моде-лі є функцією колективної орієнтації спінів магнітних атомів, що складають частинку, і зовнішнього магнітного поля. В моделі припускається найпростіша (лінійна) залежність магнітної енергії частинок від їх об'єму. Однак, коли розмір частинок наближається до 6 нм, більшість атомів перебувають на поверхні. Це означає, що вони можуть мати такі магнітні властивості, які сильно відрізняються від параметрів великих частинок. Показано, що обробка поверхні наночастинок магнітом'якого α-заліза довжиною 600 нм і шириною 100 нм різними хімічними речовинами приводить до зміни коерцитивної сили до 50 %, що свідчить про ***важливу роль поверхні*** нанорозмірних магнітних частинок у формуванні магнітних властивос-

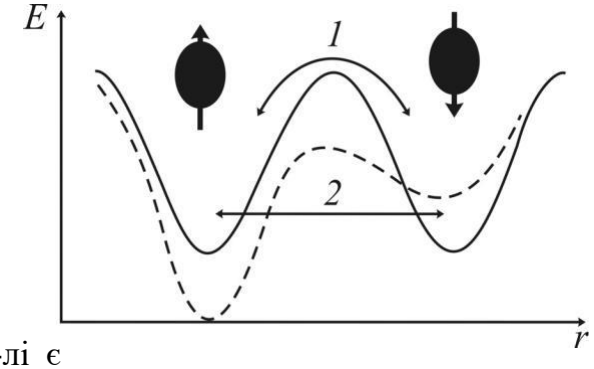


Рис. 4.38. Схема потенціалу подвійної ями; залежність енергії від орієнтації магнітного моменту без магнітного поля (суцільна лінія) і за його наявності (переривчаста лінія):
1 – термічний перехід;
2 – тунельний

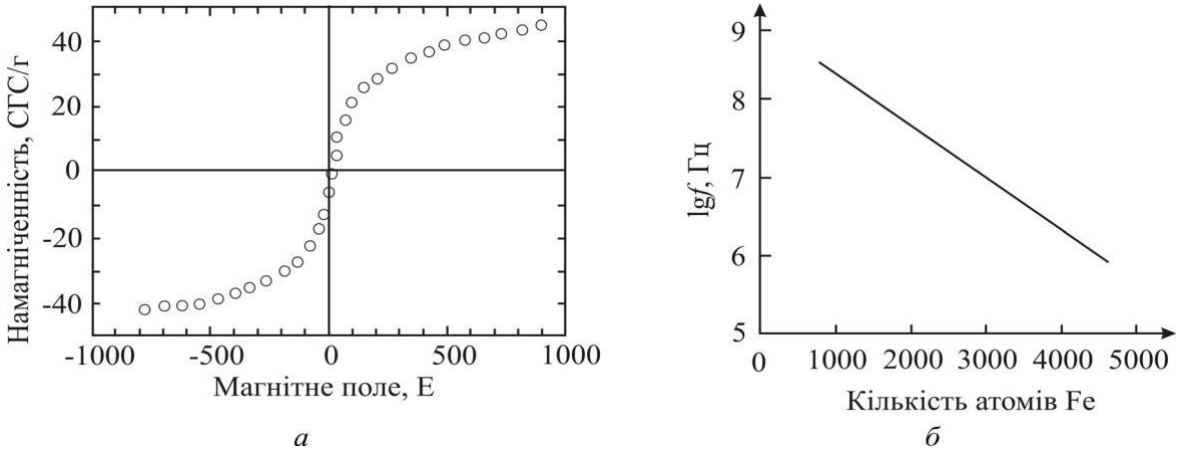
тей зерна. Таким чином, динамічне поводження дуже малих магнітних части-нок виявляється більш складним, ніж випливає з розглянутої моделі.

Магнітні частинки в нанопорах. Напрямом досліджень у наномагнетизмі є створення матеріалів шляхом заповнення пористих субстанцій магнітними наночастинками. У природі існують матеріали з молекулярними порожнинами, заповненими нанорозмірними магнітними частинками. Наприклад, феритин – біологічна молекула, що містить 25 % заліза за масою й у формі, що складається із симетричної білкової оболонки, порожньої сфери з внутрішнім діаметром 7,5 нм і зовнішнім діаметром 12,5 нм. Ця молекула в біологічних системах віді-грає роль «сховища» заліза Fe^{3+} в організмі. Одна чверть заліза, що наявна в тілі людини, міститься в молекулах феритину, а 70 % – у гемоглобіні.

Порожнина феритіну в нормальних умовах заповнена квазікристалічним оксидом заліза $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$. Оксид заліза з навколишнього розчину може попадати в порожнину молекули, у якій кількість атомів заліза може змінюватися від декількох одиниць до декількох тисяч. Магнітні властивості молекули залежать від кількості й типу частинок у порожнині. Вона може бути як феромагнітною, так і антиферомагнітною.

За дуже низьких температур у феритині спостерігається квантове тунелювання (рис. 4.38). Тоді навіть у разі нульового постійного магнітного поля і тем-ператури 0,2 К намагніченість когерентно тунелює між двома мінімумами.

Ефект тунелювання характеризується резонансною лінією в частотній залежності магнітної сприйнятливості. Результати вимірювання резонансної частоти магнітної сприйнятливості залежно від кількості атомів заліза в ко-жній молекулі показано на рис. 4.39, *б*. Видно, що частота зменшується з $3 \cdot 10^8$ Гц для 800 атомів до 10^6 Гц для 4600 атомів у кластері. За наявності зовнішнього магнітного поля резонанс зникає, оскільки симетрія подвіаль-ної потенціальної ями (див. рис. 4.38) порушується.



а *б*

Рис. 4.39. Магнітні властивості феритину: *а* – крива намагнічування; *б* – залежність резонансної частоти від кількості атомів заліза в порожнині молекули

Гігантський і колосальний магнітоопір. Магнітоопором називається ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла у разі поміщення його в магнітне поле. У металах і напівпровідниках це явище давно відоме і пояснюється тим, що електрони провідності в магнітному полі ма-ють рухатися по спіральних траєкторіях. У звичайних металах ефект магні-тоопору невеликий – опір змінюється до часток відсотка.

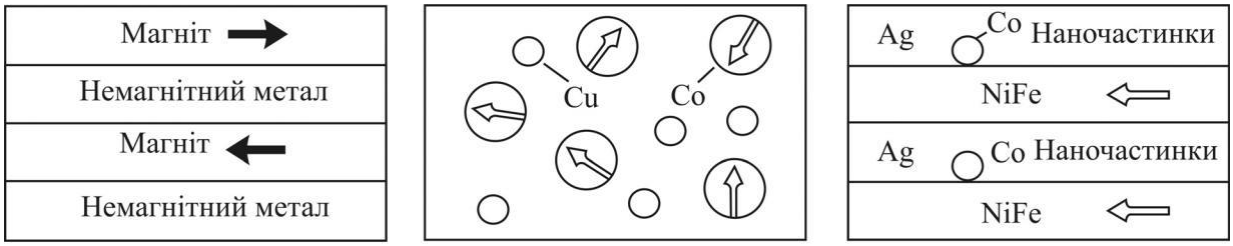
Ефект магнітоопору стає помітним лише у сильних магнітних полях і за низьких температур, коли траєкторія електрона істотно спотворюється *на до-вжині вільного пробігу* (середній відстані, на яку зміщується електрон у металі під дією електричного поля між двома зіткненнями з атомами кристалічної ґратки, з дефектами структури або атомами домішки). Електрич-ний опір виникає внаслідок розсіювання електронів під час таких зіткнень, оскільки напрямок їх руху після зіткнення змінюється. У немагнітних провідниках, таких як мідь або золото, ефект магнітоопору дуже малий. Через потребу прикладення сильних полів і забезпечення низької температури магнітоопір у металах мало використовується на практиці.

Однак у феромагнітних матеріалах ефект магнітоопору досягає вже декі-лькох відсотків. Річ у тім, що у феромагнетику без дії зовнішнього магнітного поля утворюються магнітні домени, всередині яких магнітні моменти однако-во напрямлені. У разі прикладення магнітного поля, значення якого для кож-ного матеріалу індивідуальне, ці мікроскопічні магнітні домени зникають, і весь зразок феромагнетику перетворюється в єдиний домен, тобто цілком на-магнічується. При цьому електроопір магнітних матеріалів залежить від кута між магнітним полем і струмом. Це явище назвали *анізотропним магніто-опором*. Незважаючи на порівняно малу величину цього ефекту, його все ж використовують у приладах для вимірювання магнітних, електричних, меха-нічних й інших фізичних величин, у системах автоматизації і сигналізації, у засобах зберігання інформації.

Недавно ситуація кардинально змінилася через відкриття гігантського магнітоопору в матеріалах, штучно створених методом осадження на підкладку прошарків феромагнітного і неферомагнітного металів нанометрової товщини. Схему цієї шаруватої структури і напрямки орієнтації вектора намагніченості феромагнітних прошарків показано на рис. 4.40, *а*.

Ефект гігантського магнітоопору вперше спостерігався на плівках, у яких чергувалися прошарки заліза і хрому, але потім були виявлені й інші можливі комбінації прошарків, що складають плівку. Так, у шаруватих плів-ках, складених із прошарків кобальту й міді, магнітоопір набагато більший, ніж у Fe-Cr.

Найпростіший пристрій може складатися з двох паралельно розташованих феромагнітних прошарків, причому електричний опір залежить від відносної орієнтації спінів у магнітних прошарках. Якщо у феромагнітних прошарках результуючі магнітні моменти напрямлені однаково, то пристрій має малий опір.



а *б* *в*

Рис. 4.40. Три структури, у яких спостерігається гігантський магнітоопір: *а* – прошарки немагнітного матеріалу з феромагнітними прошарками, що намагнічені в протилежних напрямках (напрямок намагніченості показано стрілками); *б* – випадково орієнтовані феромагнітні наночастинки кобальту (великі кружки) у немагнітній мідній матриці (маленькі кружки); *в* – змішана система, що складається зі срібних прошарків з наночастинками кобальту і магнітних прошарків зі сплаву Ni-Fe та протилежних напрямків намагніченості (показано стрілками)

Якщо ж магнітні моменти антипаралельні, то опір різко зростає (антифе-ромагнетизм характеризується ефектом величезного зниження провідності в зв'язку з *антиполярною* орієнтацією спінів). Електричний струм може проті-кати як перпендикулярно, так і паралельно шарам. В обох випадках зміна опо-ру виявляється досить великою (–40 %) і може регулюватися зміною магніт-них моментів у феромагнітних прошарках.

Уплив постійного магнітного поля на опір багатошарової системи залізо–хром показано на рис. 4.41, *а*. Величина зміни опору залежить від товщини ша-рів заліза і досягає максимуму за товщини 7 нм, як показано на рис. 4.41, *б*. Ефект виникає через залежність розсіювання електронів від напрямку їх спіну відносно вектора намагніченості. Електрони, спін яких напрямлений протилеж-но напрямку намагніченості *B*, розсіюються інтенсивніше, ніж ті електрони, спін яких напрямлений однаково з *B*. Додаток постійного магнітного поля уз-довж шарів орієнтує вектори намагніченості у всіх шарах в одному напрямку. Електрони провідності, спін яких напрямлений убік або протилежно намагніченості, розсіюються на межі метал–феромагнетик інтенсивніше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим у напрямку намагніченості. Канал з меншим опором визначає повний опір плівки, оскільки обидва канали працюють паралельно.

Ефект магнітоопору в шаруватих матеріалах – чутливий детектор постійного магнітного поля і основа для створення нових високочутливих *головок для магнітних дисків, що* зчитують інформацію. До відкриття цього ефе-

кту пристрої магнітного зберігання інформації використовували індукційні обмотки як для намагнічування малої ділянки носія у визначеному напрямку (режим запису), так і для визначення напрямку намагніченості (режим зчитування інформації). Магніторезистивні головки зчитування істотно досконаліші, ніж індукційні, але не можуть записувати інформацію.

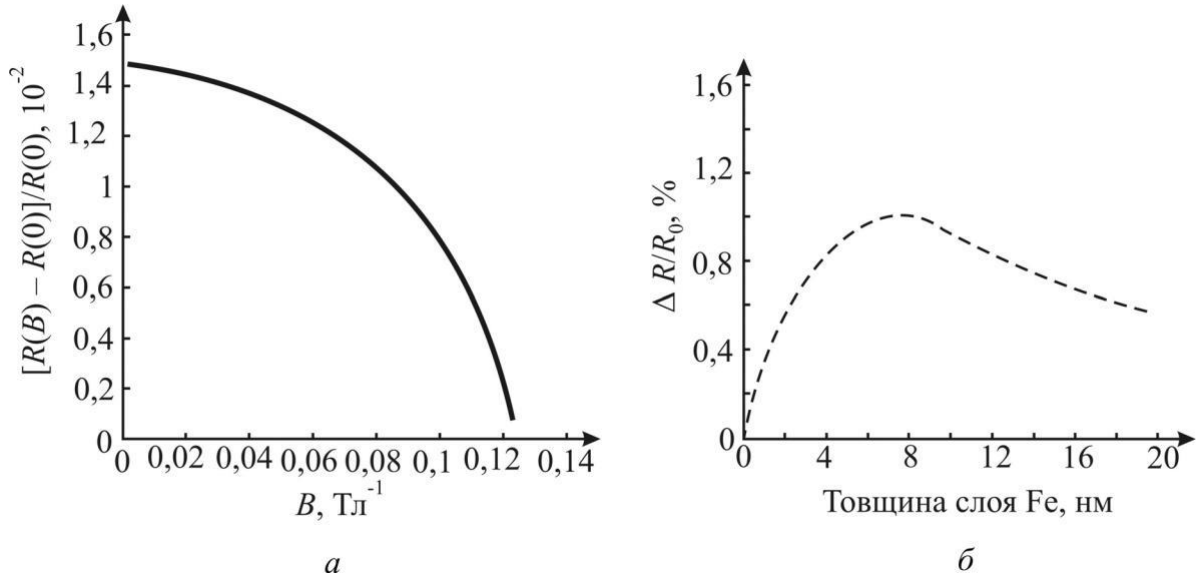


Рис. 4.41. Залежність магнітоопору багатошарової структури Fe–Cr:
а – від магнітного поля, прикладеного паралельно поверхні шарів;
б – від товщини магнітного шару заліза у постійному магнітному полі

Матеріали, що складаються з однодоменних феромагнітних наночастинок з випадково орієнтованим вектором намагніченості, що містяться в немагнітній матриці, також характеризуються гігантським магнітоопром. Схему такої системи показано на рис. 4.40, *б*. На відміну від шаруватих структур ма-гнітоопір в цій системі є ізотропним. Якщо помістити її в магнітне поле, век-тори намагніченості феромагнітних наночастинок орієнтуватимуться по полю, що зменшує електричний опір. Вплив магнітного поля на опір збільшується у разі збільшення напруженості поля і зменшення розмірів магнітних частинок. На рис. 4.42, *а* показано типові результати вимірювань на плівці, що склада-ється з наночастинок кобальту в мідній матриці за температури 100 К. Гібрид-ні системи, що складаються з наночастинок у металевій матриці, розташованій між двома феромагнітними прошарками (рис. 4.40, *в*), демонструють аналогі-чні магніторезистивні властивості.

Ефект гігантського магнітоопору набув застосування не тільки в головках твердих дисків. На основі цих структур виготовлено цілий ряд сенсорів, перемикачів і невзаємних пристроїв – вентилів-ізоляторів. Низька вартість і мале енергоспоживання забезпечують високу конкурентоспроможність цих приладів. Магнітні запам’ятовувальні пристрої на основі приладів з гігантським ма-

гнітоопором можуть конкурувати з традиційними напівпровідниковими запам'ятовувальними пристроями за щільністю інтеграції, швидкості й вартості.

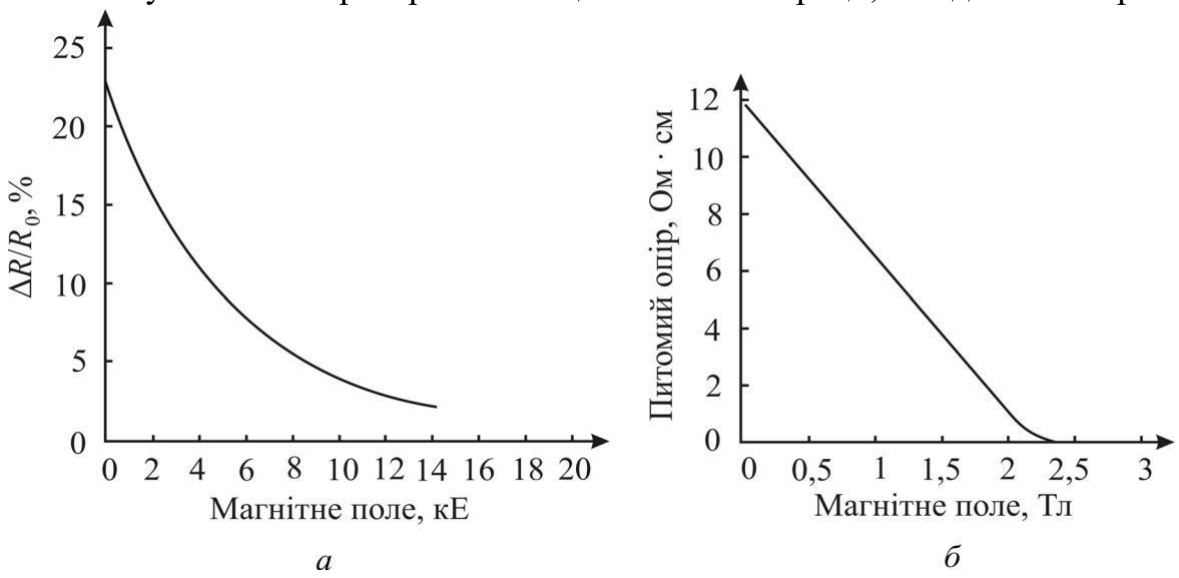


Рис. 4.42. Залежність зміни магнітоопору від прикладеного магнітного поля:
а – для тонкої плівки наночастинок кобальту в мідній матриці;
б – для складу La–Ca–Mn–0 в околі точки Кюрі (250 К)

Існують матеріали із ще більшим значенням магнітоопору, ніж у розглянутих системах; через таку їх здатність вживають термін «***колосальний магнітоопір***». Ці матеріали також мають багато можливостей для застосування, наприклад, у записувальних магнітних головках або в чутливих елементах магнітометрів. Це матеріали зі структурою типу перовскіту, наприклад, $LaMnO_3$, де марганець, як і лантан, має валентність +3. Якщо La^{+3} частково замінити двовалентними іонами, наприклад Ca, Ba, Sr, Pb або Cd, то для збереження електронейтральності деякі іони марганцю змінюють стан із Mn^{+3} на Mn^{+4}. У результаті утворюється система зі змішаною валентністю Mn^{+3}/Mn^{+4}, у якій наявна значна кількість рухливих носіїв заряду. Виявлено, що така система демонструє надзвичайно великий магнітоопір. Наприклад, опір системи $La_{0,67}C_{0,33}MnO_x$ в постійному магнітному полі 6 Тл змінюється більш, ніж у тисячу разів. Залежність питомого опору тонкої плівки цього матеріалу від прикладеного постійного магнітного поля показано на рис. 4.43, *б*.

Щодо практичного застосування ефектів у нанорозмірних прошарках магнітного і немагнітного металів треба зазначити, що опір може змінюватися до 100 %, що значно більше, ніж звичайний магнітоопор у таких самих умовах. Для практичних застосувань використовують як магнітом'який, так і магнітотвердий матеріал для того, щоб під дією зовнішнього магнітного поля змінював напрямок намагніченості тільки один з них. Принцип зчитування інформації з магнітного диска з використанням ефекту гігантського магнітоопору показано на рис. 4.43.

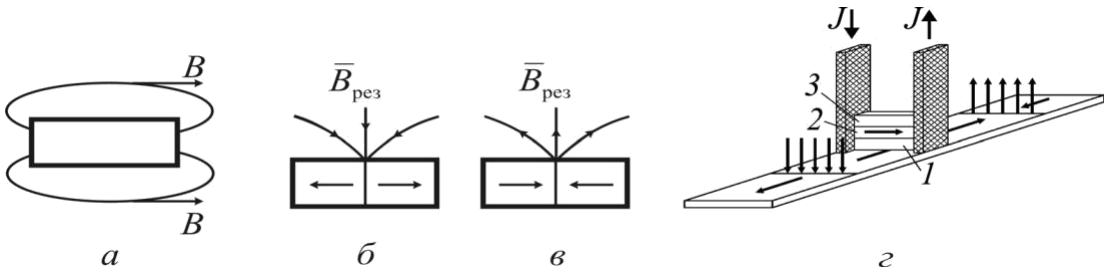


Рис. 4.43. Принцип зчитування: *а* – напрямок ліній вектора магнітної індукції одного домену; *б*, *в* – індукція на межі двох доменів; *г* – схематичне зображення головки, що зчитує інформацію з магнітного носія

Цифрова інформація (у вигляді бітів) зберігається на магнітних дисках або стрічках у вигляді доменів. Лінії вектора індукції магнітного поля B одинокого домену показано на рис. 4.43, *а*. Під час записування намагніченість кожного домену реалізується один із двох напрямків (наприклад, ← → на рис. 4.43, *б*, або → ← на рис. 4.43, *в*). Якщо перший напрямок ототожнити з нулем, то другий буде позначати «одиницю». Магнітне поле домену майже не виходить за межі внутрішньої ділянки домену, за винятком ділянок поблизу полюсів. Результуюча індукція $B_{рез}$ зчитується головкою. Для різних матеріалів ділянка міждоменної стінки становить від десяти до декількох десятків нанометрів.

На рис. 4.43, *г* зображено схему головки, що зчитує інформацію, записану на магнітній стрічці: *1* – шар NiFe, *2* – прошарок Cu (2 нм) і *3* – шар Co (2,5 нм). Стрілки на стрічці позначають напрямок намагніченості доменів. Намагніче-ність шару Co (магнітотвердого матеріалу) напрямлена стабільно перпендику-лярно до площини стрічки, наприклад, угору. Намагніченість магнітом'якого шару NiFe набуває напрямку $B_{рез}$ на кожному стику ↑↑ або ↓↓ відносно шару Co. Відповідно струм у головці J підвищується або зменшується.

До відкриття ефекту гігантського магнітоопору намагнічування малих ділянок носія (режим записування) і подальшого визначення напрямку намагніченості (режим зчитування) використовувалися індукційні котушки. Головки нового типу набагато досконаліші від індукційних, тому ємність магнітних дисків збільшилась на два порядки.

Після зміни намагнічування магнітний елемент зберігає намагніченість до наступної зміни, тому його можна використовувати як елемент пам'яті. Такі елементи застосовують у магнітній пам'яті *MRAM*. Розвиток спінтроніки має істотно підвищити швидкодію комп'ютерів і щільність записування інформації.

Тунельний магнітоопір. Це ефект спін-залежного тунелювання електронів через нанометровий прошарок діелектрика або напівпровідника, поміщений між двома феромагнетиками. Ця структура має такий самий вигляд, як на рис. 4.40, *а*, *б*, але замість шару міді використано шар діелектри-

ка ($A1_2O_3$) або напівпровідника. Як і у випадку гігантського магнітоопору, електрони тунелюють, створюючи струм, що тече з одного феромагнетика в інший, якщо їх намагніченості паралельні. Якщо намагніченості феромагнетиків антипаралельні, то ймовірність тунелювання різко зменшується, а отже, струм через структуру різко падає, тобто істотно збільшується її опір (~30% за кімнатної температури). Це дозволяє використовувати розглянутий ефект у приладових структурах. Як і у випадку гігантського магнітоопору застосовують м'який і твердий феромагнетики.

Стан намагніченості зберігається до нового перемикання, тому магнітний перехід можна використовувати як носій одного біта інформації в електронній пам'яті. Основою ефекту тунельного магнітоопору є розроблення пам'яті ЕОМ. Такі пристрої ґрунтуються на досить слабких струмах, тому вони мають низьке енергоспоживання. Недоліком є те, що в них струми напрямлені перпендикулярно до шарів. Тому зі зменшенням площі шарів загальний електричний опір приладу зростає.

Напівпровідникова спінтроніка. Хоча вже і створено пристрої на основі ефектів гігантського магнітного опору і тунельного магнітного опору, але ці пристрої працюють на металах, у той час, як сучасні технології орієнтовані на напівпровідники. Розроблено ряд інших спінтронних пристроїв, що потребують спін-поляризованого струму, але створити ефективну інжекцію з феромагнітного металу в напівпровідник дуже трудно. Тому важливе значення має розроблення напівпровідникової спінтроніки, сумісної із сучасною технологією чипів.

Для напівпровідникової спінтроніки необхідні матеріали нового типу – магнітні напівпровідники. Виявлено, що феромагнітні властивості можна додати сполукам $A^{III}B^{V}$ і $A^{II}B^{VI}$ за допомогою легування їх іонами заліза, кобальту, марганцю. Однак технологія легування досить складна через низькі межі розчинності таких домішок у кристалах $A^{III}B^{V}$ і $A^{II}B^{VI}$. Крім того, задовільні характеристики такі матеріали мають лише за низьких температур. Тому розробляють і досліджуються властивості нових магнітних напівпровідників. Створено матеріали з робочою температурою, що вища за кімнатну (наприклад, GaMn, GaCr і ін.).

У сучасних інформаційних технологіях опрацювання й обчислення інформації використовуються інтегральні мікроелектронні схеми, а зберігається інформація на магнітних дисках. Застосування магнітних напівпровідників дало б змогу розміщувати процесори і пам'ять на одному чипі, вилучивши порівняно повільні канали «введення – виведення» інформації, що значно підвищило б швидкодію. Ще одна перевага – магнітні напівпровід-

ники здатні сприймати і підсилювати оптичні сигнали, що дозволяє прямо перетворювати інформацію з оптичного подання в електронне без процесу детектування.

Цікавим приладом спінтроніки є ***спіновий польовий транзистор***. Схему приладу показано на рис. 4.44. Як і в традиційному польовому транзисторі, вузький канал *2* поміщено між джерелом *1* і стоком *3*. Над каналом розташовано третій електрод – затвор. Тут витік і стік – феромагнетики, на-магнічені в одному напрямку (показано гори-зонтальними стрілками), канал – напівпровід-ник з 2*D*-*електронним газом*.

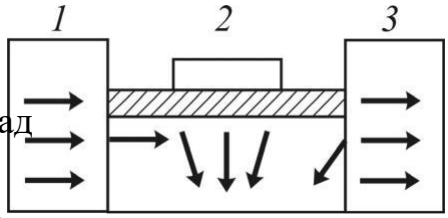


Рис. 4.44. Схематичне зображення спінового польового транзистора

Струм, що входить у канал із джерела, спін-поляризований. Якщо напруги на затворі немає, струм вільно надходить у стік (стан низького опору). Якщо на затвор подано напругу, спін електронів струму прецесує (показано нахиленими стрілками в каналі). Підбираючи напругу на затворі, можна регулювати величину зміни орієнтації спіну електронів під час проходження каналу. Якщо в кінці каналу спіни електронів мають орієнтацію, показану на рис. 4.44, то електрони відхиляються від межі стоку. У цьому стані транзистор має високий опір. Таким чином, опір спінового польового транзистора може керуватися електричним полем затвора.

4.8. Молекулярна електроніка (молетроніка)

У молекулярній електроніці виокремлюють два основні напрями: макромолекулярну електроніку, або ***органічну електроніку*** та мікромолекулярну електроніку, або просто ***молекулярну електроніку*** (молетроника).

Макромолекулярна електроніка. Як елементи електронних схем тонкі (20 – 200 нм) плівки в макромолекулярній електроніці використовують *органічні матеріали*. Площина плівок у різних пристроях може становити від декількох квадратних мікрометрів (у транзисторах) до декількох квадратних сантиметрів (у фотоелементах). Найчастіше використовують різні полімери. У них поєднано багато електричних і оптичних властивостей діелектриків, напівпровідників і металів із властивою полімерам легкістю, пластичністю, більш простою і дешевою технологією.

За допомогою легування електропровідність полімерів може змінюватися від малої електропровідності (діелектриків) до надто великої електропровідності (високопровідних металів). ***Провідні полімери*** застосовують у мембранах гучномовців, для антистатичних покриттів (зокрема, для комп'ютерних

дисків *Hitachi*) можна використовувати для захисту від електромагнітного ви-промінювання, а також у літографії як компоненти резистів.

Полімери (наприклад, поліанілінові) мають здатність легуватися електрохімічним способом. На їх основі виробляють легкі акумуляторні батареї. Їх електрорушійна сила приблизно така сама, як і свинцевих батарей, але густина струму все ж на порядок менша.

Нелеговані полімери – це зазвичай діелектрики, але іноді мають властивості напівпровідників. Різні полімери можуть мати як донорні, так і акцепторні властивості. На основі напівпровідникових полімерів за допомогою простої і дешевої технології були створені полімерні транзистори. Компанія *Philips* уже виготовила цілком полімерний чип площею 27 мм^2 з розміром елементів близько 5 мкм.

Однак полімерні транзистори мають низьку рухливість носіїв заряду і непридатні для застосування на частотах понад 100 кГц. Тому полімерні інтегральні мікросхеми не можна використовувати в комп'ютерах (через низьку швидкість опрацювання інформації), але їх застосовують у кодових замках, електронних ярликах тощо, де з успіхом можуть замінити кремнієві мікросхеми.

Дедалі більше полімери застосовують в оптоелектроніці (цю галузь називають ***органічною оптоелектронікою***). Тут використовують нелеговані або слаболеговані полімери. Натепер створено цілком полімерні фотодіоди і сонячні елементи на полімерних *p–n* переходах з досить високим коефіцієн-том корисної дії.

Перспективна, що швидко розвивається, галузь – ***органічні світлодіоди***. Метою багатьох розробок є створення дешевих джерел освітлення, кольорових плоских дисплеїв і самих органічних світлодіодів. Ефективність органічних перетворювачів електричної енергії у світлову досягає рівня кращих неорганічних приладів. Перевагами органічних світлодіодів є низька вартість і можливість створювати великі поверхні, що потрібно, наприклад, для висвітлення панелей і стін. Органічні світлодіоди можна застосовувати у плоских кольорових дисплеях, які мають бути тоншими і дешевшими, ніж рідкокристалічні. Уже розроблено світлові дорожні знаки, а також застосовні в різних приладах плоскі дисплеї. Розробляють і телевізійні плоскі екрани.

Принцип роботи органічного світлодіода дуже простий. Прилад складається з електропровідного полімеру як одного електрода, напівпровідникового полімеру в центрі і другого електрода (металевого). Якщо напруга подається на структуру, негативний металевий електрод інжектує у середній прошарок електрони, а позитивний електрод – у дірки. Під час рекомбінації цих зарядів генерується випромінювання. Ефективність перетворення

електричної енергії у світлову становить 4 – 20 %, що можна порівняти з параметрами кристалічних світлодіодів. Полімерні світлодіоди можна виробляти швидко, дешево й у великих кількостях.

Мікромолекулярна електроніка. Як елементи мікроелектронних схем можна використовувати окремі органічні молекули або навіть їхні фрагменти. Ідеї молекулярної електроніки – ***молетроніки*** – виникли ще в 70-ті роки минулого століття, але дотепер багато технологічних труднощів ще не переборені.

Теоретично було показано, що різні молекули можуть не тільки бути ізоляторами, але й проводити струм, а також діяти як діоди, елементи пам'яті і навіть транзистори. Однак експерименти з окремими молекулами в минулі роки були надзвичайно важкими. Тільки в останні роки інтерес до молекулярних пристроїв стрімко зріс, оскільки, наближається мініатюризації технологія інтегральних мікросхем на кремнії, тому ведеться пошук нових рішень, що сприяли б прогресу мікроелектроніки. По-друге, з'явилися нові експериментальні засоби в нанотехнологіях, що дають змогу як оперувати окремими молекулами, так і створювати до них контакти.

Уперше ідея використовувати органічні молекули як елементну базу мікроелектроніки виникла в 1974 р., коли провідні вчені фірми IBM А. Авірам і М. Ратнер запропонували модель випрямляча (діода), що складається з однієї органічної молекули. Дві половинки цієї молекули мають протилежні властивості стосовно електрона: одна може тільки віддавати електрон (донор), а друга – тільки приймати електрон (акцептор). Якщо помістити таку асиметричну молекулу між двома металевими електродами, то вся система проводитиме струм тільки в одному напрямку.

Інтерес до молекулярної електроніки зумовлено перспективами використання окремих молекул як базових елементів електронних схем. Виникає реаль-на можливість створення тривимірних схем з надвисокою щільністю елементів, надзвичайно високою швидкодією та низьким енергоспоживанням.

Основні труднощі використання окремих молекул – створення відповід-ної схемотехніки. Молекулярні пристрої мають являти собою складні розга-луження, що складаються з різних атомних угруповань. Методів синтезу та-ких пристроїв поки не розроблено.

У світі натепер функціонують понад десять науково-технологічних центрів, що займаються розробленням пристроїв молекулярної електроніки. Щорічно проводяться конференції, у яких беруть участь сотні фахівців. Фінансування розробок за кордоном співрозмірне з витратами в галузі традиційних технологій мікроелектроніки. Головні зусилля розробників спрямовані на створення молекулярного комп'ютера.

Існує багато видів ***молекул – провідників струму***. Роль таких провідників щонайкраще виконують довгі ланцюжкові молекули з послідовними одинарними і подвійними (або потрійними) зв'язками вуглецю. Два приклади таких молекул – поліену (C_nH_{n+2}) і поліфеніленетинілену показано на рис. 4.45.

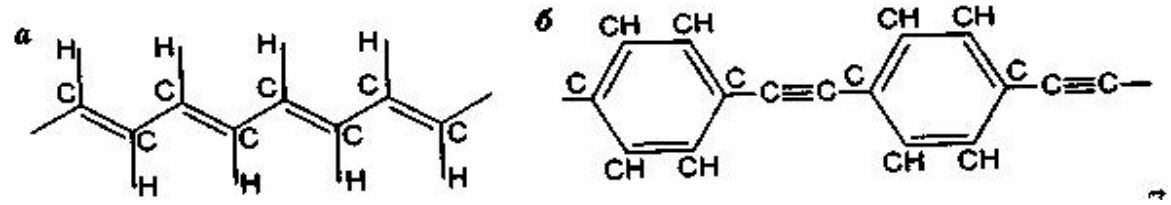


Рис. 4.45. Структура молекул поліену (*а*) і поліфеніленетинілену (*б*)

У таких молекулах «зовнішні», молекулярні (розташовані на π-орбіталі) електрони атомів вуглецю вільно поширюються по всій молекулі. Це – дело-калізовані орбіталі, що забезпечують можливість перенесення електронів про-відності вздовж усієї молекули. Молекул з ***електроізоляційними*** властивос-тями дуже багато (наприклад, алкани C_nH_{2n+2}.) У них зв'язки С–С і С–Н утворені локалізованими σ-орбіталями.

Знайдено багато молекул, що можуть виконувати ролі діодів, транзисторів, перемикачів і логічних елементів (рис. 4.46 – 4.48). За допомогою таких молекул можна розробляти молекулярні інтегральні схеми.

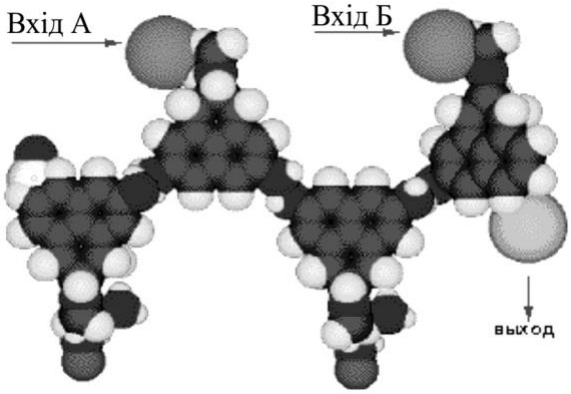


Рис. 4.46. Молекулярний логічний елемент «НІ – І» з двома входами. (Електрон буде проходити через молекулярний ланцюжок тільки в ті моменти, коли сигналу на обох входах немає)

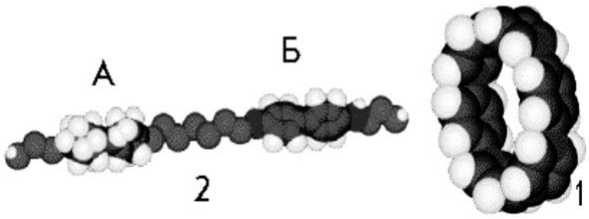


Рис. 4.47. Логічний елемент на основі молекул ротаксану: *1* – циклічний компонент, або «бусина»; *2* – лінійний компонент, або «нитка».
У робочому положенні «бусина» нанизана на «нитку». Елемент перемикається за рахунок переміщення «бусини» з положення А в положення Б (і назад)

Розмір молекулярного транзистора становить близько 1 нм. Якщо створити інтегральну схему з 10^9 таких транзисторів, то вона буде розміром з піщину. При цьому її продуктивність підвищиться в 10^2 – 10^3 разів, а енергоспоживання змен-шиться до досить малих величин.

Важливим кроком у розвитку молекулярної схемотехніки стала відмова

від простого копіювання напівпровідникових схем із заміною в них звичайних транзисторів на молекулярні. Річ у тім, що існує безліч як природних, так і синтезованих людиною молекул, що самі по собі можуть бути логічними елементами. Їх розділяють на два типи. Природними є молекули, що мають два стійкі стани, яким можна приписати значення «0» і «1». Навчившись перемикати їх з одного стану в інший за допомогою зовнішніх впливів, можна фактично одержати вже готовий вентиль. Молекули другого типу містять фрагменти, здатні виконувати роль згаданих вище керувальних угруповань. Одна така молекула може працювати як логі-чно активний елемент «НІ – І», «НІ – АБО» та інші опції (при цьому керува-льні угруповання будуть служити входами елемента).

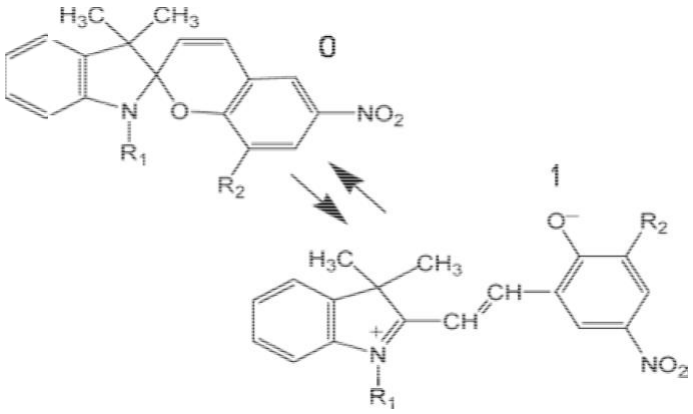


Рис. 4.48. Молекула-фотоізомер (сполука типу спіробензипірану).

Недавно компанія *Hewlett-Packard* оголосила про свої успіхи у виготовленні логічних вентилів на основі молекул ротаксанів. Такий вентиль склада-ється з молекул двох типів: циклічної («бусини») і лінійної («нитки»). У працю-ючому пристрої «бусина» може бути нанизаною на «нитку» в одному з двох можливих стійких станів. Перехід з одного стану в інший, тобто перемикання вентиля, відбувається за рахунок зміни кислотно-лужного балансу середовища. Такий перехід є відновлювальним, і ним можна керувати за допомогою елект-ричних сигналів. У процесі перемикання значно зміщується смуга поглинання світла молекулами ротаксанів, що дає можливість зчитувати інформацію оп-тичним способом.

Молекули ротаксанів можуть бути об’єднані в полімерні ланцюги різної довжини і складності, що будуть виконувати логічні функції передавання сигналу перемикання уздовж ланцюгів.

Як тригери найзручніше використовувати молекули, що мають ізомерні форми. Вони характеризуються однаковими молекулярною масою і складом, але розрізняються будовою або розташуванням атомів у просторі. Деякі з них можна переводити з однієї форми в іншу через зовнішній вплив. Наприклад, молекула сполуки типу спіробензипірану, що перебуває у стані «0», можна переводити у стан «1» за допомогою ультрафіолетового випромінювання, а в зворотному напрямку – за допомогою світла видимого діапазону. На основі такого тригера можна будувати як пристрої оперативної

пам’яті, так і елементи, що виконують логічні функції. Подібні фотоперемикальні системи відіграють важливу роль у процесах зорового сприйняття у тварин і фотосинтезу в рослин: поглинаючи фотон, молекули родопсину і хлорофілу перебудовують свою структуру, змінюючи при цьому реакційну здатність.

Фахівці пророкують появу молекулярних комп’ютерів приблизно до 2015 р. Нині уже розроблено багато варіантів схем молекулярного комп’ютера. На 1 см^2 поверхні можливе розміщення близько 10^{13} молекулярних ло-гічних елементів. Це в 10^4 разів більші щільності складання в сучасних чи-пах. Теоретично час відгуку молекулярного транзистора на зовнішній вплив становить близько 10^{-15} с, тоді як сучасних пристроїв – близько 10^{-9} с. У під-сумку ефективність молекулярного комп’ютера порівняно із сучасними мала б підвищитися приблизно в 10^{10} разів.

Однак ключова проблема молекулярної електроніки – це інтеграція молекул у схему. Молекулярний пристрій має являти собою складні розгалужені ланцюги з атомних угруповань. Підходи до створення базових елементів схем добре розроблені, але їх інтеграція яка б забезпечувала роботу схеми, ще далека від вирішення.

Принцип інтеграції зрозумілий – це має бути процес *самосполучення,* за-снований на молекулярному розпізнанні взаємно доповняльних структур. Такий принцип передбачає використання природи створення складних функціональних структур типу ДНК. Натепер розроблено технології деяких про-стих процесів самоскладання. Молекули ДНК можуть бути сполучені з неор-ганічними і органічними частинками, тобто приєднані до кремнієвої поверх-ні. Це дасть змогу створити «гібридні» пристрої. Наприклад, розроблено спо-соби приєднання нанодротів до вільних кінців ДНК. Створено ДНК-чипи і ДНК-матриці – пристрої, у яких ланцюги ДНК закріплені на твердотільній підкладці (скляний, кремнієвий і т. ін.).

ДНК-матриці можуть містити від 10^2 до 10^4 сайтів (ділянок) на поверхні чипа. Розмір таких сайтів становить 10 – 100 мкм, причому кожен сайт містить від 10^6 до 10^9 амінокислотних послідовностей ДНК. ДНК-чипи уже використовують у мікробіологічних дослідженнях. Розробляють електронно-активні матриці ДНК, що створюють регульовані електричні поля на кожно-му сайті. Поля, що утворяться при реакції гібридизації ДНК, напрямлять самоскладання молекул ДНК на визначених сайтах на поверхні чипа. Такі активні пристрої здатні переносити заряджені молекули (ДНК, РНК, білки й ін.) із заданого сайта на поверхню пристрою або навпаки (технологія керова-ної ДНК-самоскладання). Ця технологія дає змогу виконувати самосполу-

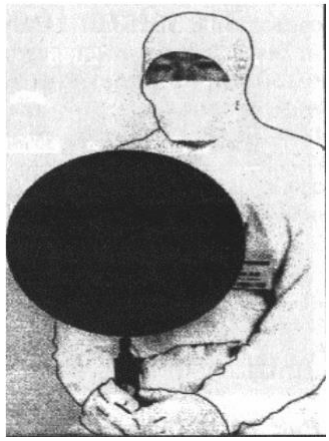
чення молекулярних схем (двовимірних і тривимірних). Є також і інші мето-ди самосполучення агрегатів молекул на твердотільних підкладках.

Якщо використовувати органічні молекули як базові елементи в межах традиційних схемотехнічних і технологічних способів, то ключовою пробле-мою є якість контактів. У будь-якому разі для проектування молекулярних при-строїв необхідно знати електричний опір контакту «молекула – з'єднувальний провідник» та характеристики молекул–діодів, тріодів, перемикачів. Для їх експериментального визначення треба приєднати джерело струму, амперметр, вольтметр до кінців індивідуальної молекули. Частково ці проблеми вирішено.

Післямова

Успіхи мікроелектроніки відчутно впливають на сучасне суспільство. Досягнення обчислювальної техніки, інформатики, радіоелектроніки й інших напрямів техніки майже завжди ґрунтуються на досягненнях мікроелектроніки. По-перше, мікроелектроніка формує елементну базу всіх сучасних засобів приймання, передавання й опрацювання інформації, автоматизованих систем керування. По-друге, вона впливає на різні галузі техніки технологічними принципами і досягненнями в галузі синтезу та застосування нових матеріалів для створення приладових структур.

а



б

Фотографії: Монокристал кремнію діаметром 400 мм, вирощений методом Чохральского (*а*); оператор із кремнієвою пластиною діаметром 300 мм (*б*)

Принципова технологічна перевага мікроелектроніки перед іншими напрямами техніки – це ***груповий спосіб виробництва***. Виробничою одиницею в мікроелектроніці є напівпровідникова пластина, що містить безліч елементних чипів, з яких складаються прилади. Крім зменшення вартості виробництва (що важливо), груповий спосіб виробництва власне привів до послідовного зменшення розмірів електронних компонентів. При цьому стало можливим не тільки збільшувати вихід приладів з однієї пластини, але й підвищити їх швидкодію та надійність функціонування.

У свою чергу, досягнення мікроелектроніки ґрунтується на дослідженнях і відкриттях у галузі фізики твердого тіла і твердотільної технології. Тепер мікроелектроніка використовує ті фізичні принципи й ідеї, що

були розвинуті 10 – 20 років тому. Нинішні ж концепції будуть визначати пода-льший успішний розвиток мікроелектроніки й наноелектроніки.

Наноелектроніка – один з найбільш перспективних науково-технічних напрямів, що продовжує мікроелектроніку. Очікується, що в майбутньому наноелектроніка змінить багато найважливіших характеристик електронної апаратури. Імовірно, саме наноелектроніка стане інструментальною базою реалізації проектів штучного інтелекту і дозволить створювати роботи що мають мікророзміри.

Дослідження в галузі наноелектроніки досить різноманітні й характеризуються багатьма новими принципами та методами, а також застосуванням нових матеріалів. Деякі з цих методів і матеріалів можуть стати для наноелектроніки базовими і приведуть до серійного виробництва високонадійних економічно конкурентних приладів, схем і систем.

Не виключена можливість, що майбутня наноелектроніка може ґрунтуватися на нанотрубках і фулеренах – вуглецевих структурах (***вуглецева*** наноелектроніка). Деякі дослідники переконані, що основою майбутньої електроніки стане ***молекулярна*** електроніка. Однак до розроблення надійних, економічно привабливих мікроелектронних систем ще досить далеко. На цьому шляху потрібно перебороти чимало принципових і технологічних труднощів. Тому домінуючою для створення наноприладів є ***напівпровідникова мікроелектроніка***, а базовим матеріалом – кремній. Цей матеріал легко обробляється і забезпечує виготовлення субмікронних схемних елементів. Крім того, кремній хімічно стабільний – як він сам, так і формовані на ньому приладові структури. Саме тому той напрям наноелектроніки, що ґрунтується на кремнієвій інтегральній технології, уже використовують у масовому виробництві.

Однак виявилося, що цей напрям перспективний для освоєння лише початкового діапазону нанорозмірів (100 – 10 нм). Для освоєння наступного діапазону (10 – 1 нм) необхідні принципово інші підходи. Їх можна реалізувати як на напівпровідникових, так і на нових матеріалах. На напівпровідникових матеріалах удається створювати наноелементи для опрацювання і зберігання інформації, у яких використовуються особливі напівпровідникові структури. Це квантові точки, квантові дроти і квантові ями. У цьому напря-мі наноелектроніки вдається застосовувати добре розроблену в мікроелект-роніці технологію створення багатоелементних інтегральних мікросхем.

Одна з переваг спеціальності – ви-сока наукоємність. Вона ґрунтується на новітніх досягненнях фізики, хімії і біології. Навчання за цією спеціальністю дозволяє студентові освоїти закони фундаментальних наук досить ґрунтовно.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Кравченко А. Ф. Електронні процеси у твердотільних системах ти / А. Ф. Кравченко, В. Н. Овсюк – Наукова думка: – 2016 – 448 с.

2. Воронов С. А. Фізичне матеріалознавство / С. А. Воронов, Л. П. Переверзена, Ю. М. Поплавко. – К.: НТУУ «КПІ» – 2014 – 194 с.

3. Драгунов В. П. Основи наноелектроніки: Фізматкнига / В. П. Драгунов – 2006 – 494 с.

4. Зайчук Д. М. Навнорозмірні структури і надгратки. – Львів : Вид-во «Львівська політехніка», 2016 – 415 с.

5. Гусев А. І. Наноматериали, наноструктури, нанотехнології. – Фізматкнига: 2007 – 415 с.

6. Зайчук Д. М. Нанотехнології і наноструктури. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2009 – 580 с.

7. Hari Singh Nalva. Nanostructured materials and nanotechnology // Academic Press. – 2002 – 834 p.. PP. 65 - 70.

8.Степаненко І.П. Основи теорії транзисторів. К.: Енергія, 1997. 480с.

9.Тугов Н.М. Напівпровідникові прилади. К.: Енергія, 1990. 166с.

10.Викулін І.М. Фізика напівпровідникових приладів . Харків: Радіо і зв'язок, 1990. 542с.

11.Матвійків М.Д. Елементна база електронних апаратів. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка 2007. 428с.

Інформаційні ресурси:

1. Наукова бібліотека Запорізького національного університету. URL: http://library.znu.edu.ua/

2. Система електронного забезпечення навчання ЗНУ. URL: https://moodle.znu.edu.ua/

3. Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського. URL: http://www.nbuv.gov.ua/

AnyLogic: імітаційне моделювання для бізнесу URL:

https://www.anylogic.com/