

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 ($10^6 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$) 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 поверх-



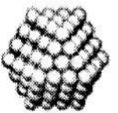
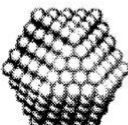
Кластер	Кількість атомів	Відношення, %
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52

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

ні (12), до кількості атомів, що містяться в об'ємі (1), дорівнює 92 %.

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-, антиферо- і феримагнітних матеріалів. У магнітних матеріалах, сформованих з «кластерів ближнього порядку», з'являються нові й значущі для технічного застосування властивості.

Як приклад залежності «ефективного» магнітного моменту від розміру кластера для основних феромагнетиків показано на рис. 4.6. В об'ємному феромагнетичу внаслідок спін-орбітальної 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** феромагнетичу ефективний магнітний момент атома набагато менший – він становить близько 0,6 μ_B для нікелю, 1,8 μ_B для кобальту, 2,2 μ_B для заліза (μ_B – 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 наноконструктив і створює інші ефекти.

Таким чином, вплив наноструктури на різні характеристики феромагнетиків дуже відчутний – зокрема, вплив розмірів на характеристики нанозерен, що входять до складу об'ємного магнітного

матеріалу. З цієї причини в сучасних технологіях розглядається питання про «конструювання» властивостей магнітних матеріалів, що використовуються в різних галузях техніки, через зміну розмірів зерна структури.

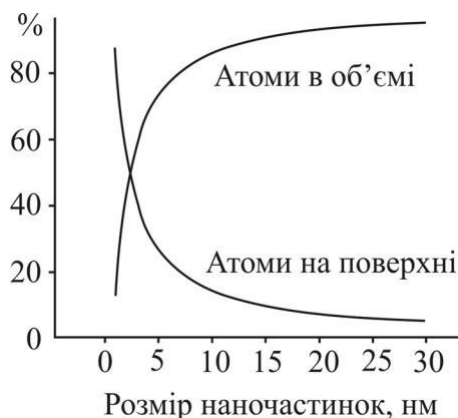


Рис. 4.5. Процентне відношення кількості атомів, що виходять на поверхню нанозерна, до атомів, що містяться

в об'ємі, залежно від розміру частинок у нанометрах: за розміру частинок 4 нм близько 50% з них на поверхні

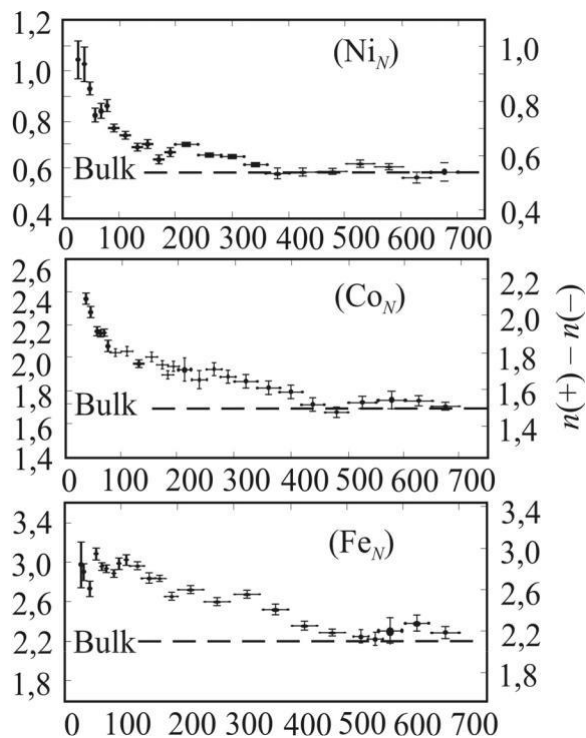


Рис. 4.6. Магнітний момент, розрахований на один атом для феромагнетиків Ni, Co і Fe залежно від розміру частинок в ангстремах (1 Å = 0,1 нм; bulk)

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

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

У магнітних напівпровідниках спостерігається відкритий у 1988 р. ефект гігантського магнітоопору – нанорозмірний ефект у металах і напівпровідниках, пов'язаний з наявністю спіну в електронів. Цей ефект виявляється, наприклад, у зниженні електричного опору матеріалу, в якому послідовно чергуються нанорозмірні шари магнітних і немагнітних металів (або напівпровідників) під дією зовнішнього магнітного поля. Магнітоопір використовується в магнітних головках, що зчитують інформацію з магнітних дисків, а також в елементах пам'яті. За відкриття та дослідження гігантського магнітоопору 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 існують у природі з часу еволюції життя на Землі. Очевидними свідченнями цього є мікроорганізми, чітко гранульовані мінерали в скелях, наночастинки в бактеріях. Так, наприклад, подвійна спіраль у ДНК має діаметр близько 2 нм, а рибосоми мають діаметр 25 нм. Як відомо, розміри атомів становлять 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 нанofізики

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.

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

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-, антиферо- і феромагнітними. Компактні 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

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

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 наноконкомпозиту 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 наноматеріалів (Pd, Ag, Ti₂, Mg, WO₃, Zn) та наноконкомпозитів (Ag–Mg, Ag–WO₃) 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 (C₆₀) або більше (C₇₀, C₇₆, C₁₂₀ і ін.) атомів вуглецю.

Фулерен C₆₀ 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 C₆₀ і C₇₀

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 C₆₀ 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 C₆₀ зберігає свою термічну стабільність за температури до 1700 К.

Вуглецеві молекули-кластери C₆₀ (як і C₇₀) 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.

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).

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-

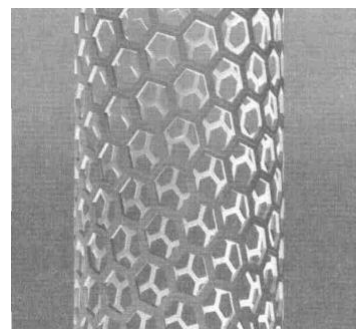


Рис. 4.8. Схематичне зображення одношарової вуглецевої нанотрубки циліндричної структури

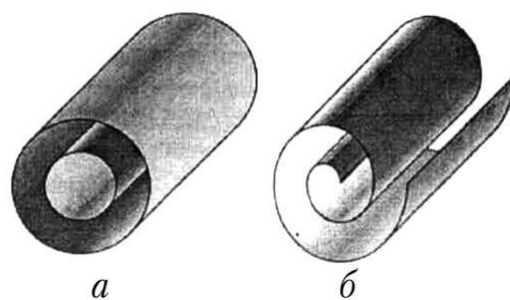


Рис. 4.9. Моделі поперечного перерізу багатошарових нанотрубок:
а – «російська мотрійка»;
б – сувій

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 електричного 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 $500 \text{ м}^2/\text{м}$ – 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 $\lambda \sim 0,6 \text{ нм}$, 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, $\lambda \approx 8 \text{ нм}$, а для арсеніду галію $\lambda \approx 30 \text{ нм}$. 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 наночарів напівпровідників, які розрізняються за складом. У цьому випадку надгратки можуть розглядатися як одновимірні системи потенціальних ям, розділених порівняно вузькими потенціальними бар'єрами з помітною тунельною прозорістю.

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

У надгратках 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 (*2D*) шари є *квантовими ямами* для електронів, що поширюються перпендикулярно до цих шарів. У цьому сенсі звичайні кристали, які не мають надграток, належать до тривимірних (*3D*) 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 1D* (малі в двох вимірах) і нульвимірні *0D* (малі у всіх трьох вимірах) наноструктури, названі *квантовими дротами* (нитками) і *квантовими точками* відповідно.

Відзначимо, що в кожному шарі надгратки *2D* (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 (1D розмірності) рух електронів обмежений у двох вимірах. У квантових точках (0D 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.

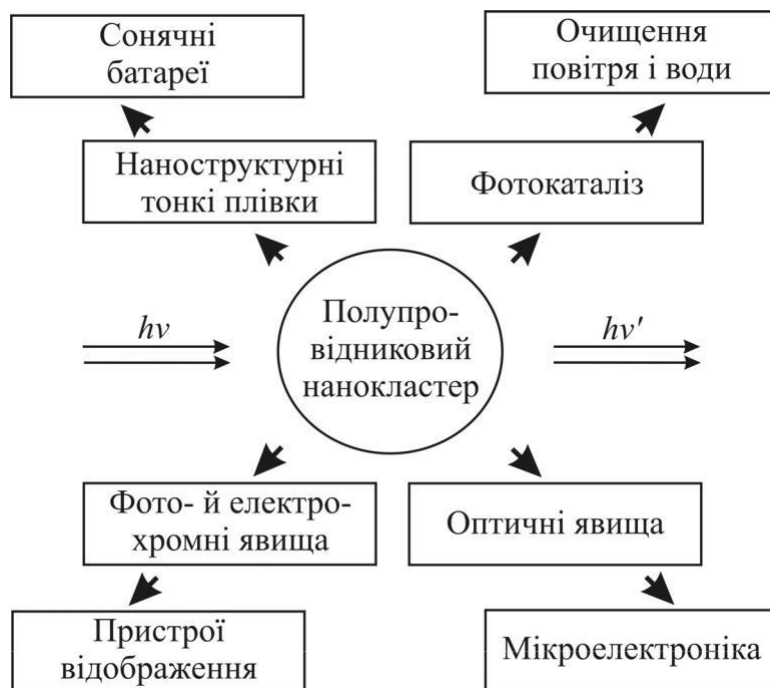


Рис. 4.10. Основні напрями досліджень і застосувань нанотехнологій в галузі напівпровідників

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 наукові 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 транзистора. У тріоді електрони надходять з катода, піддаються керувальному впливу слабого сигналу сітки і підсилені за потужністю потоком досягають анода. У транзисторі електрони надходять з витіку і по шляху до стоку піддаються 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 виявилось, 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).

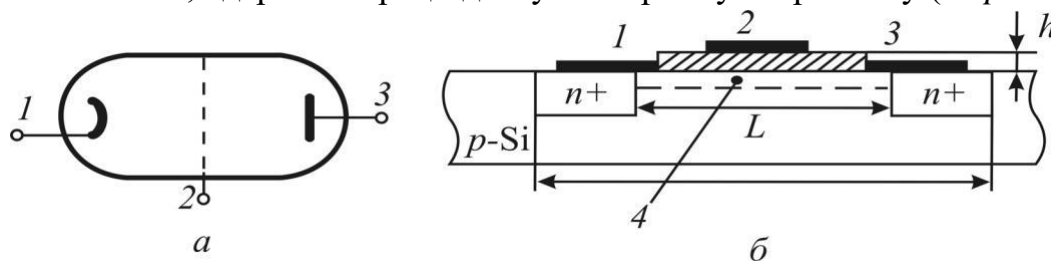


Рис. 4.11. Порівняння тріода і польового транзистора: *a* – вакуумний тріод: 1 – катод, 2 – сітка, 3 – анод; *б* – польовий транзистор з індукованим каналом *n*-типу: 1 – витік, 2 – затвор, 3 – стік, 4 – індукований канал, шар підзатворного діелектрика заштрихований

Перші працюючі (1959 р.) найпростіші чипи склалися 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 ХХІ 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