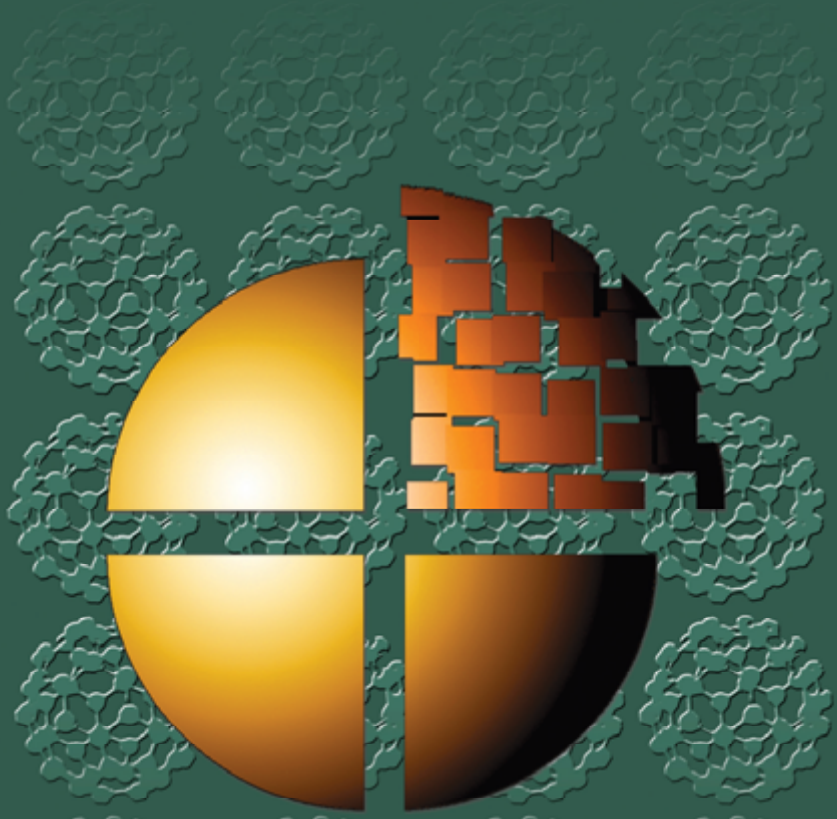
НАНОТЕХНОЛОГИИ

А. А. Щука

НАНОЭЛЕКТРОНИКА



ИЗДАТЕЛЬСТВО
БИНОМ

НАНОТЕХНОЛОГИИ

А. А. Щука

НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Под ред. академика РАН
доктора физико-математических наук
А.С. Сигова

Рекомендовано
УМО вузов РФ по образованию
в области прикладной математики и физики
Министерства образования и науки Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
«Прикладные математика и физика»

2-е издание (электронное)

Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2012

УДК 621.38-002.532
ББК 32.85 я73
Щ94

Электронный аналог печатного издания: Наноэлектроника : учебное пособие / А. А. Щука ; под ред. А. С. Сигова. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 342 с. : ил. — (Нанотехнологии).

Серия основана в 2006 г.

Рецензенты:

заведующий кафедрой вакуумной электроники МФТИ доктор ф.-м. наук, академик РАН А. С. Бугаев

генеральный директор компании «Нанотехнологии МДТ» доктор техн. наук, профессор В. А. Быков

Щука А. А.

Щ94 Наноэлектроника [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Щука ; под ред. А. С. Сигова. — 2-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 342 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-1055-5

Рассмотрены основные направления развития современной электроники, использующей физические эффекты, имеющие место в наноструктурах. Проанализированы пути перехода от микро- к наноэлектронным приборам, приведены описания нанотехнологических процессов, элементов и приборов наноэлектроники и новых материалов, с которыми тесно связано развитие приоритетной области нанонауки и нанотехнологии.

Для студентов по направлениям подготовки «Прикладные математика и физика», «Электроника и наноэлектроника», «Нанотехнологии и микросистемная техника», а также для аспирантов и научных работников, специализирующихся в области наноэлектроники и нанотехнологий.

УДК 621.38-002.532
ББК 32.85 я73

По вопросам приобретения обращаться:
«БИНОМ. Лаборатория знаний»
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

ISBN 978-5-9963-1055-5

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава 1. От микро- к наноэлектронике **13**

1.1. Микроэлектроника как мотор прогресса 13
1.2. Наноэлектроника — путь «обогнать не догоняя» 19
1.3. Наноэлектронные приборы и устройства 21
Контрольные вопросы к главе 1 28
Литература к главе 1 28

Глава 2. Методы нанотехнологии **29**

2.1. Гетерогенные процессы формирования наноструктур 29
2.1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия 29
2.1.2. Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений 36
2.1.3. Формирование структур на основе коллоидных растворов 40
2.1.4. Золь–гель-технология 43
2.1.5. Атомно-слоевое осаждение 45
2.1.6. Технология сверхтонких пленок металлов и диэлектриков 47
Контрольные вопросы к разделу 2.1 48
Литература к разделу 2.1 48
2.2. Наноформообразование 49
2.2.1. Гетеропленки 49
2.2.2. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей 54
2.2.3. Наногофрированные структуры 57
2.2.4. Технология создания квантовых точек 59
2.2.5. Нанопечатная литография 65
2.2.6. Ионный синтез квантовых наноструктур 67
Контрольные вопросы к разделу 2.2 69
Литература к разделу 2.2 69
2.3. Методы зондовой нанотехнологии 69
2.3.1. Физические основы зондовой нанотехнологии 69
2.3.2. Контактное формирование нанорельефа 74
2.3.3. Бесконтактное формирование нанорельефа 75
2.3.4. Локальная глубинная модификация поверхности 76
2.3.5. Межэлектродный массоперенос 77
2.3.6. Электрохимический массоперенос 80

2.3.7. Массоперенос из газовой фазы 80
2.3.8. Локальное анодное окисление 81
2.3.9. Литография с помощью сканирующего туннельного микроскопа 83
2.3.10. Совместное использование лазера и СТМ в нанолитографии 86
Контрольные вопросы к разделу 2.3 87
Литература к разделу 2.3 88
2.4. Технологии самоорганизации структур 88
2.4.1. Процессы самоорганизации в природе 88
2.4.2. Химическая самосборка 91
2.4.3. Самоорганизация наноструктур 94
Контрольные вопросы к разделу 2.4 95
Литература к разделу 2.4 96
2.5. Технология фотонных кристаллов 96
2.5.1. Методы упорядочивания наноструктур 96
2.5.2. Синтез инвертированных фотонных кристаллов 98
2.5.3. Бестемплатный синтез фотонных кристаллов 100
2.5.4. Технология селективного травления 101
2.5.5. Синтез фотонных кристаллов с контролируемой шириной запрещенной зоны 102
2.5.6. Другие технологии создания фотонных кристаллов 104
Контрольные вопросы к разделу 2.5 104
Литература к разделу 2.5 105
2.6. Графеновые технологии 105
Литература к разделу 2.6 108

Глава 3. Материалы наноэлектроники 109

3.1. Полупроводниковые структуры 109
3.1.1. Масштабы и свойства материалов 109
3.1.2. Гетеропереходы 111
3.1.3. Гетероструктуры 114
3.1.4. Сверхрешетки 116
Контрольные вопросы к разделу 3.1 120
Литература к разделу 3.1 120
3.2. Углеродные наноматериалы 120
3.2.1. Аллотропные модификации углерода 120
3.2.2. Алмазные пленки 124
3.2.3. Графен — двумерный монокристалл 125
3.2.4. Нанотрубки 129
3.2.5. Фуллерены 137
Контрольные вопросы к разделу 3.2 144
Литература к разделу 3.2 144
3.3. Мультиферроики 145
3.3.1. Классификация мультиферроиков 145
3.3.2. Магнитные полупроводники 147

3.3.3. Спин-электронные слоистые структуры 148
Контрольные вопросы к разделу 3.3 152
Литература к разделу 3.3 152
3.4. Полимерные материалы. Органические проводники и полупроводники 152
Контрольные вопросы к разделу 3.4 160
Литература к разделу 3.4 160
3.5. Фотонные кристаллы 161
Контрольные вопросы к разделу 3.5 166
Литература к разделу 3.5 166
3.6. Пленки поверхностно-активных веществ 166
3.6.1. Пленки Ленгмюра–Блоджетт 166
3.6.2. Свойства ленгмюровских пленок 170
Контрольные вопросы к разделу 3.6 171
Литература к разделу 3.6 171
3.7. Бионаноструктуры. ДНК как составляющая наноструктур 172
Контрольные вопросы к разделу 3.7 175
Литература к разделу 3.7 176

Глава 4. Элементы и приборы наноэлектроники 177

4.1. Нанотранзисторные структуры на традиционных материалах . . . 177
4.1.1. Кремниевые транзисторы с изолированным затвором 177
4.1.2. КНИ-транзисторы 182
4.1.3. Транзисторы на структурах SiGe 184
4.1.4. Многозатворные транзисторы 186
4.1.5. Гетеротранзисторы 188
4.1.6. Гетероструктурный транзистор на квантовых точках 195
4.1.7. Биполярные транзисторы 197
4.2. Нанотранзисторные структуры на новых материалах 198
4.2.1. Нанотранзисторы на основе углеродных нанотрубок 198
4.2.2. Нанотранзисторы на основе графена 203
4.2.3. Спиновой нанотранзистор 205
4.2.4. Наноэлектромеханический транзистор 209
4.2.5. Успехи и перспективы транзисторостроения 211
Контрольные вопросы к разделам 4.1. и 4.2 211
Литература к разделам 4.1. и 4.2 212
4.3. Основы одноэлектроники 212
4.3.1. Эффект одноэлектронного туннелирования 212
4.3.2. Транзисторные структуры одноэлектроники 219
4.3.3. Устройства на одноэлектронных транзисторах 228
Контрольные вопросы к разделу 4.3 232
Литература к разделу 4.3 233
4.4. Спинтроника 233
4.4.1. Свойства магнитоупорядоченных структур 233
4.4.2. Приборы на магнитостатических волнах 241

4.4.3. Приборы спинтроники . . . 243
Контрольные вопросы к разделу 4.4 . . . 249
Литература к разделу 4.4 . . . 249
4.5. Квантовые компьютеры . . . 250
4.5.1. От битов к кубитам . . . 250
4.5.2. Квантовые вычисления . . . 255
4.5.3. Элементная база квантовых компьютеров . . . 259
Контрольные вопросы к разделу 4.5 . . . 268
Литература к разделу 4.5 . . . 269
4.6. Молетроника . . . 270
4.6.1. Молекулярный подход в наноэлектронике . . . 270
4.6.2. Молекулярные транзисторы и элементы логики . . . 271
4.6.3. Молекулярная память . . . 281
Контрольные вопросы к разделу 4.6 . . . 285
Литература к разделу 4.6 . . . 285
4.7. Политроника . . . 285
4.7.1. Органические транзисторы . . . 286
4.7.2. Органические светоизлучающие диоды . . . 290
4.7.3. Нанопроводники . . . 295
4.7.4. Вычислители на основе ДНК . . . 297
4.7.5. Эластичная электроника . . . 302
Контрольные вопросы к разделу 4.7 . . . 303
Литература к разделу 4.7 . . . 303
4.8. Нанофотоника . . . 303
4.8.1. Структуры с пониженной размерностью . . . 303
4.8.2. Устройства на фотонных кристаллах . . . 307
4.8.3. Фотонные транзисторы . . . 313
4.8.4. Лазерные наноструктуры . . . 316
4.8.5. Волоконные лазеры . . . 319
Контрольные вопросы к разделу 4.8 . . . 321
Литература к разделу 4.8 . . . 321
4.9. Наноплазмоника . . . 321
4.9.1. Кванты плазмы твердых тел . . . 321
4.9.2. Спазер — лазер на плазмонах . . . 324
4.9.3. Однофотонный транзистор . . . 326
4.9.4. Интегральные схемы на плазмонах . . . 327
Контрольные вопросы к разделу 4.9 . . . 328
Литература к разделу 4.9 . . . 329
4.10. Мемристорная электроника . . . 329
4.10.1. Мемристор и его свойства . . . 329
4.10.2. Кроссбар-архитектура . . . 332
4.10.3. Наноэлектронные устройства памяти . . . 334
Контрольные вопросы к разделу 4.10 . . . 336
Литература к разделу 4.10 . . . 337
Предметный указатель . . . **338**

ПРЕДИСЛОВИЕ

Внукам Александру и Аленушке,
которые будут жить
в век нанотехнологий
и наноэлектроники

Возникшая в середине прошлого столетия полупроводниковая электроника стала самым крупным достижением второй половины XX века. К концу столетия полупроводниковая электроника в определенной степени трансформировалась в микроэлектронику. Основные изделия микроэлектроники — интегральные схемы, микропроцессоры, запоминающие устройства — стали основной информационной техники, бытовой электроники, медицины, автомобилестроения, авиации и т. д. Перечень отраслей не имеет конца, потому что логика развития любой отрасли занятий, любой отрасли техники в настоящее время немыслима без использования основных продуктов микроэлектронного производства — интегральных схем или микрочипов.

Следует отметить, что с возрастанием производительности микрочипов они становятся дешевле и потребляют меньше энергии по сравнению с чипами предшествующего поколения. Приведем несколько ярких примеров последних достижений микроэлектроники. Сегодня количество транзисторов, ежегодно поставляемых на рынок, составляет 10^9–10^{20} штук. Плотность упаковки на чипе транзисторных структур такова, что на булавочной головке можно разместить 200 млн транзисторов (~10^8 шт.), причем расстояние между двумя соседними транзисторами составляет 1/10000 толщины человеческого волоса. В корпорации «Intel» себестоимость производства транзисторов упала до такой степени, что цена транзистора стала сопоставимой с ценой печатания типографского знака в книге, например, запятой. Такие достижения — следствие развитой стратегии получения микроизделий «сверху–вниз».

Однако на пути продолжения тенденций роста степени интеграции встают барьеры: технологический, физический, энергетический... Так, фотолитографическая технология, лежащая в основе технологии производства интегральных схем, достигла своего физического совершенства. На подходе рентгеновская литография, лазерная литография. Лазерная литография позволяет получить разрешение элементов схемы лучше 10 нм, а процесс печати схемы занимает всего 250 наносекунд. На преодоление технологического барьера направлена, например, американская программа The National Tehnology Roadmap for Semiconductors. В соответствии с этой программой, к 2015 г. будут проектироваться транзисторы с шириной затвора 20 нм при технологической норме 30 нм. Площади кристаллов интегральных схем будут увеличены до 10 см^2. Это позволит разместить на кристалле более 10^9 вентилей. При этом рабочая частота составляет 30 Гц — 30 ГГц. Это в проекте.

Однако много вопросов не решено на пути преодоления физических барьеров. Среди них известная проблема «тирании межсоединений» в современных интегральных схемах, в которых большая часть площади кристалла занята межсоединениями. Масштабирование элементов транзисторных структур с целью перехода от микро- к нанометровым масштабам — весьма деликатный процесс. Создать транзисторные структуры в нанометровом масштабе сегодня уже под силу серьезным фирмам. Однако не решены вопросы их интеграции, вопросы создания групповой технологии производства интегральных схем в нанометровом масштабе, изготовление новых или традиционных элементов и компонентов интегральных схем.

В традиционных схемах микроэлектронной схемотехники устройства всегда имеют «вход» и «выход», которые пространственно разделены и локализованы в электрической схеме, а также в определенных контактах интегральной схемы. Все связи в интегральных схемах реализованы с помощью гальванических или емкостных связей. Реализация таких связей осуществляется благодаря изменению типов проводимости исходной подложки, созданием различных энергетических барьеров на пути потока носителей (электроны, дырки). Информация обрабатывается и хранится в виде отдельных битов (логические «0» и «1»), физически

реализованных в виде тока, напряжения, заряда в определенной точке интегральной схемы. Процесс сохранения состояния в логической цепи «0» или «1» обеспечивается в микроэлектронике, как правило, «переносом» через полупроводниковый переход транзистора ~100 тысяч электронов. Для передачи одного бита информации такой подход выглядит несколько расточительно. К тому же часть из этих сотен тысяч электронов создаст тепловой шум, другая часть, из-за туннельного эффекта, вообще «улетит» через подложку, отказавшись выполнять полезную работу, еще одна часть просто рассеется теплом в окружающее пространство. Все перечисленные недостатки, как и многие другие, являются неотъемлемой частью современных методов создания микроэлектронных устройств.

Магистральное направление развития микроэлектроники — уменьшение топологических норм транзисторных структур, другими словами, переход от микрометрового в нанометровый диапазон линейных размеров или создание низкоразмерных структур. В этом случае говорят о наноэлектронике, и здесь рисуется совсем иная физическая картина. Уменьшение размеров на несколько порядков практически меняет физические основы работы наноэлементов. В наноэлементе используются уже не электроны как частицы, переносящие электрический заряд, а их волновые функции, наконец, спины.

Процессы дрейфа и диффузии, характерные для микроэлектронных элементов, в наноэлектронных элементах отсутствуют вовсе. В основе наноэлементов лежат полевые связи, сформированные потенциальные барьеры. «Вход» и «выход» элемента локализованы не в пространстве, а во времени. В наноэлектронных структурах определить «вход» или «выход» возможно в определенные промежутки времени, когда существует определенный порог внешних воздействий, соответствующий «входу» или «выходу». Этот промежуток времени получил название рефлекторного периода, с его помощью обеспечивается распространение сигнала в определенном направлении. Переход от одного устойчивого состояния наноструктуры к другому происходит через возбужденные неустойчивые состояния.

Физика низкоразмерных структур сегодня представляется одним из актуальнейших и динамично развивающихся направле-

ний электроники. Именно в этой области ожидается исследование и приспособление фундаментальных физических явлений для практического применения: целочисленный и дробный квантовый эффект Холла в двумерном электронном газе, вигнеровская кристаллизация квазидвумерных электронов и дырок, высокочастотные блоховские осцилляции, перенос информации солитонами и флуксонами, самоорганизация систем на квантовых точках, а также многое другое из нового мира низкоразмерных структур.

Возникло новое направление конструирования приборов и устройств электроники, получившее название «зонная инженерия», или «инженерия волновых функций». Элементной базой этого направления электроники стали низкоразмерные структуры (наноэлектронные элементы). Как правило, наноэлектронный элемент состоит из набора квантовых ям и потенциальных барьеров. Энергетический спектр таких элементов зависит от размеров, а добавление лишь одного электрона существенно меняет энергетическую диаграмму наноэлектронного элемента. В наноэлектронике структурированные компоненты обладают свойством многофункциональности, способны выполнять сложные динамические функции.

В качестве материалов изделий микроэлектроники используются легированные полупроводники, в наноэлектронике — гетероструктуры, наноструктурированные материалы, кластеры, органические материалы. Технология формирования наноструктур или инженерия волновых функций основана на процессах направленного роста, методах сканирующей туннельной микроскопии, атомной силовой микроскопии. Если плотность размещения активных элементов в интегральных схемах достигает 10^8 см$^{-2}$, то в устройствах наноэлектроники она может достигать 10^9–10^{10} элементов на квадратный сантиметр.

Таким образом, под наноэлектроникой будем понимать направление электроники, в котором изучаются физические явления и процессы взаимодействия электронов с электромагнитными полями, а также разрабатываются технологии (нанотехнология) создания приборов и устройств, в которых это взаимодействие используется для передачи, обработки и хранения информации.

Исключительно малая инерционность электронов позволяет эффективно использовать взаимодействие электронов с микро-

полями внутри атома, молекулы или кристаллической решетки для создания приборов и устройств нового поколения, отличающихся высокой производительностью, ничтожным потреблением энергии, сверхминиатюрными размерами.

Наноэлектроника — логическое развитие микроэлектроники в соответствии со стратегией «сверху–вниз». Стратегия «снизу–вверх» пока более характерна для мира живой природы. В этом процессе отдельные атомы или молекулы группируются по заданному закону в микроблоки с заданными функциями. Заметим, что для живой природы характерны следующие особенности:

— используются не отдельные природные элементы и материалы, а их композиты;
— сочетаются иерархические уровни организации и/или самоорганизации;
— используемые для синтеза материалы отличаются гибкостью и мягкостью;
— основные технологические процессы — самосборка, репликация, деление на основе явлений самоорганизации;
— формирование новой структуры осуществляется с использованием определенного шаблона или матрицы, например, записанной информации в ДНК.

Стратегия «снизу–вверх» позволяет сопряжение в нанодиапазоне биологических объектов с рукотворными элементами наноэлектроники. Примером могут служить фуллерены и углеродные нанотрубки, используемые при создании композитных материалов. Вместе с тем в изделиях наноэлектроники, созданных по такой стратегии и соответствующей технологии, неизбежно возникают принципиальные нерешенные вопросы. Прежде всего это — разработка процессов самоорганизации структур.

По мере приближения характерного размера твердотельной структуры электронного прибора к нанометровой области, соизмеримой с размерами атомов, проявляются квантовые свойства электронов. Если в микроэлектронных приборах поведение электрона определялось поведением элементарной частицы, имеющей массу и заряд, то в наноэлектронных приборах поведение электрона определяется его волновыми свойствами. Движение электронов как волны описывается уравнением Шредингера для нерелятивистских электронов и уравнением Дирака для реляти-

вистских. В наноэлектронике обычно используются нерелятивистские электроны. Но вот открытие графена как перспективного материала наноэлектроники, возможно, расширит набор используемых электронов.

В книге четыре главы, которые обзорно отражают основные пути и тенденции развития наноэлектроники. В главе 1 описывается современное состояние микроэлектроники. Указываются физические и технологические барьеры на пути дальнейшего развития. Анализируются пути перехода от микро- к наноэлектронным приборам и устройствам. Во второй главе рассмотрены некоторые развивающиеся нанотехнологии в наноэлектронике. Залогом успешного развития наноэлектроники являются разработка и использование новых технологических процессов. Приводится описание ряда таких процессов, часть из которых основана на явлениях самоорганизации и самосборки. Третья глава посвящена новым материалам, используемым в наноэлектронике. Например, дан анализ перспектив использования наноуглеродных материалов — таких как нанотрубки, графен, графан. Рассмотрены особенности применения фотонных кристаллов, органических полупроводников, ДНК-наноструктур и других интересных материалов. В четвертой главе внимание уделено перспективным приборам различных направлений развития наноэлектроники. К ним относятся транзисторные структуры в наномасштабном исполнении, приборы одноэлектроники, устройства на спиновых транзисторах, квантовые наноструктуры, приборы политроники, элементная база квантовых транзисторов и т.п. Особый интерес представляют мемристоры и идеология создания устройств на их основе.

Учебник написан в соответствии с ГОС-3 на основе лекций, прочитанных автором в Московском физико-техническом институте (государственный университет) и Московском институте радиотехники, электроники и автоматики (технический университет). Автор благодарит академика Ю. В. Гуляева за ценные замечания и советы, полученные в процессе работы над учебником. Глубокая признательность автора академику А.С. Бугаеву, члену-корреспонденту А. С. Сигову, профессорам П. А. Тодуа, В. А. Быкову, Л. Н. Патрикееву, коллективам кафедр университетов, в учебных планах которых значились курсы автора.

Глава 1
ОТ МИКРО- К НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

1.1. Микроэлектроника как мотор прогресса

Микроэлектроника сегодня — одна из главных компонент высоких технологий, мотор научно-технического прогресса. Действительно, мотор, или двигатель (от латинского Motor — приводящий в движение) представляет собой устройство, преобразующее какой-либо вид энергии в движение вперед, на пути прогресса общества. А ведь прогресс (от латинского Progressus — движение вперед, успех) — направление развития от низшего к высшему, поступательное движение вперед. Различают некоторые аспекты прогресса как глобального, всемирно-исторического процесса восхождения человеческих обществ от примитивных состояний к вершинам цивилизованного состояния, основанного на высших научно-технических, политико-правовых, нравственно-этических достижениях.

Рассмотрим некоторые аспекты развития микроэлектроники как мотора научно-технического прогресса человечества в целом и нашей России в частности.

Социальный аспект. Кремниевая микроэлектроника сформировалась как отрасль промышленности в начале 70-х годов прошлого века. Гордон Мур — один из основателей всемирно известной компании «Intel», производителя микропроцессоров, — в 1970-х годах вывел два эмпирических закона. Первый (оптимистический) закон Мура гласит, что объем пространства, занимаемый транзисторной структурой в чипе, сокращается вдвое примерно каждый год (рис. 1.1). В 1980–1990-е годы проектные нормы и число элементов на кристалле стали удваиваться каждые два года. Ныне этот период достигает трех лет.

Второй закон Мура (пессимистический) предсказывает резкий рост стоимости постройки заводов по изготовлению чипов. В соответствии с этим законом, стоимость такого завода удваивается с каждым поколением чипов (или каждые три года). Этот закон

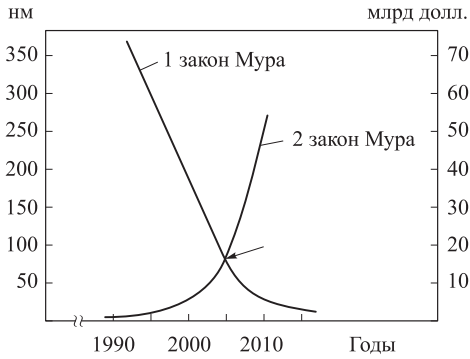


Рис. 1.1. Первый и второй законы Мура. Стрелкой показан переход на наноскопический уровень

задавал и сегодня задает некий фундаментальный вектор развития технологии. При этом производительность технологического оборудования и его стоимость постоянно возрастали.

Когда микроэлектронные фирмы перестали вписываться в «закон Мура», ведущие производители микросхем объединились и разработали единую десятилетнюю программу развития технологии в микроэлектронике под названием «Национальная технологическая программа по полупроводникам» (National Technology Roadmap for Semiconductors, NTRS). В США эта программа получила поддержку правительства, что позволило американской полупроводниковой промышленности достигнуть к 2000 году определенного превосходства над европейскими и японскими производителями. К этому времени стоимость завода по производству интегральных схем существенно превысила 1 млрд долларов.

Дальнейшее поддержание темпов развития технологии оказалось тяжелым бременем для экономики всех стран — даже передовых, в том числе и США. Новая программа развития стала международной, к ней подключились ведущие мировые полупроводниковые компании. Программа получила название «Международная технологическая программа по полупроводникам» (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS). Первая редакция программы разработана на 15 лет (2000–2014 гг.), каждые два года материал программы обновляется.

В итоге каждый год в мире производится более 10^{20} транзисторных структур, которые размещаются в интегральные схемы с плотностью упаковки ~10 млн транзисторных структур на од-

ном кристалле. Трудно найти другой пример производительности в технике. В ближайшее десятилетие ожидается выход на уровень порядка 10^9–10^{10} элементов на один кристалл при быстродействии 10^{-12}–10^{-13} с. По производительности вычислений такие микроэлектронные вычислительные устройства уже могут составить реальную конкуренцию человеческим интеллектуальным возможностям. Вместе с тем дальнейшее уменьшение размеров вводит микроэлектронику в область физики — мезоскопику. Решением этой проблемы может быть достигнуто повсеместное торжество микроэлектроники и вычислительной техники. По оценкам специалистов в 2015 г. ежедневно будет выпускаться 10 млн транзисторов на каждого человека и все они будут востребованы. Это означает, что микроэлектроника будет определяющим фактором как экономического развития, так и информационной, и социальной сфер деятельности человека.

Экономический аспект. В передовых индустриальных странах развитие микроэлектроники является эффективной основой подъема промышленного производства. Микроэлектроника — ядро высоких технологий. Такое развитие микроэлектроники возможно только при целенаправленной государственной политике, иногда вопреки законам «рыночной экономики». Например, в 1979–1989 гг. США потратили свыше 5,5 млрд долларов государственных средств на прямое субсидирование развития технологий сверхбольших и сверхскоростных интегральных схем с технологическими нормами 0,5 мкм. Результат не замедлил сказаться — промышленность обеспечила мощный рывок в разработке нового класса радиоэлектронной аппаратуры и информационных систем, модернизировала и создала новые классы высокоточного оружия.

В других же странах господствовала теория, что рынок все рассудит, урегулирует и обеспечит необходимое развитие. Время показало, что мера этого развития была неадекватной. Микроэлектронная промышленность досталась России от СССР, который до 1990 г. входил наряду с Японией и США в мировую тройку лидеров. В постсоветское время производственная база практически не развивалась ни правительством, ни предпринимателями — ждали когда все определит рынок. Время ушло, производственная база деградировала, подготовленные молодые специалисты не были востребованы… Наконец, уже в России приходит

понимание необходимости восстановления электронной промышленности и микроэлектроники в частности. Создаются производственные и внедренческие зоны — такие как, например, инноград в Сколково. Для этого находятся требуемые объемы инвестиций, определяются основные направления исследований.

В промышленности и экономике России существует потребность в электронной компонентной базе (ЭКБ). Основные потребители ЭКБ на российском рынке — отрасли промышленной и специальной электроники, автомобильной электроники, бытовой электроники, телекоммуникационных систем, компьютерной и офисной техники. Заметим, что ни в одном из этих направлений Россия не является лидером на мировом рынке или хотя бы доминирующим производителем на внутреннем рынке. В результате выявляется картина полной неупорядоченности рынка, наличия широчайшей номенклатуры при крайне низком уровне потребности в определенном виде ЭКБ.

Ведущие предприятия не способны обеспечить устойчивый выпуск наборов больших интегральных схем (БИС) кинескопов, плазменных панелей и других видов ЭКБ по причине отставания в микроэлектронной технологии. Разработанные теоретические и практические системы, например, для сотовых телефонов, не нашли масштабного производства. Отсутствие современных технологических линий вынуждает производственников завозить сложные комплектующие из Европы, Китая, Кореи, Тайваня, Турции. В России сегодня изготавливают резисторы, конденсаторы, дискретные транзисторы и еще что-то по мелочи.

Вместе с тем прогнозы предсказывают убыточность производства наноразмерных интегральных схем. Комплект оборудования только лишь одного производственного модуля стоит более 10 млрд долларов. Разработка и подготовка производства одной микросхемы с миллиардами элементов обходятся от десятков миллионов до миллиарда долларов. В то же время жизненный цикл для изделий электронной техники ограничен пятью годами. Проблема экономики в микроэлектронике субмикронного диапазона волнует менеджеров корпораций, высокопоставленных государственных чиновников. Видимо, на этом этапе развития электроники необходимо искать оптимальные пути развития высоких технологий, включая микро- и наноэлектронику.

Военный аспект. Модернизация радиоэлектронных систем и систем управления высокоточным оружием, авиационной, космической и атомной техники осуществляется за счет применения современной ЭКБ новых поколений. Основная тенденция развития ЭКБ состоит в жесткой системной ориентации на объект модернизации, повышении функциональной сложности и системной привязке к новым видам техники. Использование зарубежной ЭКБ чревато опасностью несанкционированных «закладок», распознать которые в функционально сложных устройствах невозможно. А если и возможно, то затраты на тестирование зарубежной функционально сложной ЭКБ сопоставимы с затратами на производство отечественной ЭКБ. Такого рода «закладки» могут быть использованы для несанкционированных команд, передачи информации по командам извне, отказа спецсистем в «час Х». Прекращение производства системно-ориентированной ЭКБ приведет в конечном итоге к прекращению разработок новых видов военной техники в России, к потере обороноспособности, к вытеснению страны с мирового рынка вооружений, к существенному ухудшению экономического и политического положения страны. Для сохранения статуса развитой державы России не достаточно связывать свое развитие только с сырьевой базой. Страна должна идти по пути технико-экономического развития, в том числе за счет развития высоких технологий и прежде всего микроэлектроники с постепенным переходом к наноструктурам.

Технологический аспект. В настоящее время установилась тенденция развития сложной ЭКБ — переход к системам на кристалле. Под системой на кристалле (System-on-a-Chip, SoC) будем понимать электронную схему, выполняющую функции целого устройства, например, компьютера, размещенного на одной интегральной схеме. Составные части микросистем получили название «IP-блоки» или «блоки интеллектуальной собственности» (Intellectual Property). В отечественной литературе составные части интегральной схемы называют сложно-функциональными блоками, или СФ-блоками. В случае, если разместить все необходимые цепи на одном кристалле не представляется возможным, применяется схема из нескольких кристаллов, размещенных в одном корпусе (System-in-a-Package, SiP). Система на кристалле позволяет увеличить процент годных устройств, упростить конструкцию корпуса.

Обеспечение национальной безопасности в области микроэлектронной ЭКБ связано с созданием пилотного производства на основе современного технологического оборудования. Такое производство должно соответствовать топологическим нормам 130–100 нм. Стоимость такой технологической линейки составит более 200 млн долларов, что на порядок дешевле стоимости серийного заводского оборудования. Несмотря на огромные затраты, наличие пилотного производства позволит решить практически все задачи разработки и обеспечения ЭКБ по спецпрограммам. Разработка в стране систем на кристалле для ЭКБ и их дальнейшая реализация с использованием мировой системы разделения труда, включая размещение заказов в мировых «кремниевых мастерских» с современным технологическим уровнем, позволят России догнать передовые электронные державы.

В 2000 г. промышленная микроэлектроника преодолела рубеж топологических норм 100 нанометров и трансформировалась в наноэлектронику. В настоящее время ведущие мировые производители достигли пространственного разрешения 32 нм в критических элементах интегральных транзисторных структур (затворных структурах интегральных транзисторов). Таким образом, за последние 30 лет длина затвора МОП-транзистора уменьшилась в 200 раз. Если в начале 1970-х годов она составляла 10 мкм, то ныне эта величина лежит в пределах 50 нм. Наноэлектроника уверенно приближается к созданию интегральных схем с топологическими нормами 22 нм и ниже. С уменьшением геометрических размеров транзисторов снижается площадь транзисторной структуры, уменьшаются паразитные емкости, улучшается быстродействие и снижается энергопотребление интегральной схемы.

Масштабирование (скейлинг) геометрических параметров интегральных схем можно отнести к развитию микроэлектроники именуемой стратегией «сверху–вниз» (top-down). На пути масштабирования нанотранзисторов в область менее 32 нм помимо технологических, экономических возникают ряд физических проблем. К ним прежде всего относятся уменьшение подвижности носителей за счет рассеяния на примесях, рост утечки зарядов за счет туннелирования через подзатворный диэлектрик, увеличение тока утечки *p–n*-переходов с уменьшением глубины их зале-

гания, пробой подзатворного диэлектрика, изменение механизма транспорта зарядов, максимально допустимые напряжения и токи в расчете на единицу объема проводящего вещества, теплоотвод и многое другое. Другими словами, различные классические и квантовые размерные эффекты, которые начинают проявляться при размерах 100 нм и меньше, ограничивают возможность миниатюризации *p–n*-перехода.

Существует и стратегия развития субмикронной электроники «снизу–вверх» (bottom-up). В рамках такого развития наноэлектронных структур их синтез осуществляется на атомном или молекулярном уровнях. Для этого разрабатываются принципиально новые технологии, не связанные с технологиями создания многочисленных *p–n*-переходов.

1.2. Наноэлектроника — путь «обогнать не догоняя»

Развитие микроэлектроники непосредственно связано с развитием наноэлектроники. *Наноэлектроника* представляет собой область электроники, в которой изучаются носители информационного сигнала в веществе под действием различных полей, а также разрабатываются физические и технологические основы создания приборов для обработки и хранения информации с характерными топологическими размерами элементов менее 100 нм.

Наноэлектроника является новой областью науки и техники, формирующейся на основе последних достижений физики твердого тела, квантовой электроники, физической химии и технологии полупроводниковой электроники. Исследования в области наноэлектроники важны для разработки новых принципов, а вместе с ними и нового поколения сверхминиатюрных супербыстродействующих систем обработки информации.

Особенность наноэлектронных приборов и устройств — проявление, наряду с классическими явлениями, квантовых эффектов, которые во многом являются паразитными в работе обычного транзистора. Однако же именно на основе этих эффектов в наноэлектронике создаются новые приборы и устройства. Рассмотрим некоторые аспекты развития микроэлектроники и зарождения наноэлектроники.

В приборах и устройствах наноэлектроники используются предельные возможности электрических, магнитных, механических и биологических систем. В настоящее время наноэлектронные приборы и устройства в основном ассоциируются с информационными технологиями. Однако со временем наноустройства будут играть важную роль в процессах преобразования энергии, организации защиты окружающей среды, в медицинском обслуживании людей.

Технологии преобразования вещества по стратегии «сверху–вниз», а также открытия в области синтеза и самосборки наноразмерных структур привели к ряду ярких открытий. Именно они изменили представления о возможности наноструктур, не связанных с *p–n*-переходами. Среди таких открытий:

— создание углеродных нанотрубок, а затем графеновых монокристаллов;
— применение зондов сканирующих туннельных микроскопов и атомно-силовых микроскопов для поатомной сборки отдельных наноэлектронных устройств;
— использование спинов в качестве носителей информационных сигналов;
— создание транзисторов на гетеропереходах, резонансных туннельных диодов и оптоэлектронных устройств с квантовыми ямами;
— обнаружение квантового эффекта кулоновской блокады и создание одноэлектронных элементов, работающих при комнатной температуре;
— разработка химических методов синтеза нанокристаллов и методов их объединения в более крупные и упорядоченные структуры;
— использование в производстве наноустройств биомолекул и надмолекулярных структур;
— сборка отдельных молекулярных элементов в функциональное устройство типа интегральной схемы путем соединения микро- и макроуровней организации молекулярных электронных устройств;
— выделение биохимических «молекулярных двигателей» и их включение в небиологическую среду.

Переход к наноэлектронным приборам и устройствам подразумевает смену парадигм электроники в целом. Под *парадигмой* будем понимать совокупность фундаментальных научных установок, представлений и терминов, принимаемую и разделяемую научным сообществом в рамках устоявшейся научной традиции в определенный период времени. В качестве первых примеров смены парадигм в архитектуре вычислительных систем можно привести идеи квантовых вычислительных устройств, клеточных автоматов на квантовых точках, молекулярной электроники, вычислений с использованием цепей ДНК и другие примеры использования наноструктур. Эффективное внедрение новых типов архитектуры вычислительных систем потребует разработки новых типов наноустройств. Изменением данной парадигмы развития можно считать появление квантованных магнитных дисков, однофотонных систем, наномеханических систем, широкого класса структур и устройств, объединяющих биологические и небиологические объекты.

1.3. Наноэлектронные приборы и устройства

Наноэлектронные приборы и устройства создаются с помощью методов нанотехнологии. *Нанотехнологию* можно определить как совокупность технологий, процессов и методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами с целью получения новых материалов, приборов и устройств. Нанотехнология может использоваться в электронике, материаловедении, химии, механике, биомедицине и других областях науки и техники. Напомним, что в атомной и квантовой физике характерной единицей длины принято считать величину 1 Å или 10^{-10} м. Такой выбор обусловлен тем, что ангстрем соответствует диаметру самого маленького из атомов — атома водорода. Диаметры других атомов могут лишь немного превышать 2 Å. Нанометр в 10 раз больше.

Область нанодиапазона — от 1 нм до 100 нм. В живой природе, состоящей так же, как и неживая материя, из атомов, молекулы протеина и липидов имеют размеры до 10 нм. Масштаб рибосом и вирусов лежит в пределах 100 нм. Отметим, что один из продуктов нанотехнологии — нанотрубки, а также элементы

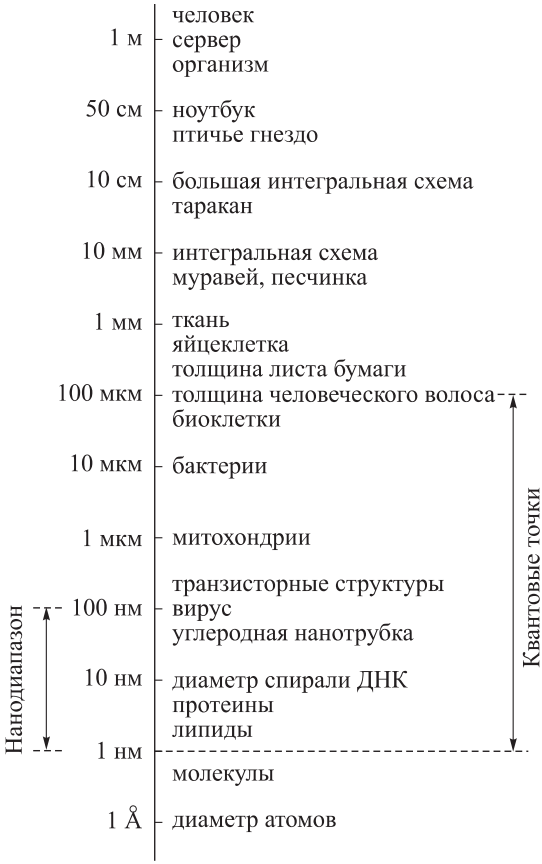


Рис. 1.2. Характерные масштабы живой и неживой природы

сверхбольших интегрированных схем тоже имеют размеры ~100 нм. Именно это обстоятельство вселяет надежду на успешное совмещение технологий живых и неживых систем, создание микроминиатюрных устройств, лекарств (рис. 1.2). Следует отметить, что с возрастанием производительности микрочипов они становятся дешевле и потребляют меньше энергии по сравнению с чипами предшествующего поколения. Приведем несколько ярких примеров сегодняшнего уровня достижений микроэлектроники.

Стратегической задачей микроэлектроники является создание микропроцессорной системы на кристалле. На одной кремниевой

подложке должны быть размещены миллионы узлов базисной логики, процессорное ядро с набором разнообразных периферийных модулей. В этом случае типовая системная плата содержит микропроцессор или микроконтроллер и логику. Логика может быть представлена в виде заказных специализированных микросхем массового применения для решения узкого класса задач. На кристалле кроме процессорного ядра и специализированной логики обычно размещают программируемую логику. Одновременно проектируются блоки статической памяти, устройства периферии и интерфейса, модули управления питанием. Заказ такой системы на одном кристалле является весьма затратным поскольку на этапе проектирования необходимо подобрать эффективную библиотеку элементов микропроцессоров, различных типов памяти, решить проблемы интеллектуальной собственности, выбрать надежных производителей фотошаблонов, экспертизу и испытание новой интегральной схемы… Ясно, что система на кристалле пока недоступна для подавляющего большинства заказчиков.

В поиске менее затратных путей производства систем на кристалле разработаны системы на программируемом кристалле (System-on-Programmable-Chip — SoPC). На таких кристаллах размещают компоненты в традиционном понимании: процессорные ядра, память, IP-блоки. Развивается целый спектр методов реализации систем на кристалле, происходит взаимопроникновение, комбинирование подходов с целью поиска вариантов, наиболее эффективных с технической и экономической точки зрения. Объемы производства, при которых их применение может быть экономически целесообразно, оцениваются от одной тысячи до ста тысяч микросхем в год.

Параллельно с появлением концепции системы на кристалле возникли идеи создания систем на основе наборов готовых базовых блоков. При этом интерфейсы компонентов платформы (процессоров, блоков памяти и управления, шинных интерфейсов и др.) в рамках достаточно широкого класса задач должны быть унифицированы. Процесс конструирования происходит на системном уровне, уровне функционального описания, а уже для всей системы осуществляется глобальная оптимизация с использованием готовых аппаратных решений, заложенные в IP-блоках.

Индустрия IP-блоков сегодня развивается: сформировалась солидная библиотека специализированных IP-блоков для различных прикладных областей и технологий изготовления микросхем. Процессоры, как и другие IP-блоки библиотек, верифицированы и могут использоваться в виде готовых макросов.

Другим возможным путем развития микроэлектроники является 3D-интеграция. В структуре чипа интегральных схем помимо большого числа транзисторов имеется массив дискретных пассивных компонентов, также реализованных на транзисторных структурах. На микроэлектронных платах кроме собственно интегральных схем монтируются навесная электронная компонентная база, которая состоит из резисторов, конденсаторов, катушек индуктивности, антенн, фильтров и переключателей других дискретных компонентов. Такова структура печатной платы в одностороннем или двухстороннем исполнении. Современные технологии микрокорпусирования и микросборки позволяют эффективно сократить площадь (объем, массу) электронного узла не за счет повышения степени интеграции ИС, а за счет работы с коммутационной составляющей системы и пассивными компонентами: платой, расположением и свойствами элементов.

Широкий спектр современных изделий, использующих технологии 3D-микрокорпусирования и микросборки, или «систем в корпусе» можно упрощенно классифицировать по трем основным группам:

— многокристальные модули с кристаллами, расположенными один на другом (staced dies) и организацией межсоединений проволочными выводами;
— многоэтажные корпуса (system on package — SoP) с организацией межсоединений с помощью шариковых выводов или так называемых бампов;
— многокристальные модули, использующие технологии создания для организации межсоединений переходных отверстий в материале самих полупроводниковых кристаллов (through siliconvias — TSV).

Технологии для производства микросборок первой группы («этажерки» кристаллов) уже несколько лет серийно используются в промышленности. Направление развития технологии идет

в сторону увеличения количества слоев и уменьшения толщины кристаллов. Использование многослойных печатных плат в изделиях высокой надежности тоже имеет свои минусы, неприемлемые для многих конкретных приложений из-за проблем, связанных с теплопроводностью, разными коэффициентами термического расширения и низких частотных свойств. С технической точки зрения наиболее простым путем быстрой и эффективной модернизации производства микросборок высокой надежности представляется внедрение технологии многослойной низкотемпературной керамики в сочетании с технологией монтажа «этажерок кристаллов». Такой прием (многослойная керамическая подложка или герметичный корпус со встроенными пассивными компонентами плюс многослойный монтаж кристаллов с разваркой проволокой) позволит улучшить массогабаритные характеристики.

Вторая группа 3D-интегрированных структур типа «корпус на корпусе» требует для своей реализации сочетания технологий первой группы и технологий создания шариковых выводов и «бампов» или, другими словами, контактных микровыступов.

Изделия третьей группы, интегрированные на уровне полупроводниковых пластин и кристаллов с переходными отверстиями (TSV-технология) наиболее перспективны. Принято считать, что 3D-интеграции станет очередной четвертой технологической революцией в электронике.

По мере приближения размеров твердотельных структур к нанометровой области (а это образования из единиц и десятков атомов) все больше проявляются квантовые свойства электрона. В его поведении преобладающими становятся волновые закономерности, характерные для квантовых частиц. С одной стороны, это приводит к нарушению работоспособности классических транзисторов, использующих закономерности поведения электрона как классической частицы, а с другой — открывает перспективы создания новых уникальных переключающих, запоминающих и усиливающих элементов для информационных систем. Это и есть основные объекты исследований и разработок новой области электроники — наноэлектроники.

Разработанные в последние годы наноэлектронные элементы по своей миниатюрности, быстродействию и потребляемой мощ-

ности составляют серьезную конкуренцию традиционным полупроводниковым транзисторам и интегральным микросхемам на их основе как главным элементам информационных систем. Уже сегодня техника вплотную приблизилась к теоретической возможности запоминать и передавать 1 бит информации (0 и 1) с помощью одного электрона, локализация которого в пространстве может быть задана одним атомом. Ожидает практического разрешения и идея аналогичных однофотонных элементов.

Широкое применение одноэлектронных и однофотонных элементов для создания информационных систем пока сдерживается недостаточной их изученностью, а главное, отсутствием удобных для массового производства технологий, позволяющих конструировать требуемые структуры из отдельных атомов. Такие возможности существуют только в исследовательских лабораториях. Однако современные темпы развития электроники позволяют уверенно прогнозировать промышленное освоение нанотехнологии, а вместе с ней и наноэлектроники уже в начале XXI века.

Итак, в основе приборов наноэлектроники лежат волновые свойства электрона и связанные с этим другие физические явления и эффекты. Движение электрона и связанной с ним волны де Бройля в наноразмерных твердотельных структурах определяется эффектами, сопряженными с квантовым ограничением, интерференцией и возможностью туннелирования через потенциальные барьеры. И эти эффекты будут вносить тем больший вклад в электрические процессы в элементе, чем меньше его размер. Когда же размер элемента сравнится с длиной волны электрона, эти эффекты станут преобладающими.

На рис. 1.3 приведена уникальная фотография, экспериментально подтверждающая наличие дебройлевской волны. С помощью туннельного микроскопа удалось рассадить 48 атомов железа на поверхности меди. Сформирован «квантовый загон» радиусом 7,1 нм. Волны внутри загона представляют собой стоячие волны зарядовой плотности, соответствующие решению уравнения Шредингера. Возникновение или отсутствие изображения зависит от положения вновь имплантированного атома. Если дебройлевские волны складываются в фазе в процессе конструктивной интерференции, то изображение появляется. При деструктивной интерференции оно исчезает. Эта картинка — одно из дока-

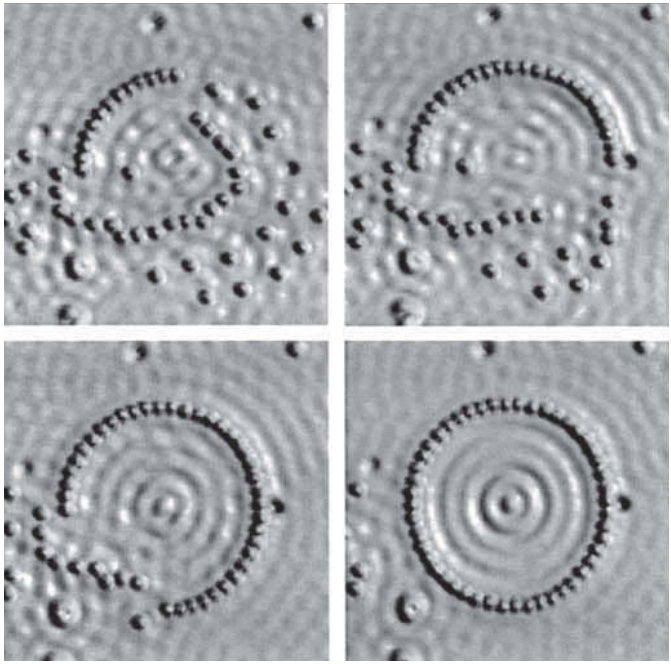


Рис. 1.3. Процесс формирования «квантового загона» из атомов железа, адсорбированных на поверхности меди (*Crommie V. F.*, *Lutz C. P.*, *Eigler D. M.* Nature, 1993, vol. 363, p. 524)

зательств волновой природы отдельного атома или электронов и внешних его орбит.

Решение проблем перехода от микро- к наноэлектронике вовсе не отрицает дальнейшего пути развития микроэлектроники. Успехи микроэлектроники далеко не исчерпаны. Однако становление наноэлектроники сулит новые научные достижения и разработки в области технологии во многих отраслях науки и техники. Развитие научных исследований наноструктур и нанотехнологий позволит получить материалы и приборы с новыми уникальными свойствами и, следовательно, решить ряд актуальных задач как в области электроники, так и во всех остальных отраслях науки и промышленности. В наномире будут работать и «старые» идеи схемотехнической электроники, в основе которых лежит использование усовершенствованного транзистора. Вместе

с тем, наномир способствует рождению свежих идей, связанных с волновыми свойствами электрона, с солитонами, как носителями информационного сигнала, с новыми материалами, с новой технологией. Поэтому и появляются новые приборы и устройства наноэлектроники, реализованные либо на совершенно новых принципах, либо на хорошо забытых методах обработки информации.

Контрольные вопросы к главе 1

1. Что такое наноэлектроника?
2. Какое место нанотехнологии занимают в электронике?
3. В чем заключается стратегия получения наноструктур «сверху–вниз»?
4. Какие перспективы стратегии получения наноструктур «снизу–вверх»?
5. Расскажите о законах Мура.
6. Приведите примеры современных достижений микроэлектроники.

Литература к главе 1

1. *Щука А. А.* Наноэлектроника. — М.: Физматкнига, 2007.
2. *Орликовский А. А.* Проблемы развития кремниевой транзисторной наноэлектроники // Интеграл. № 7 (27), 2006.
3. *Авдонин Б. Н.*, *Мартынов В. В.* Электроника. Вчера… Сегодня. Завтра? — М.: ИКП «Дека», 2005.
4. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина.* — М.: Техносфера, 2005.
5. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор *А. Л. Асеев*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
6. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам / Сб. статей под ред. *П. П. Мальцева*. — М.: Техносфера, 2005.
7. *Веттингер П.*, *Бинниг Г.* Проект нанопривод // В мире науки № 5, 2003.
8. http://perst.isssph.kiae.ru.

Глава 2
МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

2.1. Гетерогенные процессы формирования наноструктур

Под *гетерогенными процессами* будем понимать технологические процессы, происходящие на поверхности раздела фаз и формирующие гетерогенные системы. *Гетерогенная система* представляет собой термодинамическую систему, состоящую из различных по физическим и химическим свойствам частей или фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Каждая из фаз при этом гомогенна и ее поведение подчиняется законам термодинамики.

2.1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) или молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) — технологический процесс эпитаксиального выращивания слоев, кристаллическая решетка которых повторяет решетку подложки. С помощью МЛЭ выращивают гетероструктуры заданной толщины с моноатомногладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. *Эпитаксия* — один из важнейших технологических процессов при создании микро- и наноструктур. Если подложка и выращенный слой состоят из одного вещества, то такой процесс называется *автоэпитаксией* или *гомоэпитаксией*. Особенность гомоэпитаксии проявляется в том, что кристаллические решетки подложки и растущего слоя практически не различаются между собой (имеется лишь небольшое различие периодов решетки, обусловленное различными концентрациями легирующего элемента). Это дает возможность получать эпитаксиальные слои с очень низкой плотностью дислокаций и других структурных дефектов. *Гетероэпитаксиальный процесс* происходит при выращивании слоев из

различных веществ. В процессе *хемоэпитаксии* происходит образование новой фазы при химическом взаимодействии вещества подложки с веществом формируемого слоя.

Молекулярно-лучевая эпитаксия — один из современных и перспективных технологических методов выращивания тонких монокристаллических слоев и полупроводниковых структур на их основе. Молекулярно-лучевая эпитаксия основана на процессе взаимодействия нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической решеткой и последующего осаждения на ней элементарных компонентов.

Формирование эпитаксиальных слоев происходит в процессе управляемого испарения вещества из одного или из нескольких источников, создающих молекулярные пучки, в условиях сверхвысокого вакуума. Рост эпитаксиальных слоев происходит на нагретой монокристаллической подложке при реакции между несколькими молекулярными пучками различной интенсивности и состава. При этом обеспечивается и легко воспроизводится предельно высокое качество слоев с заданным химическим составом, в том числе, исключительное совершенство структуры и однородность толщины эпитаксиального слоя. Метод МЛЭ обладает очень широкими возможностями. Он позволяет использовать при выращивании различные способы маскирования, получать эпитаксиальные слои элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений, металлов и диэлектриков, гетероструктуры с высоким качеством границ между слоями. При этом могут выращиваться гетеропереходы с сопряженными решетками и с постепенно изменяющимся периодом кристаллической решетки.

Методом МЛЭ удается осуществлять гетероэпитаксию разнородных материалов с получением, например, соединений A^3B^5 на кремниевых или диэлектрических подложках, что чрезвычайно важно для интеграции в одном кристалле оптоэлектронных и интегрально-оптических систем на арсениде галлия с вычислительными модулями или другими системами обработки информации на кремнии. Кроме того, метод позволяет размещать в оборудовании для МЛЭ приборы, дающие возможность анализировать параметры слоев непосредственно в процессе выращивания. Использование чистых источников напыляемых материалов, сверхвысокий вакуум, различные методы диагностики растущего слоя

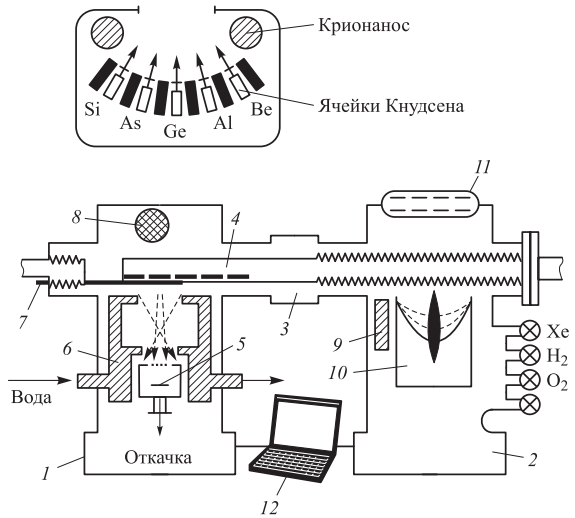


Рис. 2.1. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии: *1* — камера роста, *2* — камера анализа, *3* — вакуумный клапан, *4* — держатель подложки, *5* — испаритель, *6* — охлаждаемые экраны, *7* — заслонка, *8* — квадрупольный масс-спектрометр, *9* — ионная пушка, *10* — дифрактометр медленных электронов и оже-спектрометр, *11* — окно, *12* — компьютер

в сочетании с компьютерной системой управления параметрами процесса — все это привело к созданию качественно новой технологии.

Установка молекулярно-лучевой эпитаксии состоит из камеры роста и камеры анализа (рис. 2.1). В обеих камерах создается безмасляный сверхвысокий вакуум (>10^{-8} Па). В камере роста происходит формирование эпитаксиальных пленок. Испарительные ячейки представляют собой эффузионные ячейки Кнудсена, которые осуществляют медленное истечение испаряемых молекул через малое отверстие *5*. Из таких ячеек особенно хорошо испарять материалы, возгоняющиеся из твердой фазы и имеющие плохую теплопроводность, вследствие чего при испарении их из открытых источников могут происходить откалывание мельчайших частиц материала и выбрасывание этих частиц в сторону подложки. Основное достоинство эффузионных ячеек Кнуд-

сена — постоянство скорости истечения из нее пара испаряемого вещества во время процесса напыления.

С целью уменьшения теплового взаимодействия и предотвращения загрязнения источников испарительные ячейки разделяют экранами, охлаждаемыми жидким азотом. В каждой испарительной ячейке содержится один из элементов, из которых выращивается слой. Температура этих ячеек выбирается так, чтобы обеспечить выход из нее молекулярного пучка необходимой интенсивности. Для некоторых материалов с низким давлением паров температуры, необходимые для обеспечения адекватной интенсивности пучка, столь высоки, что приходится использовать не испарение из ячеек с резистивным нагревом, а непосредственное испарение электронным пучком. Выбирая соответствующие температуры испарителей и подложки, можно получить эпитаксиальные слои требуемой стехиометрии состава. Интенсивность молекулярного пучка у подложки может резко возрастать или падать благодаря использованию индивидуальных заслонок, помещенных между каждой из испарительных ячеек и подложкой, которые позволяют очень быстро перекрывать пучки. Это дает возможность изменять состав или уровень легирования выращиваемых структур буквально на межатомном расстоянии.

Решающим для качества будущего слоя является качество приготовления подложки. Прежде всего необходимо иметь неповрежденную атомарно чистую поверхность. Обычная процедура приготовления подложки включает ее химическую обработку раствором Br_2 с метанолом, а также смесями серной кислоты, пероксида водорода и воды в разном соотношении (обычно 7 : 1 : 1). Для удаления оксида и следов углерода подложку разогревают в потоке мышьяка. Для удаления углерода используют также высокотемпературную ионную очистку. Смену подложек производят без разгерметизации камеры роста, используя для этой цели вакуумные шлюзы, так как достижение сверхвысокого вакуума — очень длительный процесс. Наличие вакуумных шлюзов позволяет работать в течение многих недель без разгерметизации сверхвысоковакуумной камеры.

Изготовление эпитаксиальных структур с атомными размерами толщины слоев требует выращивания атомно-гладких поверхностей при температурах подложки настолько низких, чтобы в процессе роста практически не происходило объемной диффу-

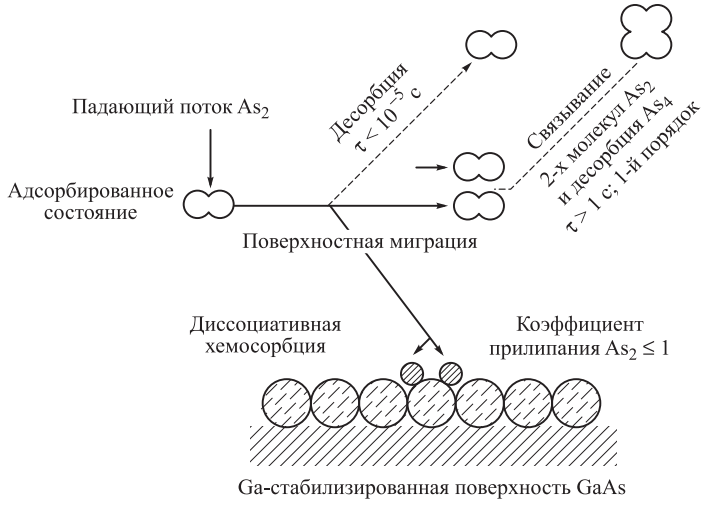


Рис. 2.2. Модель роста структур GaAs из молекулярных пучков Ga и As

зии. Оптимальная температура при осуществлении МЛЭ обычно на 100–200 К ниже температуры, используемой при проведении эпитаксии из жидкой или газовой фазы. Для GaAs она составляет ~500–650 °С. Такой температуре соответствует низкая скорость роста слоя (~0,1 нм/с), что эквивалентно выращиванию одного моноатомного слоя в секунду. Это обстоятельство приводит к необходимости поддержания особо высокого вакуума для обеспечения минимального неконтролируемого введения примесей в растущий слой.

При выращивании слоев GaAs методом МЛЭ атомы галлия и молекулы As_2 и As_4 падают на подложку GaAs. К поверхности подложки «прилипают» практически все атомы галлия. Поток атомов мышьяка делается избыточным, но только один атом As на каждый атом Ga остается на подложке, формируя стехиометрический состав выращиваемого слоя (рис. 2.2). Основной является реакция диссоциативной хемосорбции молекул As_2 на поверхностных атомах галлия. Коэффициент прилипания молекулы As_2 близок к единице, в то время как для молекул As_4 он не достигает 0,5. Атомы As, не образовавшие связи с Ga, испаряются с поверхности. Интенсивность молекулярных пучков и, следова-

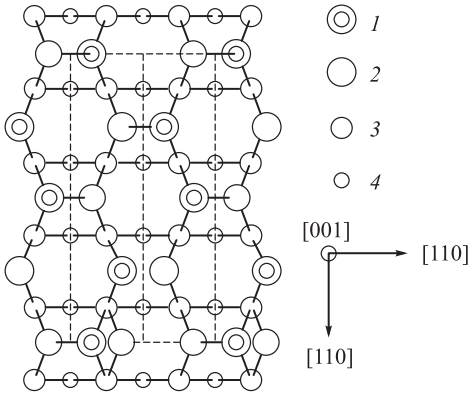


Рис. 2.3. Модель элементарной ячейки GaAs (001): *1* — верхний слой, атом As сдвинут вверх; *2* — верхний слой, атом As сдвинут вниз; *3* — верхний слой, атом Ga; *4* — второй слой, атом As

тельно, скорость осаждения можно варьировать, изменяя температуру галлиевого источника. Обычно плотность потока галлия близка к 10^{15} атом/(см^2 · с), а для мышьяка она в 5–10 раз выше. Источником молекул мышьяка является, как правило, твердый мышьяк, источником галлия — твердый галлий. Следует помнить, что скорость роста слоев соединений A^3B^5 определяется плотностью потока атомов элемента A^3, а стехиометрия слоя достигается поддержанием избыточного (по сравнению с A^3) потока молекул B^5. Это относится к тем соединениям A^3B^5, компоненты которых обладают существенными различиями упругости паров при температурах эпитаксии (GaAs, GaP, InAs, InP).

На рис. 2.3 приведена модель элементарной ячейки поверхности (001) GaAs (2 × 4) с учетом образования асимметричных димеров. Для выращивания соединений AlGaAs требуется дополнительный источник Al; при этом соотношение Al и Ga в растущем слое будет пропорционально соотношению плотностей потока в их пучках. Помимо температуры в испарительной ячейке плотность потока зависит от молекулярной массы испускаемых атомов или молекул, от суммарной площади отверстий эффузионной ячейки и расстояния до подложки. Свежеприготовленная для эпитаксии подложка соединений A^3B^5 покрыта пассивирующим слоем, который служит защитой от атмосферных загрязнений перед эпитаксиальным ростом. После того как система МЛЭ откачана, экраны охлаждены жидким азотом и эффузионные ячейки выведены на требуемую температуру, начинается нагрев подложки. В случае нагрева подложки из GaAs пассивирующий слой

десорбируется в интервале температур 580–600 °С, а в случае InP — приблизительно при 520 °С, после чего подложка становится почти атомарно чистой и пригодной для эпитаксиального наращивания. Если подложка должным образом подготовлена и атомарно чиста, то эпитаксиальный слой будет атомарно-гладким при условии, что отношение чисел атомов пятой и третьей групп Периодической таблицы элементов в молекулярном пучке превосходит некоторое значение, обеспечивая As-стабилизированную структуру поверхности. Это значение также является функцией температуры подложки.

В промышленных системах МЛЭ при температуре подложки 620 °С скорость роста слоя GaAs может достигать 10 мкм/ч. Поскольку процесс МЛЭ происходит в сверхвысоком вакууме, его можно контролировать с помощью различных диагностических методов, поместив в систему соответствующую аппаратуру, в частности, масс-спектрометр для анализа как атомных, так и молекулярных пучков и фоновой атмосферы; дифрактометр медленных электронов; электронный оже-спектрометр с целью контроля состава слоя, резкости границ и взаимной диффузии; ионный вакуумметр, контролирующий нейтральные атомные пучки; квадрупольный масс-анализатор для контроля интенсивности пучков и ионную пушку для очистки поверхности подложки. Для исследования слоев, выращенных методом МЛЭ, используются и многие другие методы. Возможность контроля непосредственно в процессе выращивания — одно из значительных преимуществ МЛЭ. Богатые возможности контроля и анализа дают МЛЭ существенные преимущества перед другими технологическими методами. Весь процесс контролируется и управляется встроенным компьютером. С его помощью процесс эпитаксиального выращивания пленок контролируется электронным дифрактометром, лазерным эллипсометром, рентгеновским спектрометром, приборами для контроля толщины пленок, контроля химического состава, структуры. Через функцию обратной связи корректируются параметры технологического процесса.

Молекулярно-лучевая эпитаксия обеспечивает:

1) получение монокристаллических слоев высокой чистоты, так как их рост осуществляется в сверхвысоком вакууме при высокой чистоте потоков веществ;

2) выращивание многослойных структур с резкими изменениями состава на границах слоев благодаря относительно низкой температуре роста, препятствующей взаимной диффузии;
3) получение гладких бездефектных поверхностей при гетероэпитаксии, что обусловлено ступенчатым механизмом роста;
4) получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной за счет точности управления потоками и относительно малых скоростей роста;
5) создание структур со сложными профилями состава и (или) легирования.

Метод МЛЭ перспективен с точки зрения получения улучшенных характеристик, чрезвычайно высокой точности, однородности и высокого совершенства поверхности, он позволяет существенно повысить по сравнению с другими методами выход годных (прошедших контроль качества) гетероструктур. В настоящее время МЛЭ представляет собой полностью отработанную технологию с большими потенциальными возможностями. Благодаря такому достоинству, как сглаживание поверхности эпитаксиального слоя в процессе роста, метод МЛЭ особенно удобно использовать для выращивания гетеропереходов, сверхрешеток и многослойных структур. Доминирующей областью использования данного метода является получение структур низкой размерности и нанокомпозиций неорганической природы на основе соединений A^3B^5, A^2B^6, A^4B^4.

2.1.2. Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений

Газофазная эпитаксия — технологический процесс получения эпитаксиальных пленок путем осаждения из паро-газовой фазы. Процесс происходит на поверхности подложек, например, полупроводниковых пластин, нагретых до 750–1200 °С. Для выращивания эпитаксиальных слоев соединений A^3B^5, в том числе арсенида галлия из газовой фазы, существуют три наиболее широко распространенных метода. Первый — хлоридный метод — связан с применением галогенных соединений, во втором — хлоридно-

гидридном методе — используют арсин (AsH_3) и хлористый водород (HCl), третий основан на использовании металло-органических соединений (МОС). Третий метод по сути — новая разновидность эпитаксии из газовой фазы (ГФЭ МОС).

С помощью хлоридного и хлоридно-гидридного методов нельзя выращивать соединения, содержащие Al, так как $AsCl_3$ реагирует со стенками кварцевого реактора. Эти соединения выращивают с помощью газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений. Данная технология благодаря простоте, легкости управления и другим преимуществам потеснила хлоридную ГФЭ в системе Ga–$AsCl_3$–H_2. Метод успешно используется для выращивания гетероструктур GaAs–$Al_xGa_{1-x}As$. В стандартном процессе газофазной эпитаксии МОС в качестве источника Ga используются металлоорганические соединения — триметилгаллий $Ga(CH_3)_3$ или триэтилгаллий $Ga(C_2H_5)_3$, а источником As служит арсин (AsH_3). Если при обычной ГФЭ выращивание проводится в горячем реакторе, то в случае ГФЭ МОС достаточно нагревать только подложку. Степень пересыщения газовой фазы очень велика. Газофазная эпитаксия с использованием металлоорганических соединений идеально подходит для гетероэпитаксии.

Химическая реакция роста арсенида галлия, например, из триметилгаллия и гидрида мышьяка может быть записана в следующем виде:

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3CH_4.$$

Эта реакция протекает при 700 °C в присутствии водорода. Подобные реакции используются для выращивании других двойных, тройных и четверных соединений. Например, рост соединения $Al_xGa_{1-x}As$ описывается уравнением:

$$(1-x)[(CH_3)_3Ga] + x(CH_3)_3Al + AsH_3 \rightarrow Al_xGa_{1-x}As + 3CH_4.$$

В этом случае атомная концентрация (x) алюминия связана с начальными парциальными давлениями триметилгаллия и триметилалюминия в газовой фазе.

Упрощенная схема установки для ГФЭ МОС приведена на рис. 2.4. Процедура выращивания включает приготовление подложки (очистку и травление), продувку системы водородом, разогрев подложки с помощью СВЧ-индуктора, непосредственно

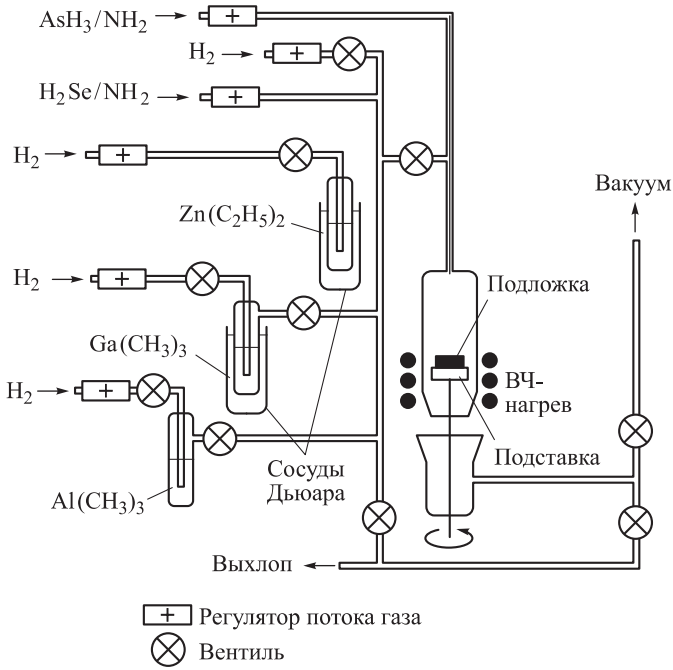


Рис. 2.4. Схема установки для эпитаксии из газовой фазы арсенид-галлиевых структур

процесс осаждения и последующий отжиг. Нелегированный арсенид галлия выращивается с помощью пиролитической реакции между триметилгаллием и арсином. Оба соединения переносятся к зоне реакции посредством несущего газа — водорода. Аналогичным образом транспортируется триметилалюминий $Al(CH_3)_3$, если требуется вырастить $Al_xGa_{1-x}As$. Управление давлениями различных реагентов осуществляется с помощью расходомеров газа. Подложка располагается в графитовой подставке, покрытой карбидом кремния, которая в процессе осаждения вращается для улучшения однородности наращиваемого слоя. Обычно скорость роста составляет ~0,1 мкм/мин. Одна из трудностей метода ГФЭ МОС — загрязнение растущего слоя углеродом, источником которого является металлоорганическое соединение. Тем не менее качество получаемых слоев сравнимо с достигаемым при использовании других видов эпитаксиальной технологии. Основное пре-

имущество ГФЭ МОС — относительная простота и возможность выращивания твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$.

Существует разновидность рассмотренного метода, расширяющая его возможности, — *ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе*. Дело в том, что для создания приборов высокочастотной электроники и оптоэлектроники все более широко используются многослойные структуры, содержащие субмикронные и нанометровые слои монокристаллического кремния, а также арсенида галлия и других соединений A^3B^5. Во многих случаях очень важно, чтобы толщины слоев были строго определенными. Другими словами, необходимо, чтобы границы подложка–слой или слой–слой были резкими, а толщина переходного слоя, в котором происходит изменение состава или концентрации легирующей примеси, не превышала 10 нм. Однако обычная ГФЭ и ГФЭ МОС не могут обеспечить резких гетерограниц. Расплывание профиля легирования на гетерогранице обычно происходит в результате диффузии примеси в твердой фазе или автолегирования, но чаще всего причина в том, что для замены газовой смеси в реакторе требуется конечное время.

Снижение давления газовой смеси при выращивании соединений типа A^3B^5 методом ГФЭ МОС позволяет эффективно управлять как градиентом концентрации примесей, так и градиентом изменения состава основных компонентов. Расплывание профиля изменения состава при низком давлении в реакторе можно ограничить либо путем полной остановки процесса роста на время установления потока новой газовой смеси, необходимой для выращивания следующего слоя, либо за счет увеличения скорости потока, что позволяет быстрее заменять газовую смесь. Последнее обстоятельство — важная характеристика метода ГФЭ МОС с низким давлением. Другая особенность метода ГФЭ МОС с пониженным давлением состоит в том, что по сравнению с обычными вариантами технологии ГФЭ и ГФЭ МОС процесс выращивания ведется при значительно бóльших скоростях газового потока. Увеличение скорости газового потока в принципе позволяет получать более однородные слои, однако при этом лучше понизить давление в реакторе, чем просто увеличивать скорость потока при атмосферном давлении. Действительно, в последнем случае увеличение потока массы холодного газа привело бы

к охлаждению подложки, в то время как при пониженном давлении имеется возможность увеличить скорость движения газа, не меняя потока его массы и температуры подложки. Это приводит к улучшению однородности растущих слоев.

Технология ГФЭ МОС с низким давлением в реакторе первоначально разрабатывалась для выращивания кремния и GaAs. Затем этот метод стал применяться для выращивания InP, (GaAl)As, GaInAsP — материалов, используемых в микро-, нано- и оптоэлектронике. При выращивании GaAs, InP и (GaAl)As этим методом было обнаружено, что протекание паразитных реакций в газовой смеси вследствие пониженного давления сильно ограничено. При этом значительно уменьшается влияние автолегирования, что позволяет получать более резкие профили изменения концентрации легирующих примесей на границах слой–слой и слой–подложка. ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе — более простая и более производительная методика по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ), и в последнее время успешно с ней конкурирует. Этим методом созданы:

— гетероструктуры GaAs/GaAlAs и полевые транзисторы на их основе с селективным легированием и высокой подвижностью электронов в двумерном электронном газе;
— инжекционные лазеры на основе гетероструктур GaAs/GaAlAs с квантовыми ямами;
— инжекционные лазеры, работающие на длине волны 1,3 мкм с очень низким пороговым током;
— структуры (GaIn)As/InP с набором квантовых ям и др.

Метод ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе наряду с методом МЛЭ позволяет получать очень резкие гетеропереходы. Однако следует отметить, что в гетероструктурах GaAs/(GaAl)As полученная подвижность носителей ниже, чем в таких же структурах, выращенных методом МЛЭ.

2.1.3. Формирование структур на основе коллоидных растворов

Коллоидные растворы или золи представляют собой жидкие системы с частицами дисперсной фазы или мицеллами, перемещающимися свободно и независимо в процессе броуновского движе-

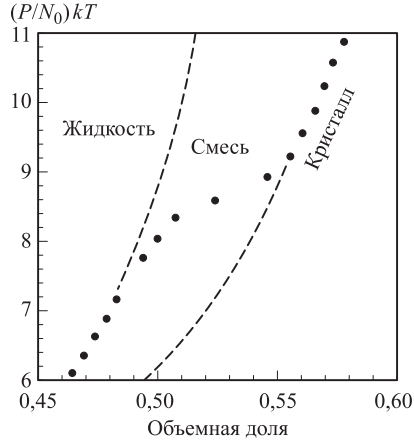


Рис. 2.5. Функции состояния коллоидного раствора, N_0 — число Авогадро

ния. Золи или коллоидные растворы с водной дисперсионной средой называют *гидрозолями*, с органической — *органозолями*. Коллоидная суспензия состоит из небольших сферических частиц, взвешенных в жидкости. Размер частиц лежит в пределах 10–100 нм. Частицы не могут располагаться друг относительно друга ближе, чем на диаметр частицы. Один из способов избежания агрегации частиц — сообщение им тем или иным способом электрического заряда. Если объем всех частиц превышает половину всего объема коллоидного раствора, то пространственное расположение частиц представляет собой объемно-центрированную (ОЦК) или гранецентрированную (ГЦК) решетки. На рис. 2.5 показано, как изменяется состояние коллоидного раствора соли, содержащего сферы полистирола диаметром 720 нм, в зависимости от давления, нормализованного на тепловую энергию, и объемной доли дисперсной фазы.

Метод формирования упорядоченных наноструктур непосредственно из наночастиц, сформированных в коллоидных растворах, дает возможность в широких пределах варьировать размеры частиц, позволяет менять по желанию адсорбционную оболочку и тем самым электронные свойства частиц. Применение этого метода практически не зависит от природы частиц. Метод получения коллоидных кристаллов был впервые реализован для наночастиц CdS. В процессе испарения происходит гомогенная либо гетерогенная (на подложке) нуклеация коллоидных кристаллов.

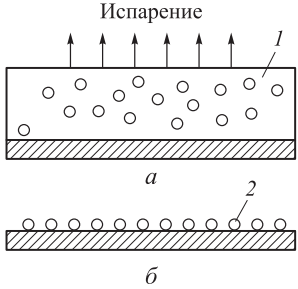


Рис. 2.6. Схема метода испарения коллоидного раствора (*а*) и получения упорядоченных структур (*б*):
1 — коллоидный раствор;
2 — структура из наночастиц

Используя этот метод, можно формировать как трехмерные, так и двумерные коллоидные кристаллы. Схема процесса осаждения упорядоченных наноструктур представлена на рис. 2.6. Полученные структуры исследовали методами электронной микроскопии, показавшей наличие упорядоченности нанокристаллов в масштабах ~50 мкм.

Метод можно использовать для получения упорядоченных структур из наночастиц металлов. Первоначально опыты проводили с наночастицами золота, поскольку в этом случае состав был стабилизирован. Кроме того, наночастицы золота, покрытые адсорбированным слоем алкантиолов, позволяют легко менять растворители, осаждать и снова диспергировать наночастицы, а также проводить обменные реакции с лигандной оболочкой. Под *лигандом* будем понимать молекулы или ионы в химических комплексных соединениях, которые непосредственно связаны с центральным, комплексообразующим атомом.

При получении коллоидных кристаллов методом испарения растворителя важную роль в процессах самоорганизации играют монодисперсность частиц, их форма и природа стабилизирующей оболочки. Была исследована самоорганизация наночастиц золота, серебра и платины. Наночастицы первоначально получали в водной среде и лишь затем переносили в органические растворители, содержащие тиолаты, что позволило в широких пределах варьировать размеры и форму частиц. Как оказалось, способность к самоорганизации проявляют все исследованные системы. Изучено также влияние стабилизатора на получение коллоидных кристаллов. Эксперименты проводили с наночастицами золота, синтезированными в обратных мицеллах с использованием стабилизато-

ров различной природы, содержащих тиол-, амино- и сульфидные группы. В процессе формирования коллоидных кристаллов иногда наблюдается самопроизвольная сегрегация наночастиц по размерам. Организованные в кристаллы наночастицы проявляют коллективные свойства. Коллективные эффекты в самоорганизованных ансамблях наночастиц настолько сильны, что специальными приемами удается получить структуры, проявляющие дихроизм. Можно даже управлять оптическими характеристиками упорядоченных слоев наночастиц. Если на многослойную пленку наложить электрический потенциал, то коэффициенты отражения и пропускания существенно меняются.

2.1.4. Золь–гель-технология

Золь–гель-технология (sol–gel process) представляет собой технологический процесс получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающий получение золя и перевод его в гель. Золь–гель-технология базируется на свойстве золя или коллоидного раствора коагулировать и превращаться в гели, которые представляют собой структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. *Гели* — студенистые тела, механические свойства которых подобны механическим свойствам твердого тела. В гелях частицы дисперсионной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, ячейки которой содержат дисперсионную среду. Гели лишены свойства текучести. Гели с водной дисперсионной средой называются *гидрогелями*, а с углеводородной — *органогелями*.

Золь–гель-технология — удобный путь получения дисперсных материалов, который позволяет исключить многочисленные стадии промывки. В качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта.

В основе золь–гель-технологии лежат реакции полимеризации неорганических соединений. Различают следующие стадии золь–гель-технологии:

1) приготовление раствора (в качестве растворителей служат спирты разной природы);
2) образование геля;
3) сушка;
4) термообработка.

Обычно исходными веществами служат алкоксилы металлов с общей формулой $M(OR)_n$, где M — металлы (Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, Si, W, лантаниды и др.), OR — одновалентная атомная группа углеводородного радикала (алкила) и атома кислорода (отсюда и название — алкоксилы, например, CH_3O — метоксил, C_2H_5O — этоксил). Алкоксилы гидролизуются при добавлении воды. Обычно реакцию проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля, например, при $n = 4$:

$$M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4ROH,$$
$$mM(OH)_4 \rightarrow (MO_2)_m + 2mH_2O.$$

Реальный процесс намного сложнее и протекает по многомаршрутному механизму. При этом существенное значение имеют условия протекания процесса, а именно — использование катализаторов, природа металла и тип алкоксильной группы.

Золь–гель-технология включает процессы гидролиза, полимеризацию (или химически контролируемую конденсацию) гель-прокурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией. В качестве прокурсоров чаще всего используют тетраметилоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые формируют силикагелевую структуру («хозяин») вокруг допанта («гость»). Формируется как бы специфическая клетка-ловушка. Нуклеация протекает через образование полиядерного комплекса, концентрация которого увеличивается, пока не достигается некоторое пересыщение, определяемое его растворимостью. С этого момента начинается рост зародышей, а новые зародыши уже не образуются. На стадии образования геля (желатинизации) можно проводить пропитку гелей ионами различных металлов. Образующиеся оксополимеры имеют структуру ультратонкой пористой сетки с размерами пор 1–10 нм, подобную структуре цеолитов. Их удельная поверхность ($s_{уд}$) в зависимости от условий синтеза составляет 130–1260 м^2/г, насыпная плотность равна 0,05–0,10 г/см^3. Условия сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяют текстуру продукта. Образование структуры и текстуры продукта завершается на стадии термообработки.

Этим методом могут быть синтезированы нанокомпозиты на основе керамики гетерометаллического типа, например, перовскита со структурой ABO_3. Такие материалы (в основном пленочные, эпитаксиально ориентированные) обладают специфическими ферро-, пьезо- и пироэлектрическими свойствами и широко применяются в электронике и оптоэлектронике. Перовскиты (например, $PbTiO_3$) обычно получают, прокаливая при температурах выше 600 °C измельченную в вибромельнице смесь PbO и TiO_2. Однако оксид PbO токсичен, и присутствие его фазы в конечном продукте нежелательно. Золь–гель-технология получения перовскита $PbTiO_3$ свободна от этих недостатков. Исходные компоненты — $Ti(OPr)_4$, $Pb(AcO)_2 \cdot 3H_2O$, этиленгликоль и лимонную кислоту — перемешивают при 50 °C. Далее проводят полимеризацию полученных комплексов металлов при 130 °C и пиролиз при 300 °C. Образовавшийся порошкообразный прекурсор прокаливают на воздухе в течение 2 ч при 400–600 °C. В итоге получают тонкие пленки $PbTiO_3$, сохраняющие свойства блочного материала.

2.1.5. Атомно-слоевое осаждение

Атомно-слоевое осаждение (Atomic Layer Deposition — ALD) — технологический процесс формирования сверхтонких и конформных тонкопленочных структур для самых различных полупроводниковых и тонкопленочных устройств. Технология атомно-слоевого осаждения заключается в выполнении последовательных самоограниченных поверхностных реакций, позволяющих контролировать рост пленок в монослойном или субмонослойном режиме. При этом кристаллическая решетка служит матрицей для сборки пленочных структур. В методе молекулярного наслаивания предусмотрено наличие на поверхности определенных функциональных групп, которые реагируют с низкомолекулярным реагентом и позволяют образовывать устойчивые соединения. Под функциональными группами будем понимать некоторые компоненты синтезируемого слоя, например, для получения оксидных слоев используется группа –OH, для сульфидных –SH, для нитридных –NH.

Метод атомно-слоевого осаждения позволяет синтезировать наноструктуры на поверхности твердых тел путем запрограмми-

рованного многократного чередования химических реакций. При этом толщина образующегося слоя определяется не временем процесса или интенсивностью потока вещества, а количеством повторяющихся циклов химических реакций. То, что реакции протекают при небольших температурах (от 25 до 400 °C), резко снижает вклад диффузионных процессов и позволяет создавать многослойные структуры с резкими границами.

Процессы атомно-слоевого осаждения проводят в проточном реакторе при атмосферном давлении. Например, для синтеза сульфида цинка на гидроксилированном кремнии необходимо провести следующие реакции с использованием диметилцинка:

$$(GaAs)–Br + Zn(CH_3)_2 \rightarrow (GaAs)–ZnCH_3 + CH_3Br, \quad (а)$$

$$(GaAs)–Zn(CH_3) + H_2S \rightarrow (GaAs)–ZnSH + CH_4, \quad (б)$$

$$(GaAs)–ZnSH + Zn(CH_3)_2 \rightarrow \rightarrow (GaAs)–ZnS–ZnCl_3–ZnSH + CH_4. \quad (в)$$

Чередование реакций (б) и (в) при условии постоянного удаления избытков реагентов и продуктов реакции позволяет вырастить цинкосульфидный слой (рис. 2.7). При этом не образуются трех-

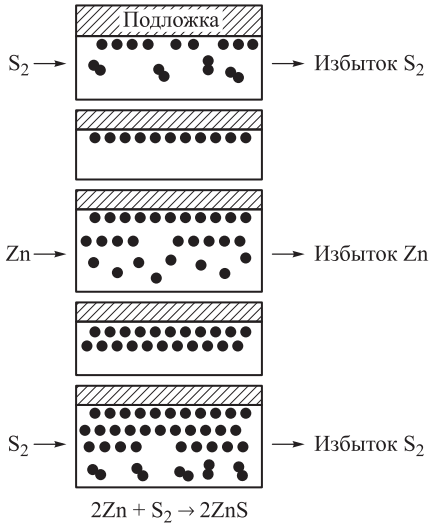


Рис. 2.7. Химическая сборка по методу атомно-слоевого осаждения

мерные зародыши, а рост пленок происходит по слоевому механизму. К сожалению, метод атомно-слоевого осаждения можно проводить для лимитированного круга веществ и с достаточно низкой скоростью. Этот метод может применяться также для модифицирования поверхностей полупроводниковых или функциональных слоев. Модифицирование поверхности заключается в формировании одного или нескольких монослоев, содержащих кислород, серу или азот для последующих процессов оксидирования, сульфидирования или нитридизации поверхностей. При этом происходит «залечивание» дефектов границы раздела определенным типом ионов. Одновременно значительно улучшается качество границы раздела полупроводник–диэлектрик.

Методы атомно-слоевого осаждения используются для модифицирования слоев фоторезистов при проведении процессов фотолитографии. Они успешно применяются при формировании гетеро- и гомоморфных границ раздела, для уменьшения деградационных явлений в полупроводниках, модифицирования различных функциональных слоев с целью повышения воспроизводимости результатов и повышения выхода качественных изделий.

2.1.6. Технология сверхтонких пленок металлов и диэлектриков

Под сверхтонкими сплошными пленками будем понимать сплошные пленки толщиной от 1 нм до 1мкм. В планарной технологии микроэлектроники существует ряд технологических процессов, с помощью которых на поверхности наносятся пленки металлов, диэлектриков, композиционных материалов. Это методы магнетронного распыления, термического испарения в вакууме, катодного распыления, лазерного напыления и т. д. Однако данные методы не позволяют получить сплошные сверхтонкие пленки.

Один из перспективных методов формирования сверхтонких пленок — метод импульсного осаждения из дуговой электроэрозионной плазмы. С помощью этого метода удается получать сплошные пленки толщиной от 2 нм. Пленки отличаются чистотой материалов, хорошей адгезией при высаживании на неподогреваемые подложки, высокой воспроизводимостью результатов.

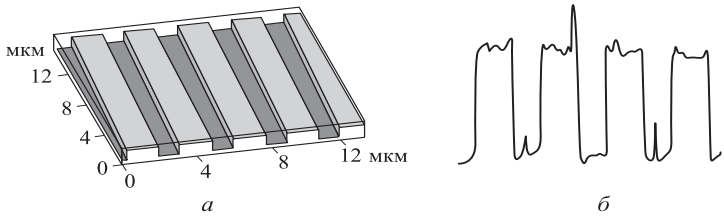


Рис. 2.8. Изображение тестовой пленки вольфрама в АСМ (*а*) и профиль ее сечения (*б*)

Контроль пленок производится с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 2.8).

Контрольные вопросы к разделу 2.1

1. Что такое эпитаксия? Как реализуется процесс молекулярно-лучевой эпитаксии?
2. Расскажите о модели роста структур GaAs из молекулярных пучков Ga и As.
3. В чем состоит процесс газофазной эпитаксии? Какие структуры можно вырастить этим методом?
4. Какаие растворы называются коллоидными? Приведите примеры их использования для формирования наноструктур.
5. Расскажите о стадиях золь–гель-технологии.
6. В чем сущность метода атомно-слоевого осаждения?
7. Что вы понимаете под сверхтонкой пленкой?

Литература к разделу 2.1

1. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. *Л. Ченга* и *К. Плога.* — М.: Мир, 1989.
2. *Пул Ч.-мл.*, *Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. Изд. 5-е. — М.: Техносфера, 2010.
3. Нанотехнологиии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор *А. Л. Асеев*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
4. *Суздалев И. П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006.

5. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина.* — М.: Техносфера, 2005.
6. *Ролдугин В. И.* Кванторазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. Т. 69. № 10, 2000.
7. *Ежовский Ю. К.* Поверхностные наноструктуры — перспективы синтеза и использования // Соровский образовательный журнал. Т. 6. № 1. 2000.
8. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. М.: Наука-Физматлит, 2007.
9. http://www.nanometer.ru.
10. http://www.technicamolodezhi.ru.
11. http://www.ntmdt.ru.
12. http://www.nano-edu.ulsu.ru.
13. http://www.nanotech-instruments.ru.

2.2. Наноформообразование

2.2.1. Гетеропленки

Одной из важнейших технологических задач является создание и исследование наноструктур с контролируемыми размерами и заданными свойствами. Решение этой проблемы приведет к революционным изменениям в наноэлектронике, наномеханике, биологии, медицине, материаловедении и других областях. Сложности при переходе от микро- к наноэлектронике связаны не только с уменьшением размеров элементов, но и с необходимостью достижения высокой точности в изготовлении этих элементов, воспроизводимости технологических процессов. Успехи микроэлектроники связывают именно с тем, что удалось создать групповую технологию. В наноэлектронике групповая технология может быть реализована в разработанных процессах самоорганизации при формировании наноструктур.

С уменьшением размеров многие характеристики, играющие ключевую роль в работе приборов микроэлектроники, такие как концентрация и подвижность носителей и ряд других, перестают быть определяюще важными. При переходе к наноразмерам основными параметрами становятся длина волны электрона, длина фазовой когерентности, длина свободного пробега. Гальва-

нические связи заменяются на полевые. Если в микроэлектронике для переключения прибора из одного состояния в другое требуется прохождения тока из ~1 млн электронов, то в наноэлектронике для осуществления переключения будет достаточно одного электрона и небольшое электрическое поле. Необходим новый подход к созданию действительно квантовых приборов, использующих квантовые явления — резонансное туннелирование, интерференцию электронных волн, квантование проводимости, кулоновскую блокаду, спиновые явления.

Природа таит в себе прекрасные примеры создания функциональных наноструктур. Пример таких структур — фуллерены и углеродные нанотрубки. Очевидно, что при наличии развитой технологии твердых тел нельзя ограничиваться только природными нанообъектами, поэтому в последние годы ведется активный поиск методов, позволяющих использовать стандартные технологии и процессы самоорганизации для создания твердотельных наноструктур. Сделаны первые шаги в области прецизионного наноструктурирования, позволяющего достичь молекулярной точности в конструировании трехмерных объектов. В основе метода формирования нанообъектов лежат различные технологические процессы. Определенный интерес у исследователей вызывают приемы искусственного наноформирования гетероструктур.

Перспективен процесс изгиба и сворачивания освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых пленочных гетероструктур. Заметим, что напряженные пленочные гетероструктуры (а также напряженные сверхрешетки) образуются тогда, когда составляющие их материалы имеют большое несоответствие параметров решетки (более 1%). Например, для гетеросистемы InAs/GaAs это несоответствие достигает 7,2%. Поэтому создание гетероструктуры на основе указанных материалов с когерентными границами сопряжения возможно только тогда, когда толщина слоев InAs на GaAs не будет превышать критическую величину. Несоответствие параметров решеток будет компенсироваться упругой деформацией слоев InAs, а гетероструктура будет напряженной.

Предложенным методом можно создать целый класс полупроводниковых наноструктур: трубки, спирали, кольца и т. д. Полу-

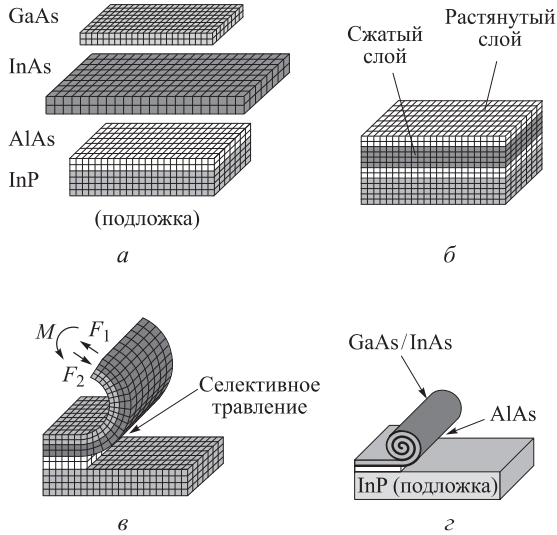


Рис. 2.9. Схема формирования нанотрубок: *а* — геометрия исходных слоев и подложки; *б* — слои GaAs, InAs, выращенные на подложке InP; *в* — формирование трубки из GaAs/InAs изгибом; *г* — самосворачивание пленок из GaAs/InAs в трубку-свиток

чены свободные твердотельные нанотрубки с диаметром до 2 нм. Предложены методы направленного сворачивания пленок, позволяющие формировать сложные конструкции — организованные массивы нанотрубок и нанообъектов, которые могут применяться в качестве строительных элементов для создания приборов наноэлектроники, наномеханики, различных фильтров.

Сверхтонкие гетероструктуры (с минимальной толщиной в два монослоя) с напряженными слоями можно создать с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Такие освобожденные от подложки структуры самоформируются в нанотрубки диаметром до 2 нм. Метод формирования нанотрубок из полупроводниковой гетеропленки GaAs/InAs с толщиной в два монослоя приведен на рис. 2.9. Постоянные решеток слоев GaAs и InAs, как уже отмечалось, значительно различаются (7,2%). В процессе эпитаксиального выращивания данных слоев, например, на подложке InP, образуется напряженная гетеропленка, в которой решетки материалов подстраиваются под решетку под-

ложки, и слой InAs оказывается сжат, а слой GaAs растянут (рис. 2.9, *а*, *б*). При освобождении от связи с подложкой пленки GaAs/InAs межатомные силы будут стремиться увеличить расстояние между атомами в сжатом слое InAs и уменьшить их в растянутом слое GaAs. Возникающие в слоях InAs и GaAs силы межатомного взаимодействия F_1 и F_2 противоположно направлены и создают момент сил M, изгибающий пленку GaAs/InAs (рис. 2.9, *в*). В результате этого изначально плоская гетеропленка сворачивается в трубку (рис. 2.9, *г*). Для освобождения от связи с подложкой пленки GaAs/InAs использовалось селективное травление жертвенного слоя AlAs, дополнительно выращенного между пленкой и подложкой. Этот слой селективно удаляется в слабых растворах плавиковой кислоты, которые не травят GaAs и InAs. Диаметр D свернутых гетероструктур определяется толщиной сворачиваемой гетеропленки d и величиной упругих напряжений в ней. В простейшем случае для гетеропленки, состоящей из двух слоев равной толщины, $D \approx d/(\Delta a/a)$, где $\Delta a/a$ — рассогласование параметров решеток этих слоев. Высокое качество гетероструктур, выращенных методом МЛЭ, позволяет получать свернутые гетероструктуры длиной до нескольких сантиметров с гладкими, однородными по толщине стенками.

Экспериментально из пленок InGaAs/GaAs получены трубки с внутренним диаметром от 2 нм до 100 мкм. Расположение, длина и ориентация трубок на подложке задавались изготовлением с помощью литографии исходных мезаструктур различной геометрии (прямоугольников, полосок и т. д.). Область вокруг мезы протравливалась до подложки для обеспечения доступа селективного травителя к жертвенному слою AlAs. В результате селективного травления слоя AlAs напряженная гетеропленка освобождалась от связи с подложкой и сворачивалась в трубку-свиток. Количество витков определялось временем травления AlAs и могло достигать 40. Трубка оставалась закрепленной на подложке в месте, где слой AlAs не был удален. Описываемый метод формирования микро- и нанотрубок может быть применен к полупроводниковым, гибридным, металлическим и диэлектрическим пленкам, технология выращивания которых методами МЛЭ хорошо отработана. Таким способом можно изготовить SiGe/Si-трубки с диаметром от 10 мкм до 10 нм, а также металлические микро- и нанотрубки из Ti/Au-пленок.

Информация о структурном совершенстве и размерах созданных нанотрубок была получена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Трубки с небольшим диаметром, сформированные из пленок GaAs/InGaAs толщиной менее 6 монослоев, имеют сплошные монокристаллические стенки с четко регистрируемыми атомными плоскостями, что свидетельствует о сращивании слоев. Несомненное достоинство развиваемой технологии наноструктур — возможность достижения высокой точности в соблюдении размеров, причем для практических применений важна возможность задания не только диаметра трубок, но и их длины и количества витков.

Рассмотренный метод искусственного наноформирования позволяет создавать периодические структуры на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт. На рис. 2.10 схематично иллюстрируется метод, позволяющий создавать периодическую в радиальном направлении структуру, с расстоянием между витками, прецизионно задаваемыми длиной молекул, формирующих пленку Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Пленки ЛБ наносились на поверхность исходной структуры стандартным методом. Экспериментально были сформированы гибридные микро- и нанотрубки на основе бислоев InGaAs/GaAs и пленок ЛБ, содержащих 2, 4, 6 и 20 монослоев, каждый толщиной 3,04 ± 0,04 нм. Внутренний диаметр трубки изменялся в диапазоне от 80 нм до 8 мкм.

Расстояние между витками рулона задается толщиной пленки ЛБ. Рассматриваемая технология позволяет формировать самые

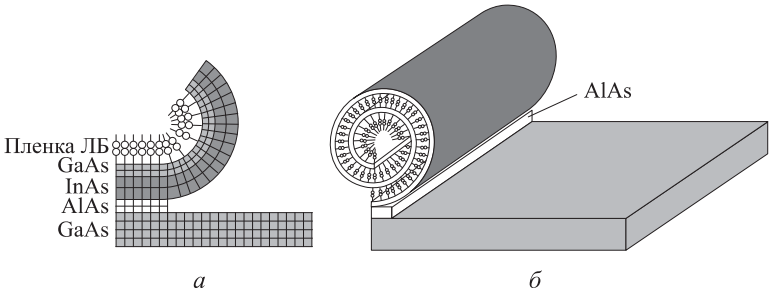


Рис. 2.10. Схема формирования гибридных нанотрубок на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт: *а* — освобождение от связи с подложкой; *б* — самоформирование нанотрубки с пленкой

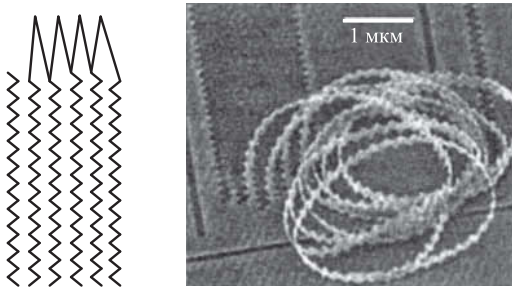
разнообразные нанооболочки с прецизионными размерами (диаметр, длина, толщина): трубки, кольца, спирали, волокна, иглы, структуры с вертикальными стенками, открытые оболочки, а также собирать на их основе сложные функциональные конструкции. Развитие метода искусственного наноформирования позволило создать наногофрированные квантовые системы с прецизионно контролируемыми параметрами, квантовые точки, сверхрешетки, нановолокна и композиционные материалы на их основе, полупроводниковые, металлические, гибридные наноструктуры.

Основные достоинства метода формирования свернутых гетероструктур:

— диаметр D свернутых гетероструктур задается в процессе МЛЭ исходной структуры с высокой точностью — от сотен микрометров до нескольких нанометров;
— высокое качество гетероструктур, выращенных МЛЭ, позволяет получать свернутые гетероструктуры длиной до нескольких сантиметров с гладкими, однородными по толщине стенками;
— свернутые гетеропленки могут быть изготовлены из широкого набора материалов, включая InGaAs/GaAs, SiGe/Si, пленки ЛБ, а также металлы и диэлектрики; кроме того, полученные трубки могут быть заполнены полимерами;
— метод хорошо стыкуется с технологией изготовления интегральных схем и полупроводниковых приборов;
— физические свойства свернутых гетероструктур определяются на этапе выбора материалов синтезируемой гетероструктуры.

2.2.2. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей

Нановолокна из твердых тел представляют интерес, прежде всего, рядом важных для практики свойств: высокой электропроводностью (сверхпроводимостью), механическими и магнитными свойствами, термостойкостью, прочностью. Для практических применений в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике и материаловедении часто требуются нановолокна не только из полимеров, но и из полупроводников и металлов. Получить нановолокна можно двумя принципиально разными способами.



а *б*

Рис. 2.11. Нановолокна, полученные с помощью нанолитографии: *а* — литографическое изображение; *б* — электронно-микроскопическое изображение волокон Si/SiGe

Первый способ предполагает наноструктурирование выращенной тонкой пленки с помощью электронной или механической литографии и ее последующее отсоединение в селективном травителе (рис 2.11). Нановолокна получают путем электронно-литографического формирования из бипленки Si/SiGe с соответствующими толщинами 15 и 5 нм. Полученные волокна обладают высокой гибкостью и прочностью. Второй способ предполагает выращивание нановолокон с помощью селективной эпитаксии массива тонкопленочных нанополосок и их последующее отсоединение от подложки.

Для получения нановолокон можно использовать многослойные пленки, содержащие до 300 бислоев с компенсированными напряжениями (чередующиеся сжатые и растянутые слои), что позволяет создать плотный массив нановолокон (рис. 2.12). Процесс формирования массива нановолокон включает в себя литографическое структурирование многослойной подложки и отсоединение нанополосок под действием упругих сил.

Для ряда практических применений в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике необходимы нановолокна из металлов. Металлы привлекательны, прежде всего, высокой электропроводностью, механическими и магнитными свойствами. Для создания металлических нанотрубок и нановолокон по описанному выше методу необходимо изготовить металлическую бипленку, содержащую сжатые и растянутые слои, а также

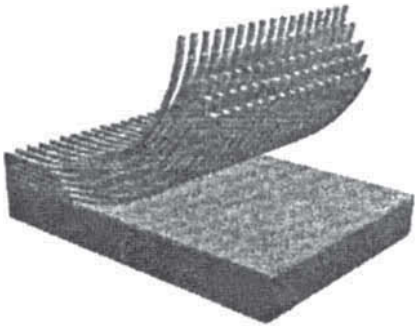


Рис. 2.12. Формирование массива нановолокон

предусмотреть возможность отсоединения ее от подложки с использованием жертвенного слоя.

Для создания нановолокон можно ориентироваться на дешевый стандартный способ — напыление металлических пленок на подложки большой площади. Известно, что тонкие металлические пленки могут быть созданы либо сжатыми, либо растянутыми, причем величину и знак внутренних напряжений можно задавать во время напыления. Большинство тугоплавких металлов, таких как золото, никель, хром, медь, вольфрам, железо при напылении в чистых условиях на холодную подложку образуют напряженные растянутые пленки. Присутствие примесей при напылении приводит к формированию сжатых пленок. Например, никелевые и титановые пленки, напыленные в вакуумной системе в присутствии кислорода или водорода, являются напряженно-сжатыми. Многообразие металлов с различными химическими свойствами позволяет обеспечить и процесс отсоединения бипленки от подложки, оптимально выбирая материал для жертвенного слоя (травитель жертвенного слоя не должен взаимодействовать с материалом бипленки). Следует заметить, что особых требований к материалу подложки не предъявляется. Полученные твердотельные нановолокна обладают супергибкостью, прочностью и упругостью. Невозможно разрушить эти волокна, изгибая их. Деформация $\Delta l/l$, возникающая в тонкой пленке при ее изгибе, равна d/R, где d — толщина, а R — радиус изгиба. Для того чтобы в результате изгиба пленки возникла деформация 10%, при которой может начаться разрушение, необходимо изогнуть пленку толщиной 1 нм до радиуса ~10 нм. Однако столь резкий изгиб затруднительно получить в обычных условиях.

2.2.3. Наногофрированные структуры

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии открывает новые возможности создания квантово-размерных структур, туннельно связанных структур. Рассмотрим процесс создания туннельно связанных периодических 3D-наноструктур, которые могут рассматриваться как молекулы из квантовых точек. В основе процесса лежит использование напряженных пленок, выращенных с помощью молекулярной эпитаксии, а также явление самоорганизации, происходящее при отсоединении от подложки сжатых пленок.

Упрощенно последовательность формирования выпуклой InAs-пленки, освобожденной от связи с InP-подложкой в локальной области длиной L, схематично иллюстрирует рис. 2.13. Исходная сжатая пленка при ее освобождении упруго релаксирует, увеличивая свою длину, и выпучивается с амплитудой, которая зависит от длины L и несоответствия постоянных решеток: $F = 1{,}3L(\Delta a/a)^{1/2}$, где $\Delta a/a = 5\%$ — амплитуда выпуклой области. Размеры слоя InAs превышают размеры подложки InP вследствие большего размера постоянной решетки. При создании гетероструктуры InAs/AlAs/InP формируется сжатый слой InAs. При селективном травлении такой сэндвич-структуры происходит выпучивание или гофрировка слоя InAs в результате упругой релаксации. При этом слой InAs частично освобождается от подложки.

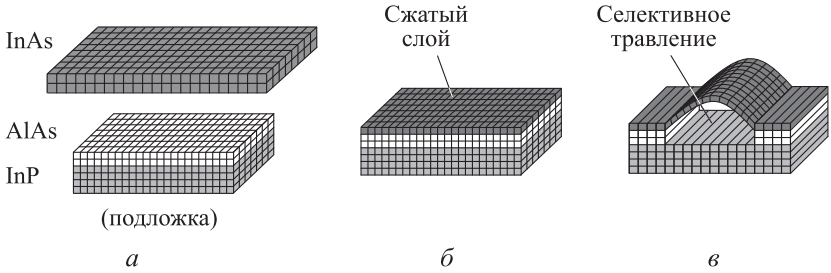


Рис. 2.13. Схема процесса самоорганизации наногофрированной структуры: *а* — слой InAs в свободном состоянии; *б* — формирование сжатого слоя InAs; *в* — процесс самоорганизации гофрировки сжатого слоя InAs

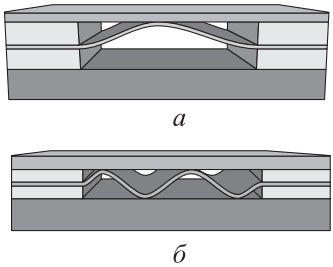


Рис. 2.14. Гофрированные InGaAs-структуры, выращенные между двумя слоями AlAs (светлые области), подложкой и верхним слоем GaAs: *а* — однократная гофрировка InGaAs-слоя; *б* — многократная гофрировка с заданием периода и амплитуды

Методом самоорганизации при эпитаксиальном росте с последующим травлением жертвенных слоев созданы периодически гофрированные наноструктуры на основе сверхтонких напряженных полупроводниковых пленок и гетеропленок (InAs, InGaAs/GaAs, SiGe/Si). Для достижения прецизионности вводятся ограничения на амплитуду гофрировок. Для этого на этапе молекулярной эпитаксии в структуру дополнительно вводятся расположенные выше и ниже на заданном расстоянии от напряженного слоя ненапряженные слои, которые и ограничивают период и амплитуду (рис. 2.14).

Поскольку молекулярная эпитаксия позволяет задавать толщину эпитаксиальных слоев, а следовательно, и расстояние между слоями с атомарной точностью, то получаемые описанным выше способом гофрировки будут иметь прецизионные амплитуду и период. Гофрированная пленка — это периодически расположенные локально изогнутые области. При изгибе внешние слои пленки растягиваются, внутренние сжимаются, что существенно изменяет ширину запрещенной зоны в данных областях. Оценить возникающую деформацию ε и изменение ширины запрещенной зоны ΔE можно, исходя из простых геометрических соображений. Деформация изогнутой пленки с радиусом изгиба R равна разности длин внешней и внутренней окружностей: $(2\pi R_1 - 2\pi R_2)\,/\,(2\pi R) = d/R = \varepsilon$. При этом в тонких пленках деформация может достигать 10%. Такая гигантская деформация существенно изменяет ширину запрещенной зоны в месте изгиба, создавая квантовую яму. Действительно, изменения ширины запрещенной зоны ΔE (в простейшем случае) связаны с деформацией ε и величиной деформационного потенциала D соотношением $\Delta E = \varepsilon D$. Оценка ΔE в ультратонких пленках дает величину

до ~1 эВ, т. е. имеющиеся в гофрированных структурах упругие деформации вызывают сдвиги краев зон и приводят к появлению системы потенциальных ям. Как показали расчеты, при периодах гофрировки ниже 100 нм электронные состояния локализованы в отдельных ямах. При уменьшении периода система может рассматриваться как система взаимодействующих квантовых точек. Энергетическое положение уровней изменяется при изменении толщины и периода гофрировки.

2.2.4. Технология создания квантовых точек

Квантовые точки представляют собой изолированные наноразмерные объекты, свойства которых существенно отличаются от свойств объемного материала такого же состава. Квантовые точки являются квазинуль-мерными структурами. По законам квантовой механики в квантовой точке должны проявляться эффекты квантования энергетических уровней, на которых могут находиться электроны. Это означает, что электрон внутри квантовой точки может иметь только одно значение энергии из набора вполне определенных значений. Внутри квантовой точки обычно находится несколько электронов, которые удерживаются там электромагнитными полями. Квантовая точка обладает дискретным энергетическим спектром. Квантовые точки подобны «искусственным атомам», хотя реальная квантовая точка при этом может состоять из сотен или даже нескольких тысяч атомов. С помощью квантовых точек возможно конструирование электронных зон кристаллов, инженерная подготовка их состояния.

Существует несколько технологических метода получения квантовых точек. Первый — коллоидный синтез, проводимый путем смешивания компонентов. Коллоидный синтез может быть реализован в нескольких вариантах: при высокой или комнатной температуре, в инертной атмосфере в среде органических растворителей или в водном растворе, с использованием молекулярных кластеров, облегчающих зародышеобразование, или металлоорганических предшественников, либо без них.

Высокотемпературный химический синтез позволяет получать однородные по размеру (от 1 до 5 нм) квантовые точки с высоким квантовым выходом флуоресценции. По технологии коллоидного синтеза получают нанокристаллы, покрытые слоем адсорбиро-

ванных поверхностно-активных молекул. Это — коллоидные квантовые точки типа ядро–оболочка с гидрофобной поверхностью. Благодаря гидрофобной органической оболочке коллоидные квантовые точки могут быть растворены в любых неполярных растворителях, а при соответствующей ее модификации — в воде и спиртах. Еще одно преимущество коллоидного синтеза — возможность получения квантовых точек в достаточных количествах.

Другой способ роста — метод газофазной эпитаксии. В этом методе на кристаллическую подложку в специальном реакторе осаждается требуемое вещество, получаемое из газовой фазы в результате химической реакции. В случае осаждения GaAs основную реакцию можно записать в виде:

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \rightarrow GaAs\downarrow + 3CH_4.$$

Осаждение GaAs проходит при 650 °C. Если на GaAs осаждать несколько монослоев InAs, то можно также получить поверхность, покрытую пирамидками — квантовыми точками. Таким способом получают квантовые точки InAs на GaAs, InAs на InP, InP на GaAs, Ge на Si, CdSe на Si, CdSe на ZnS и другие.

При создании упорядоченных наноструктур перспективным методом является формирование полупроводниковых островков, осуществляемое гетероэпитаксией. Метод заключается в осаждении материала, образующего островки на подложке, состоящей из другого материала с близкими структурой и значением параметров решетки. Гетероэпитаксия широко используется как при проведении исследований, так и в промышленном изготовлении многих полупроводниковых устройств, и превратилась, по существу, в хорошо развитую технологию. Она включает в себя доставку атомов или молекул к поверхности подложки, где они могут принимать участие в одном из трех процессов: а) адсорбции и диффузии по поверхности с образованием зародыша островка путем соединения с другими адатомами, б) присоединении к существующему островку, в) десорбции с испарением в окружающее пространство. Маленькие островки могут продолжать расти, мигрировать на другое место или испаряться. При некотором критическом размере они становятся устойчивыми и больше не испытывают существенного испарения. На этом на-

чальная стадия формирования островков, когда их число с добавлением новых порций материала увеличивается, заканчивается. За ней следует вторая стадия, в течение которой количество островков стабилизируется, а существующие островки растут в размере. Наконец, есть стадия, когда главными событиями являются объединения существующих островков друг с другом с образованием больших кластеров.

Различные стадии могут быть описаны аналитически в терминах скорости изменения:

$$dn_1/dt = (R_{\text{ads}} + R_{\text{det}} + 2R_1) - (R_{\text{evap}} + R_{\text{cap}} + 2R_1^{'}),$$

где R_{ads} — скорость адсорбции, R_{det} — скорость отделения атомов от кластеров бóльших, чем пары, R_1 — скорость разрыва пар адатомов. Отрицательные члены соответствуют скорости испарения R_{evap}, скорости захвата индивидуальных адатомов кластерами R_{cap} и скорости образования пар адатомов $R_1^{'}$. Коэффициент 2 перед R_1 и $R_1^{'}$ обусловлен участием двух атомов в каждом процессе. Аналогичные выражения могут быть написаны для скорости изменения числа пар dn_2/dt и т. д. Некоторые из членов для различных скоростей R_i зависят от количества вещества на поверхности, поэтому указанное уравнение применимо, главным образом, в течение стадии нуклеации.

На второй стадии (агрегации) процент изолированных адатомов становится незначительным, и рассмотрение в терминах свободной энергии может обеспечить некоторое понимание процесса формирования островка. Рассмотрим плотность свободной энергии Гиббса открытой поверхности $g_{\text{sur-vac}}$, плотность свободной энергии взаимодействия между поверхностью и слоями адатомов $g_{\text{sur-lay}}$ и плотность свободной энергии взаимодействия между этими слоями и вакуумом $g_{\text{lay-vac}}$. Они связаны с полной плотностью свободной энергии Гиббса системы соотношением

$$g = g_{\text{sur-vac}}(1 - \varepsilon) + (g_{\text{sur-lay}} + g_{\text{lay-vac}})\,\varepsilon,$$

где ε — доля закрытой поверхности. При формировании и росте островков относительные вклады этих членов постепенно изменяются, и процесс роста развивается таким образом, чтобы обеспечить минимизацию свободной энергии. Этот подход может

использоваться и для определения давления, которое возникает вследствие различия между свободной энергией открытой поверхности $g_{\text{sur-vac}}$ и слоев ($g_{\text{sur-lay}} + g_{\text{lay-vac}}$) и является движущей силой процесса, контролирующего потоки адатомов на поверхности $P_s = g_{\text{sur-vac}} - (g_{\text{sur-lay}} + g_{\text{lay-vac}})$. При выполнении условия $g_{\text{sur-vac}} >> (g_{\text{sur-lay}} + g_{\text{lay-vac}})$ добавление адатомов увеличивает ε и, следовательно, вызывает уменьшение свободной энергии. Таким образом, адсорбирующиеся адатомы имеют тенденцию оставаться непосредственно на открытой поверхности, что приводит к горизонтальному росту островков и возможному образованию монослоя. Рассеивающее давление P_s в этом случае положительно и вносит вклад в распространение адатомов по поверхности (режим роста Франка–Ван дер Мерва).

При выполнении противоположного условия $g_{\text{sur-vac}} < (g_{\text{sur-lay}} + g_{\text{lay-vac}})$ рост доли покрытия поверхности ε увеличивает свободную энергию, так что быть тонким и плоским для адсорбируемого слоя становится термодинамически невыгодным. Вновь добавляемые атомы поддерживают свободную энергию на низком уровне путем присоединения к вершинам существующих островков, что приводит к их вертикальному, а не горизонтальному росту (режим роста Фольмера–Вебера).

Гетероэпитаксия используется для выращивания островков и пленок, атомарная структура которых близка к структуре подложки. Доля f несоответствия между кристаллическими решетками островков и субстрата задается выражением

$$f = |a_f - a_s| / a_s,$$

где a_f — постоянная решетки островка или пленки, a_s — постоянная решетки подложки. Для маленьких несоответствий ($f < 2\%$) при росте пленки, состоящей из многих последовательных слоев друг на друге, возникающая деформация невелика. Если несоответствие превышает 3%, то уже первый слой заметно деформирован, а при добавлении следующих слоев деформация растет. В конечном счете, вне переходной области деформация спадает, и толстые пленки оказываются деформированными только в пограничной области вблизи подложки. Это несоответствие благоприятствует росту трехмерных островков, что отчасти компенсирует напряжения и способствует понижению свободной энергии

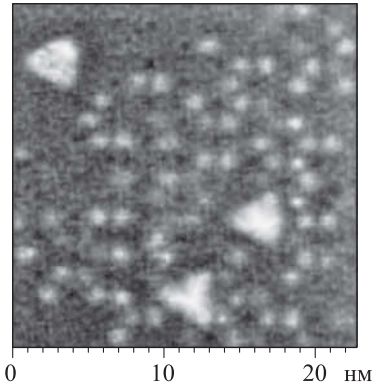


Рис. 2.15. Самоорганизованные гетероструктуры Ge на Si

(режим роста Странски–Крастанова). В этом режиме сначала образуется монослой, способствующий понижению внутренних напряжений, а затем на нем формируются трехмерные островки. Другая возможность — образование монослойных островков оптимального размера, обеспечивающих лучшую релаксацию напряжений, возникающих вследствие несоответствия решеток. Затем может последовать добавление к этим островкам следующих слоев. Типичный размер такого монослойного островка может быть 5 нм, что составляет 12 элементарных ячеек (рис. 2.15).

Самоорганизованный рост упорядоченных массивов квантовых точек происходит по механизму Странски–Крастанова. В соответствии с этим механизмом рост характерен для одинаковых по структуре, но решеточно-рассогласованных материалов. Он происходит при наличии смачивания подложки. Как для первого, так и для других монослоев, необходимо условие хорошей адгезии, и тогда реализуется двумерный рост. В связи с тем, что напряжение в слое неблагоприятно для двумерного роста, а адгезия трехмерных островков слабее, происходит спонтанный переход к трехмерному островковому росту. Поэтому слой квантовых точек обычно располагается на так называемом смачивающем двумерном слое. В отношении электронных свойств смачивающий слой представляет собой квантовую яму, а трехмерные островки — квантовые точки.

Движущей силой образования трехмерных островков служит объемная упругая релаксация, т. е. уменьшение упругой энергии

при формировании островков по сравнению с упругой энергией однородно напряженной эпитаксиальной пленки. Этот процесс энергетически выгоден, даже несмотря на то, что происходит увеличение площади поверхности, а островки остаются упругонапряженными. Согласно существующей теории, энергетически выгодной формой островков является пирамида.

На арсенид-галлиевую подложку наносится буферный слой толщиной $d_0 \approx 300$ нм, на который, в свою очередь, осаждается InAs номинальной толщиной d. Для выращивания слоя квантовых точек применяется так называемое субмонослойное осаждение InAs, которое заключается в том, что индий и мышьяк подаются циклически — примерно по 6 и 2 с соответственно. Температура составляет ~500 °C, а паузы — несколько секунд. Паузы необходимы для создания условий, оптимальных для поверхностной миграции атомов индия и формирования трехмерных островков (рис. 2.16).

В системе Ge–Si/Si(100), выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии, были получены самоорганизующиеся квантовые кольца. Внешний диаметр колец составлял ~300 нм, высота до 4 нм. Помимо колец на поверхности структуры содержатся квантовые точки. Характеристики квантовой точки можно менять в достаточно широких пределах, что позволяет получать структуры с нужными и весьма удивительными свойствами, аналогов которых не существует в природе. Структуры на квантовых точках используются в экономичных, миниатюрных лазерах с рабо-

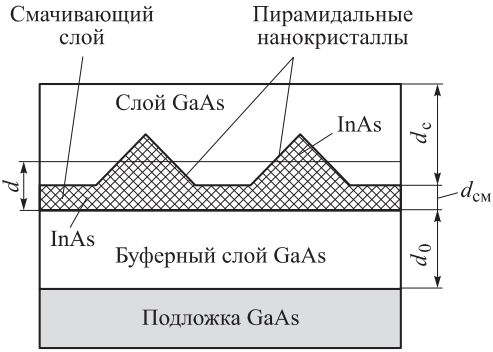


Рис. 2.16. Схема формирования гетероструктур InAs/GaAs: d — номинальная толщина InAs, $d_{см}$ — толщина смачивающего слоя InAs, d_0 — толщина буферного слоя GaAs, d_c — толщина покровного слоя

чими длинами волн от инфракрасного света до ультрафиолета. При этом частота, а следовательно, и цвет лазерного излучения будут зависеть только от размеров квантовых точек. Ожидается решение проблемы изготовления компактных лазеров, работающих на больших частотах. Это позволит улучшить многие существующие технологии, например, плотность записи на компакт-дисках. Получение простого и компактного источника коротких импульсов ультрафиолетового лазерного излучения дало бы биомедицине удобный и практичный инструмент, позволяющий проводить биомолекулярные исследования клетки, пригодный как для фотодинамической терапии, так и для ранней диагностики онкологических заболеваний. Живой организм не отторгает квантовые точки, если их ввести в клетки. Поэтому весьма перспективно использовать квантовые точки в качестве идентификационных маркеров биомолекул.

2.2.5. Нанопечатная литография

Нанопечатная литография (Nano Imprint Lithography — NIL) основывается на принципе механического модифицирования полимерной пленки при помощи стемпера (наношаблона) с последующей термомеханической обработкой (горячее тиснение) либо обработкой ультрафиолетом. Полученная пленка может быть использована как непосредственно конечная структура, так и для последующих шагов в качестве наношаблона, и во взрывной литографии как шаблон для формирования 3D-структур.

С 1990-х годов нанопечатная литография (НПЛ) возникла и развивалась как один из наиболее универсальных методов для формирования наноразмерных структур, размеры которых лежат в диапазоне от 10 нм до единиц микрометров. Нанопечатная литография — одна из технологий, на которые делают ставку разработчики микросхем. Для реализации НПЛ на подложке необходимы три основных компонента: штамп с соответствующими деталями; материал, на котором изготавливают отпечаток (в качестве него обычно используют полимерный резист); оборудование для печати с соответствующим контролем температуры, давления и относительного расположения штампа и подложки.

Технология НПЛ напоминает классическую технику горячего тиснения полимеров. Резист из термопластичного полимера

наносится на плоскую поверхность субстрата и нагревается выше его температуры стеклования (T_c). Жесткая печать с микро- или наноразмерным рельефным рисунком (трафарет) под давлением опускается на образец. После охлаждения полимера ниже T_c давление снимается. Полимерная пленка запечатлевает полную реплику штампа. Существует и другой технологический процесс «запечатления» (импринтинга), происходящий при комнатной температуре. При этом используются УФ-отверждающийся резист и прозрачный кварцевый трафарет. Вследствие того, что трафарет не может полностью вытеснить полимер, его тонкий остаточный слой всегда остается между печатью и субстратом. В тех приложениях, для которых наличие остаточного слоя нежелательно, он убирается реактивным ионным травлением (РИТ). Трафарет для НИЛ изготавливается с помощью другого литографического процесса. Трафаретом может быть штамп, изготовленный из металла, диэлектрика или полупроводника методом высокоточной литографии. Модификации химической структуры резиста не происходит при облучении, как в обычной литографии. Такой резист — это покрытие, достаточно мягкое для того, чтобы можно было нанести на него отпечаток более твердым штампом. Схема процесса изображена на рис. 2.17.

Трафарет с изображением наноструктуры вдавливается в тонкий слой резиста, покрывающего подложку (рис. 2.17, *а*), создавая контрастное изображение на слое. После того как трафарет убран (рис. 2.17, *б*), для удаления слоя резиста в сжатых областях (участки резиста малой толщины) используется анизотропное

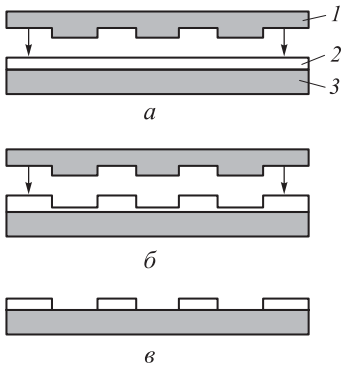


Рис. 2.17. Схема этапов процесса наноимпринтной литографии: *а* — вдавливание трафарета, *б* — его удаление, *в* — перенесенный рисунок; *1* — трафарет, *2* — резист; *3* — подложка

реактивное ионное травление (рис. 2.17, *в*). Таким образом осуществляется перенос изображения с пресс-формы на резист.

Метод нанопечатной литографии свободен от многих проблем, присущих стандартным методам литографии и связанных с диффузионным пределом, рассеянием излучения и химическими процессами. Этим методом можно недорого и с высоким выходом получать структуры размером менее 10 нм на больших площадях, что недоступно для всех существующих методов литографии. Так, например, была изготовлена периодическая структура в полиметилметакрилате в виде сетки отверстий диаметром 10 нм, периодом 40 нм и глубиной 60 нм. Нанопечатная литография представляет собой новый высокоэффективный подход к производству дешевой нанолитографической продукции с высокой скоростью, поскольку она не требует использования сложного облучающего оборудования. С этим методом, возможно, будет связано развитие не только технологии создания наноструктур и интегральных схем, но и целых научных направлений (биология, химия, медицина, материаловедение и др.).

2.2.6. Ионный синтез квантовых наноструктур

Под ионным синтезом будем понимать ионно-стимулированное формирование наноразмерных упорядоченных структур. Кремний — весьма перспективный материал в наноэлектронике по той причине, что более половины элементов периодической таблицы Менделеева способны образовывать силициды. Это прежде всего тугоплавкие металлы IV, V, VI групп, группы железа и платиновых металлов группы VIII. Один из лучших материалов среди силицидов — $CoSi_2$, так как постоянные решеток Si и $CoSi_2$ практически совпадают. С технологической точки зрения, этот материал удобен потому, что возможно выращивание эпитаксиальных слоев $CoSi_2$ на кремнии, возможна двойная гетероэпитаксия кремния на $CoSi_2$–Si, а получающиеся структуры просты в обработке и термодинамически стабильны.

Метод ионного синтеза позволяет синтезировать поверхностные или скрытые одиночные или многослойные структуры диэлектрических, проводящих или полупроводниковых соединений с резкими границами. На рис. 2.18, *а* в пластину кристаллического кремния *p*-типа имплантировали ионы $^{74}Ge^{+}$ с дозой

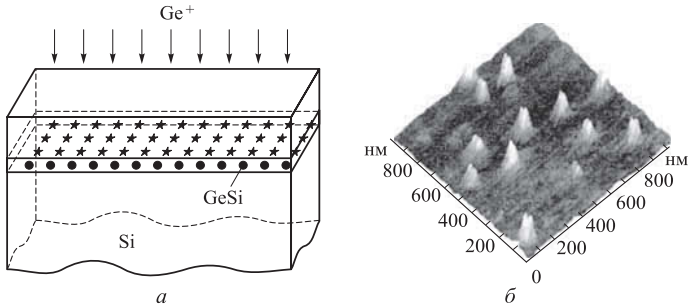


Рис. 2.18. Схема ионного синтеза Ge в Si (*а*) и изображение областей, обогащенных германием (*б*)

~10^{17} см$^{-2}$ и энергией 50 кэВ. В результате воздействия в тонком слое удалось получить области с повышенной концентрацией атомов Ge (рис. 2.18, *б*). Протяженность областей германия составляла несколько нанометров, а высота островков не превышала 10 нм. По существу эти структуры оказались квантовыми точками. Таким образом, в структурах типа SiGe можно формировать нанокластеры со свойствами квантовых точек.

Метод ионной модификации материалов позволяет формировать наноразмерные элементы и структуры типа квантовых точек и квантовых проволок. Исследования показали, что радиационные процессы служат эффективным технологическим инструментом для самоорганизации наноструктур. Методом ионного синтеза формируются слои карбида кремния на кремнии. С помощью этого же метода при внедрении C^+ в кремниевую подложку и последующей термической обработки удается сформировать эпитаксиальные слои стехиометрического монокристаллического карбида кремния с кубической кристаллической структурой.

Итак, метод ионного синтеза обладает следующими достоинствами:

— можно получать поверхностные или скрытые слои проводящих, полупроводниковых либо диэлектрических соединений с варьируемой толщиной и разным числом слоев;
— слои имеют совершенную структуру и резкие границы;
— возможен выбор требующей модификации фазы при синтезе систем с набором фаз.

Контрольные вопросы к разделу 2.2

1. Расскажите о технологии формирования нанотрубок.
2. Какими возможностями обладает технология селективного травления?
3. Что такое квантовая точка?
4. Что вы знаете о технологических процессах получения квантовых точек?
5. Расскажите о технологии нанопечатной литографии.
6. Охарактеризуйте возможности пучковых методов литографии.
7. Расскажите о методе ионного синтеза.

Литература к разделу 2.2

1. Нанотехнологиии в полупроводниковой электронике / Отв. ред. *А. Л. Асеев*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина*. — М.: Техносфера, 2005.
3. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. *Л. Ченга* и *К. Плога*. — М.: Мир, 1989.
4. *Демиховский В. Я.* Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? // Соровский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 81–86.
5. http://www.nanonewsnet.ru.

2.3. Методы зондовой нанотехнологии

2.3.1. Физические основы зондовой нанотехнологии

Зондовая нанотехнология представляет собой совокупность методов и способов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы материала на уровне отдельных атомов и молекул и элементов нанометровых размеров с помощью острийного зонда и с одновременной визуализацией и контролем процесса. Вообще слово «технология» произошло от греческих слов téhnê (искусство, мастерство, умение) и lógos (слово, учение). В такой трактовке зондовая нанотехнология — вершина человеческой мудрости и искусства создания приборов и устройств из отдельных атомов и молекул. В основе зондовой нанотехнологии лежат

уникальные приборы с зондом — сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) и атомно-силовой микроскоп (АСМ).

В сканирующем туннельном микроскопе зонд представляет собой металлический игольчатый электрод с очень тонким острием, закрепленный на трехкоординатном сканере. Зонд-острие, находящееся под электрическим потенциалом, располагается перпендикулярно поверхности на таком расстоянии от нее, при котором возникает туннельный ток. Туннельный ток зависит от величины зазора между острием и поверхностью, а также от величины электрического потенциала. Если с помощью цепи обратной связи при сканировании поверхности поддерживать постоянным туннельный ток, то можно получить информацию о рельефе исследуемой поверхности. Если же в процессе сканирования с помощью петли обратной связи поддерживать постоянным зазор между острием и поверхностью, то по величине туннельного тока можно получить информацию о поверхности на уровне атомного разрешения. Сущность зондовой технологии на базе туннельного микроскопа заключается как в визуализации поверхности и объектов на ней, так и в формировании, модификации этой поверхности в нанометровой области.

В атомно-силовых микроскопах зонд-острие крепится на свободном конце гибкой консоли — кантилевера.

Между атомами вещества сближающихся тел действуют силы межмолекулярного взаимодействия. На рис. 2.19 показана зависимость силы Ван-дер-Вальса от расстояния. Эта сила обращается в нуль при $R = d_0$, где d_0 — расстояние между центрами взаимодействующих молекул. На больших расстояниях $R \geq d_0$ про-

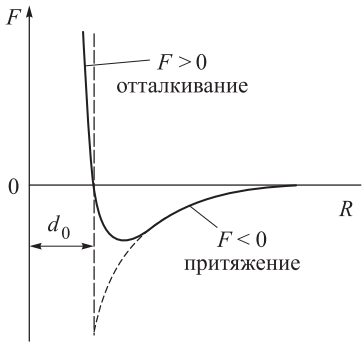


Рис. 2.19. Зависимость межмолекулярных сил взаимодействия F от расстояния R

исходит притяжение между телами с силой, пропорциональной R^{-7}, на малых расстояниях $R < d_0$ наблюдается отталкивание с силой, пропорциональной R^{-13}. Ван-дер-ваальсовские силы притяжения или отталкивания деформируют кантилевер при его взаимодействии с поверхностью. По регистрируемой величине и направлению деформации кантилевера можно судить о рельефе поверхности. Методы локального зондового воздействия на поверхность можно использовать для проведения нанолитографических процессов. Существуют и другие методы воздействия на поверхность с целью формирования наноприборов и наноустройств.

Процессы нанотехнологии на основе зондовых методов базируются на ряде физико-химических явлений и эффектов.

Эффект полевой эмиссии. В основе работы туннельного микроскопа лежит явление автоэлектронной (полевой) эмиссии — испускание электронов проводящими телами под действием внешнего электрического поля высокой напряженности. На рис. 2.20 представлена энергетическая диаграмма автоэлектронной эмиссии. На границе металл—вакуум существует потенциальный барьер величиной $q\varphi$, где q — заряд электрона, φ — потенциал, отсчитанный от уровня Ферми E_F. В отсутствие электрического поля распределение потенциала представлено в виде кривой E_1. Потенциальный барьер имеет бесконечную ширину. При приложении к энергетическому барьеру потенциала создается поле высокой напряженности E_3 ($\approx 10^8$ В/см), которое снижает высоту потенциального барьера E_2 и уменьшает его протя-

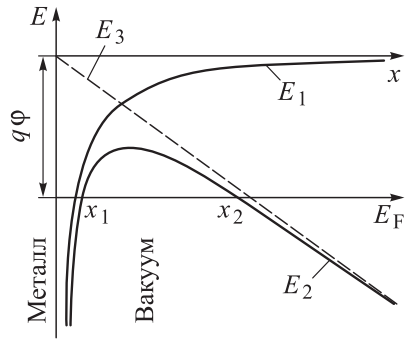


Рис. 2.20. Энергетическая диаграмма автоэлектронной эмиссии

женность до величины $x_2 - x_1$. Электроны в виде дебройлевской волны туннельно просачиваются сквозь сниженный и суженный барьер, создавая ток автоэлектронной эмиссии. Плотность тока автоэлектронной эмиссии электронов, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака, дается выражением

$$J = C_1 E^2 \exp(-C_2/E),$$

где $C_1 = q^3/(8\pi h\varphi) = 1{,}55 \cdot 10^{-6}/\varphi$, $C_2 = [8\pi(2m)^{1/2}/(3hq)]\varphi^{3/2}\,\theta(y) = -6{,}836 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}\,\theta$, m — масса, q — заряд электрона, θ — табулированная функция, φ — работа выхода электрона. Оценки показывают, что при радиусе закругления острия зонда ~10–20 нм и приложенном к зазору величиной 0,5 нм напряжении 5 В плотности тока достигают значений ~10^9 А/см^2, что сравнимо с внутримолекулярными и атомными значениями сил.

Пондеромоторные силы. Под пондеромоторными силами будем подразумевать механические силы, возникающие в проводниках с током. В рассматриваемом случае проводниками с током являются зонд и область растекания тока в подложке. На поверхность под зондом действует пондеромоторная сила — отрицательное давление, нормальное к поверхности. Создаваемое механическое напряжение оценивается величиной $\sigma = \varepsilon\varepsilon_0 E^2/2$, где ε — диэлектрическая проницаемость среды между зондом и подложкой, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, E — напряженность электрического поля. Пондеромоторные силы вызывают пластическую деформацию вещества и его разрушение. В полупроводниковых образцах возможна локальная глубинная деформация. Электронный пучок большой плотности производит механическое давление на приповерхностный слой. Это давление (в Па) можно оценить из следующего соотношения: $F_q = jmv/q = 1{,}06 \cdot 10^3 P_q/W^{1/2}$, где m, v и q — масса, скорость и заряд электрона, P_q — удельная мощность пучка (Вт/см^2), W — энергия в пучке (кэВ).

Поляризационные эффекты и модификация среды в зазоре. В области между зондом и подложкой возникает поляризация молекул среды и происходит их перестройка. Если между острием зонда и поверхностью поместить жидкий диэлектрик, то быстро образуются проводящие мостики. Величину электрического

поля E_m, при котором образуются проводящие мостики, можно вычислить из следующей формулы:

$$E_m = \frac{1}{\alpha}[(\mu^2 + 2\alpha kT)^{1/2} - \mu],$$

где α — поляризуемость молекулы, μ — дипольный момент молекулы, k — постоянная Больцмана, T — температура. Таким образом, при $E > E_m$ поляризованные молекулы в пространстве между зондом и поверхностью будут связаны механизмом диполь-дипольного взаимодействия и ориентированы по направлению поля. Образование таких мостиков из адсорбированных молекул возможно в атмосферных условиях; их длина может достигать 100 нм. Сформированные проводящие мостики обладают нелинейными электрическими характеристиками и нестандартными резистивными свойствами. При $E < E_m$ тепловое движение молекул эти мостики разрушает.

Полевое испарение. При высоких значениях напряженности электрического поля наблюдается явление испарения ионов электрическим полем. Полевое испарение тесно связано с массопереносом в виде потока положительных ионов. Величина напряженности поля в процессе полевого испарения положительно заряженных ионов определяется выражением

$$E_p^+ = \min\left\{(Bq)^{-3}\left[\zeta + \sum_{k=1}^{\beta} I_k - \beta\varphi\right]^2\right\},$$

где β — кратность ионизации испаряемого атома, I_k — потенциал, k — кратность ионизации атома, ζ — энергия испарения атома, φ — работа выхода электрона. Ясно, что энергетически более выгодно испарение многократно ионизированных, чем однократно ионизированных атомов. Для отрицательно заряженных ионов значение напряженности электрического поля определяется выражением:

$$E_p^- = \min\left\{(Bq)^{-3}\left[\zeta + \sum_{k=1}^{\beta} A_k - \beta\varphi\right]^2\right\},$$

где A_k — сродство к электрону в k-кратном зарядовом состоянии.

Процесс стационарного полевого испарения может происходить при выполнении условия для напряженности электрического поля $E_{исп} > E_p$. В противном случае между зондом и подложкой будут возникать молекулярные мостики.

Локальные потоки тепла. Плотность туннельного тока может достигать значений 10^8 А/см^2. Такие сверхплотные значения тока вызывают на подложке локальный разогрев, который может привести к локальным структурным изменениям вещества.

2.3.2. Контактное формирование нанорельефа

Контактное формирование нанорельфа представляет собой технологический процесс получения заданного микрорельефа поверхности, основанный на воздействии зонда (СТМ или АСМ) на поверхность подложки при их механическом взаимодействии. В этом случае зонд может быть использован в качестве микромеханического инструмента для обработки подложек. Существуют различные методики контактного формирования нанорельефа. Для выравнивания поверхности подложки разработана методика использования адсорбции газа, находящегося на поверхностях зонда и подложки. Условие сохранения формы зонда можно записать в виде:

$$\tau_з \geq k\tau_п,$$

где $\tau_з$ — напряжение пластической деформации зонда (для вольфрама $\tau_з \approx 8{,}9 \cdot 10^9$ Н/см^2), $\tau_п$ — напряжение пластической деформации подложки (для подложки из олова $\tau_п \approx 1{,}1 \cdot 10^9$ Н/см^2), k — коэффициент запаса динамической прочности зонда. Если вертикально расположенный сканер работает в колебательном режиме с частотой f (10^2 Гц) и амплитудой колебаний d (10^{-7} см^2), то максимальная сила воздействия на подложку F определяется выражением:

$$F = 4\pi^2 Mdf^2,$$

где M — масса сканера с зондом (5 г). Условие деформации подложки и сохранения зонда при $k = 4$ записывается в виде:

$$\tau_з \geq 4\pi^2 Mdf^2/R \geq \tau_п,$$

где R — усредненный радиус касания зонда с подложкой.

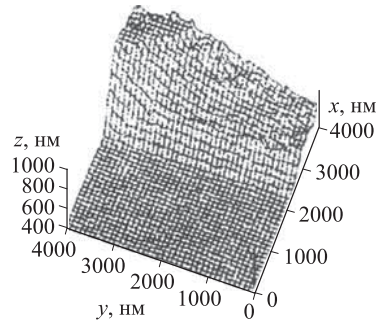


Рис. 2.21. Участок поверхности, выравненный методом контактного «выглаживания»

При пластической деформации подложки в процессе касания зонда происходит выдавливание адсорбата из области соприкосновения. Время выдавливания адсорбата оценивается как ~0,5 мс. Этого достаточно, чтобы предотвратить непосредственное касание зонда с подложкой. Время выдавливания адсорбата увеличивается при наличии пленок оксидов на поверхности электродов. На рис. 2.21 представлены результаты выравнивания поверхности подложки из золота для проведения последующих технологических операций. Гладкие подложки удается получить путем сканирования при вертикальной модуляции зонда на частоте ~1 кГц. В технике контактного формирования нанорельефа поверхности подложек предпочтительно использовать зонды с алмазными остриями. Для этого кристаллы алмаза легируют соответствующими примесями для получения достаточной их проводимости.

2.3.3. Бесконтактное формирование нанорельефа

Бесконтактное формирование нанорельфа представляет собой технологический процесс создания на поверхности металлических подложек заданных наноструктур. К таким наноструктурам могут быть отнесены, например, отдельные бугорки на поверхности. В определенной системе наличие такого бугорка означает один бит информации, а его отсутствие — соответственно ноль.

Локальная деформация подложки может быть осуществлена различными путями. Один из них — воздействие зонда СТМ путем создания механического напряжения σ за счет электростатического поля E:

$$\sigma = (1/2)\varepsilon\varepsilon_0 E^2,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды между зондом и подложкой, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. (Существует понятие электростатического поля порога пластической деформации $E_0 = 2{,}1 \cdot 10^3 \tau^{1/2}$ В/см, где τ — механическое напряжение, при котором начинается пластическая деформация.)

Другой способ заключается в локальном тепловыделении при прохождении больших плотностей тока через поверхность подложки. Возможны методы «холодной» деформации подложек, основанные на поверхностной диффузии атомов подложки в неоднородных электрических полях. В методе бесконтактного формирования нанорельефа целесообразно использовать переменное гармоническое электрическое поле на частотах, лежащих в мегагерцовом диапазоне, в котором исключается возникновение перемычек между зондом и подложкой.

2.3.4. Локальная глубинная модификация поверхности

Локальная глубинная модификация поверхности представляет собой технологический процесс создания элементов наноэлектроники в полупроводнике под поверхностью оксидного слоя путем локального изменения физико-химических свойств материала. Локальная глубинная модификация проводится с помощью проводящего зонда по следующей технологической схеме (рис. 2.22). К поверхности полупроводниковой подложки *2*, защищенной оксидным слоем *1*, подводится зонд *3*. К зонду с радиусом закругления *R* приложено напряжение *U*. Электрическое поле проникает в подложку на глубину *L,* составляющую десятки и сотни нанометров. Под поверхностью на глубине z_0 формируется область пластической модификации радиусом *r*, который определяется приложенным электрическим напряжением.

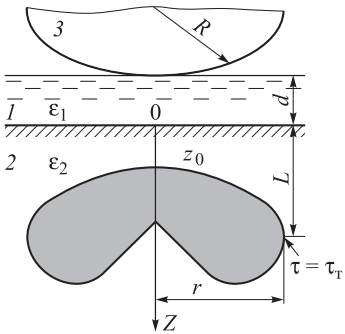


Рис. 2.22. Схема локальной глубинной модификации полупроводника

Максимальная глубина залегания области модификации происходит при пороговом напряжении $U_{пор}$:

$$U_{пор} = 2\tau_1\varepsilon_1/(\varepsilon_2 q n_0),$$

где τ_1 — предел пластичности, ε_1 и ε_2 — диэлектрическая проницаемость, соответственно, пленки и полупроводника, q — заряд электрона, n_0 — концентрация равномерно распределенных ионизированных примесей. При таком пороговом напряжении наибольшая глубина залегания области модификации определяется выражением:

$$z_{0\max} = \sqrt{\varepsilon_2 U_{пор}/(2\pi q n_0)}.$$

Оценки показывают, что при $n_0 = 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ и пороговом напряжении 144 В максимальная глубина залегания области локальной модификации составляет $z_{0\max}$ = 195 нм. Процесс локальной модификации полупроводников должен проходить так, чтобы исключить эмиссию электронов с зонда. В противном случае возможен локальный разогрев поверхности, а также инжекция электронов в область пространственного заряда. Таким образом, неправильная полярность приложенного напряжения может существенно уменьшить глубину модификации.

2.3.5. Межэлектродный массоперенос

Межэлектродный массоперенос с нанометровым разрешением представляет собой технологический процесс создания наноразмерных элементов путем осаждения эмиттированных с острия ионов. В основе процесса межэлектродного массопереноса лежит явление полевого испарения проводящих материалов под воздействием сильных электрических полей. В сильных электрических полях формируется поток эмиттированных положительных ионов с плотностью тока

$$j = \frac{qn^{2/3}}{2a}\left(\frac{2kT}{\pi M}\right)^{1/2},$$

где n — плотность атомов распыляемого вещества, M — масса атомов, a — амплитуда колебаний атомов на поверхности.

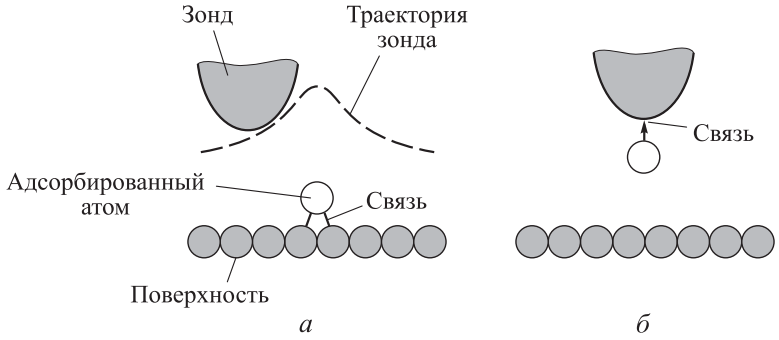


Рис. 2.23. Схема траектории зонда над адсорбированным атомом (*а*) и режим манипуляции с адсорбированным атомом (*б*)

Как показывают оценки, характерное значение j составляет $\sim 10^5$ А/см^2, что соответствует потоку 10^{10} частиц с квадратного нанометра. Поток атомов с зонда имеет тенденцию к расширению, и поэтому для контроля процесса массопереноса им необходимо управлять. Для целенаправленного массопереноса с помощью туннельного микроскопа необходимо сформировать острие зонда и поддерживать его форму, контролируя нагрев острия проходящим током.

С помощью зонда можно осуществить массоперенос отдельных атомов. С этой целью из газовой фазы на подложке адсорбируются необходимые атомы (рис. 2.23). В процессе сканирования в режиме постоянного туннельного тока зонд подводится к адсорбированному атому. Траектория зонда искажается, и в этом случае легко получить информацию об измененной адсорбированным атомом топологии поверхности (рис. 2.23, *а*). Если острие приблизить к адсорбированному атому, то атом за счет ван-дер-ваальсовых сил может захватить атом (рис. 2.23, *б*). Захваченный таким образом адсорбированный атом можно оставить в любой точке поверхности. Для этого необходимо поменять приложенное к острию напряжение. Таким способом можно перегруппировать атомы, поатомно строить на поверхности различные наноструктуры по намеченной программе.

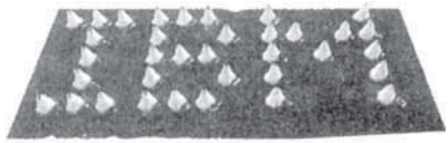


Рис. 2.24. Название фирмы «IBM», выполненное отдельными атомами (*Eigler D. M.*, *Schweizer E. K.* // Nature, 1990. V. 344. P. 524)

На рис. 2.24 приведен классический пример самых маленьких в мире букв, состоящих из 35 атомов ксенона, которые размещены на поверхности кристалла никеля. Каждый атом был посажен на свое место с помощью острия, на котором менялся потенциал. Время написания такой рекламной вывески составило ~1 ч.

На рис. 2.25 изображена наноструктура из атомов железа на поверхности меди, называемая «квантовым загоном». Волновая структура внутри загона представляет собой поверхностное распределение электронной плотности в квантовой яме. В этом случае электроны представляются в виде стоячих волн. Из визуального распределения электронной плотности видно, что поверхностное распределение соответствует трем квантовым состояниям для двумерной круглой потенциальной ямы. Адсорбированные атомы практически не связаны друг с другом.

Эти примеры свидетельствуют о возможности поатомного конструирования сложных нанообъектов.

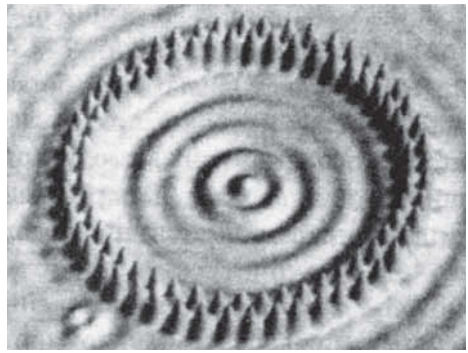


Рис. 2.25. «Квантовый загон», состоящий из атомов железа на поверхности меди

2.3.6. Электрохимический массоперенос

Электрохимический массоперенос представляет собой технологический процесс электроосаждения атомных слоев металла на подложку с помощью туннельного микроскопа. Он осуществляется с помощью электрохимического сканирующего туннельного микроскопа. Его отличительной особенностью является то, что зонд и подложка погружены в электролит. С помощью петли обратной связи зонд удерживается на расстоянии до 1 мкм за счет сохранения постоянства тока Фарадея в электролите. Масса осажденного металла определяется из первого закона Фарадея:

$$M = \eta Itm / (\chi q),$$

где η — токовая эффективность массопереноса, I — ток в цепи, t — время процесса, m — масса ионов, χ — кратность ионизации иона, q — заряд электрона. Методом электрохимического массопереноса проводят осаждение пленок серебра на проводящие подложки из пленок полимерных ионных проводников, а также формирование элементов металлического рисунка на внешней поверхности полимера.

2.3.7. Массоперенос из газовой фазы

Массоперенос из газовой фазы представляет собой технологический процесс формирования пленок из газовой фазы металлоорганических соединений с помощью сканирующего туннельного микроскопа. В основе этой технологии лежат процессы разложения газообразных металлсодержащих соединений в зазоре между зондом и подложкой и последующее локальное формирование металлических пленок. Разложение происходит в процессе неупругого рассеяния электронов, эмиттированных острием. Возможен также процесс осаждения металлических пленок, связанный с образованием микроплазмы между зондом сканирующего электронного микроскопа и подложкой. Технологией массопереноса из газовой фазы были осаждены пленки кадмия из газа диметила кадмия, вольфрама из гексакарбонила вольфрама, золота из диметилтрифторацетилацетоната золота и др. Давление газа лежало в пределах 60–250 Па, напряжение отрицательной полярности на зонде составляло 30–40 В, эмиссионный ток находился

в пределах 5 нА. Создавались локальные участки металлизации с характерным размером 10 нм.

Существует также процесс, в котором потоком электронов инициируется травление материала предварительно осажденной тонкой пленки в среде активного, как правило, галогеносодержащего газа. Локальная обработка здесь уже идет по материалу, полученному отдельно в заданных условиях, а значит, и с желаемыми свойствами. Первые результаты для СТМ были получены при травлении кремния в парах WF_4 при давлениях от $1{,}33 \cdot 10^2$ до $3{,}99 \cdot 10^3$ Па. Игла СТМ при этом находилась под напряжением –15 ÷ –20 В, размер протравленных элементов составлял ~20 нм. Заметим, что металлоорганика и металлгалогены — весьма токсичны и поэтому требуют специальных мер защиты.

2.3.8. Локальное анодное окисление

Локальное анодное окисление представляет собой технологический процесс трансформации проводящих подложек путем их окисления в диэлектрические структуры с одновременной визуализацией и контролем формирующихся структур. В обычных атмосферных условиях поверхности, как правило, покрыты пленкой из нескольких монослоев адсорбата, основу которой составляет вода. В процессе стимулирования током зонда атомного силового микроскопа под зондом образуется мениск (рис. 2.26). Под острием формируется наноячейка, и в ней происходит окисление поверхности подложки. Процесс анодного окисления происходит в результате протекания следующих цепных реакций:

на аноде:

$$\mathrm{Me} + n\mathrm{H_2O} = \mathrm{MeO}_x + 2n\mathrm{H}^+ + 2n\mathrm{e}^-, \qquad (а)$$

$$2\mathrm{H_2O} = \mathrm{O_2}\uparrow + 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^-, \qquad (б)$$

на катоде:

$$2n\mathrm{H_2O} + 2n\mathrm{e}^- = n\mathrm{H_2}\uparrow + 2n\mathrm{OH}^-; \qquad (в)$$

в зазоре устанавливается равновесие

$$\mathrm{H_2O} = \mathrm{H}^+ + \mathrm{OH}^-. \qquad (г)$$

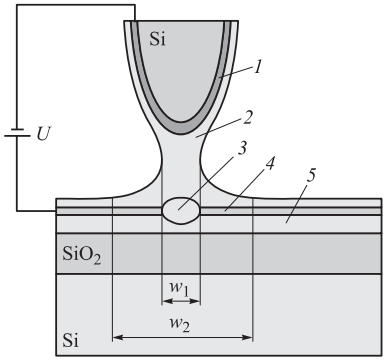


Рис. 2.26. Схема процесса локального анодного окисления титана: *1* — проводящее покрытие кантилевера; *2* — слой адсорбата; *3* — анодный оксид; *4* — собственный оксид титана; *5* — титановая окисляемая пленка

На процесс зондового окисления существенное влияние оказывает адсорбционно-десорбционный баланс в наноячейке. Реакции (а)–(г) свидетельствуют о значительном потреблении воды в ходе анодного окисления.

Толщина образующегося оксида зависит от приложенного потенциала и длительности процесса и может быть определена из уравнения

$$h_{\text{ox}}(t) = \frac{\Delta U - \Delta\varphi}{E}\left[1 - \exp\left(-\frac{E\chi}{R_{\text{c}}S}t\right)\right],$$

где ΔU — прикладываемая к наноячейке разность потенциалов, $\Delta\varphi$ — скачки потенциала в электрохимической цепи, E — напряженность электрического поля, χ — электрохимический эквивалент окисления пленки, R_{c} — сопротивление цепи, S — площадь окисленной поверхности, t — время.

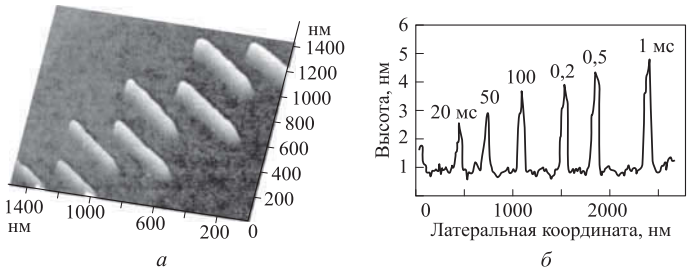


Рис. 2.27. Трехмерное АСМ-изображение оксидных линий на поверхности титановой пленки (*а*) и распределение высоты рельефа поверхности в направлении, перпендикулярном линиям (*б*)

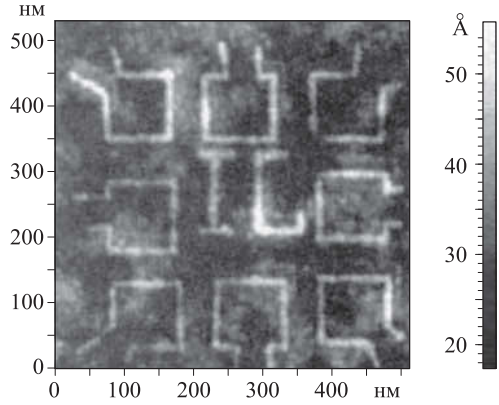


Рис. 2.28. Векторная зондовая литография на танталовой пленке

Пример формирования окисленных участков на поверхности пленки титана приведен на рис. 2.27. Окисление проводилось зондом атомно-силового микроскопа при разности потенциалов 10 В и длительности процесса от 10 до 1000 мс. Окисленные участки титановой пленки удалось визуализировать вследствие их разбухания. Разбухание пленки связано с окислительным процессом и переходом кристаллической структуры титановой пленки в аморфное состояние. В зависимости от времени процесса окисления высота окисленной пленки меняется (рис. 2.27, *б*).

С помощью программного обеспечения можно создавать векторные рисунки с одновременным формированием наноструктур. На рис. 2.28 приведен пример векторной литографии. Ширина оксидной пленки составляет 8–10 нм. С помощью такой технологии можно создавать тонкие туннельно-прозрачные барьеры, одноэлектронные приборы и другие структуры.

2.3.9. Литография с помощью сканирующего туннельного микроскопа

СТМ-литография предъявляет особые требования к качеству пленки резиста с точки зрения ее однородности и постоянства толщины. Традиционные полимеры вследствие большой степени полимеризации (до 10^4) при создании особо тонких пленок требуют специальных методов их нанесения, чтобы полимерные молекулы располагались вдоль поверхности. Высокая степень поли-

меризации служит препятствием соблюдения постоянства толщины пленки. В этом отношении для литографии с помощью СТМ хорошо бы подошли ленгмюровские пленки, если среди них обнаружатся негативные и позитивные резисты. Ленгмюровские пленки представляют собой упорядоченную структуру из сильно асимметричных линейных молекул, которые выстраиваются параллельно друг другу и вертикально по отношению к поверхности. Нанесение нескольких мономолекулярных слоев позволяет добиться очень высокого качества получаемой пленки.

Следует отметить, что возможность использования СТМ для литографии по диэлектрической пленке резиста не является очевидной. Энергии туннелирующих электронов может оказаться недостаточно для разрушения (или сшивания) молекул резиста. Поэтому вначале предлагалось использовать СТМ в автоэлектронном режиме. В связи с этим интересно сравнить разрешающие способности традиционной электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ) и литографии с использованием СТМ. Разрешающая способность ЭЛЛ ограничена несколькими факторами, связанными с конструктивными особенностями оборудования и физикой процесса экспонирования. Основные ограничения — эффекты пространственного заряда и аберрация линз, а также рассеяние электронов в резисте и подложке. Литография с СТМ лишена всех этих проблем.

Прежде всего СТМ лишен каких бы то ни было элементов электронной оптики и, следовательно, всех присущих ей недостатков. В то же время эффекты пространственного заряда в СТМ должны быть более выражены. Действительно, электронная плотность n вблизи острия СТМ или в области кроссовера электронно-лучевого ускорителя (ЭЛУ) определяется из выражения $n = J/(ev)$, где J — плотность тока, v — скорость электронов, e — заряд электрона. Как уже отмечалось, по плотности тока СТМ значительно превосходит существующие ЭЛУ, а скорость электронов в СТМ на один-два порядка меньше. В результате электронная плотность вблизи острия СТМ превышает соответствующее значение для ЭЛУ более, чем в 10^4 раз. Соответственно увеличивается расходимость электронного пучка вследствие взаимодействия электронов друг с другом. Влияние пространственного заряда

туннелирующих электронов нельзя считать слабым, а расходимость электронного пучка достигает 45°, и тем не менее малая величина туннельного зазора позволяет добиться хороших результатов при экспонировании резиста.

Несколько сложнее ситуация с рассеянием электронов в мишени. Известно, что у современных ЭЛУ, имеющих ускоряющее напряжение 10–30 кВ, пробег электронов в мишени составляет 2–4 мкм и сравним с размерами формируемых элементов. Обратнорассеянные электроны экспонируют близлежащие области резиста, что приводит в ряде случаев к смыканию соседних элементов топологии. Для устранения этого эффекта предлагается, в частности, существенно повысить ускоряющее напряжение ЭЛУ. При этом увеличение длины пробега электронов в мишени приведет к выравниванию фона обратнорассеянных электронов, который затем может быть отсечен подбором режимов проявления резиста. Такой метод в настоящее время считается одним из наиболее перспективных.

Относительно рассеяния электронов в мишени при использовании СТМ: при напряжении всего в несколько десятков вольт эта проблема решается таким образом, что уже основную роль в эффекте близости играют не рассеянные в мишени электроны, а отраженные от поверхности. При этом характерный радиус эффекта (в зависимости от параметров прибора) уменьшается до 100–300 нм. Тем не менее, литография под действием электронного пучка может быть осуществлена в наноразмерах с использованием сканирующего туннельного микроскопа. Для этих целей применялась обычная методика облучения электронами резиста, порог срабатывания которого соответствовал $U = 8$ эВ, т. е. СТМ работал в режиме автоэлектронного микроскопа. Минимальные размеры формируемых структур составляли ~20 нм.

Модификация химического состава поверхности может быть осуществлена путем разложения вещества на поверхности и активации процессов сегрегации отдельных компонентов химического соединения. Однако для записи информации в целях ее хранения этот способ слишком громоздок и требует много времени (порядка секунд). Следует отметить одно препятствие в создании металлического рисунка на поверхности подложки. Дело в том,

что изображение с характерными размерами около 10 нм деградирует за счет диффузии металла вдоль поверхности за несколько часов. Этот факт, общий для всех рассматриваемых технологических процессов, требует дополнительных исследований.

2.3.10. Совместное использование лазера и СТМ в нанолитографии

При всех своих преимуществах СТМ как литографический прибор имеет некоторые недостатки. Чтобы сообщить туннелирующим электронам энергию, достаточную для модификации молекул резиста, необходимо прикладывать высокое ускоряющее напряжение и поддерживать ток выше некоторого критического значения. Типичное значение энергии деструкции молекул резиста типа PMMA составляет ~25 эВ. Чтобы достичь таких энергий, приходится, увеличивая напряжение, смещаться из области туннелирования в область автоэмиссии, что затрудняет работу в воздушной среде. В то же время большое значение тока может привести к нежелательным эффектам, например, разогреву резиста и острия иглы, накоплению заряда в резисте. Избавиться от этого недостатка можно путем совместного использования лазера и СТМ. При совместном использовании прецизионного, но маломощного СТМ и мощного лазера с широким пучком на лазер возлагается функция возбуждения молекул резиста, которые затем могут быть легко разрушены под действием туннельного тока.

При облучении резиста светом видимой части спектра или мягким ультрафиолетовым светом энергии фотонов, которая в этом случае составляет 2–20 эВ, недостаточно для фотодеструкции или фотоионизации полимерных молекул. Постоянно приложенное напряжение к игле СТМ сообщает электронам недостающую энергию, что вызывает деструкцию молекул резиста. Выбирая соответствующим образом рабочую частоту лазера, можно получить возможность селективного возбуждения и разрыва связей в молекулах резиста. Существует несколько факторов, способствующих реализации описанного метода. Во-первых, поглощение острием иглы СТМ электромагнитного поля (фотонов) приводит к фотоэмиссии электронов. Поскольку значение туннельного тока поддерживается постоянным, то данный эффект вызывает увеличение средней энергии туннелирующих электро-

нов, которые теперь способны вызвать ударную ионизацию молекул резиста. Во-вторых, вблизи острия иглы СТМ имеет место эффект усиления на несколько порядков электромагнитного поля, что дает возможность не только использовать лазер меньшей мощности, но и локализовать его влияние в активной области вблизи острия иглы СТМ. Рассмотренный выше метод литографии предъявляет повышенные требования к стабильности лазерного излучения ввиду сильного влияния последнего на характер туннелирования электронов.

Если обобщить все изложенное о применении СТМ в нанолитографии, то в итоге можно сформулировать следующее: формирование и сборка наноструктур с помощью сканирующего зонда по существу перспективна, но есть два ограничения — она относительно дорогая и относительно медленная. Хотя достигнуты значительные успехи в построении машин, в том числе и СТМ, использующих сотни или даже тысячи зондов одновременно, создание наноструктур с применением методов зондового сканирования все еще очень похоже на ручную сборку.

В последние годы создаются кластерные комплексы для создания элементной базы наноэлектроники. Например, нанотехнологический комплекс НАНОФАБ-100 оснащен различными технологическими модулями для создания и исследования наноструктур с использованием сканирующей зондовой микроскопии, фокусированных ионных пучков для травления наноструктур, ростовых камер с возможностью имплантации нужных ионов, встроенных систем магнетронного напыления и других приспособлений.

Контрольные вопросы к разделу 2.3

1. На чем основаны процессы зондовой технологии?
2. Расскажите об эффекте полевой эмиссии и явлении полевого испарения.
3. Как осуществляется процесс контактного формирования нанорельефа?
4. Расскажите о технологии межэлектродного переноса.
5. Как можно получить «квантовый загон»?
6. Расскажите о технологии локального анодного окисления.
7. Что представляет собой СТМ-литография?

Литература к разделу 2.3

1. *Неволин В. К.* Зондовые нанотехнологии в электронике. — М.: Техносфера, 2005.
2. *Миронов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2004.
3. Нанотехнологии в электронике / Под. ред. *Ю. А. Чаплыгина*. — М.: Техносфера, 2005.
4. *Быков В. А.* Кластерное технологическое оборудование для создания элементной базы наноэлектроники // Наноиндустрия, 2010, № 6.
5. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор *А. Л. Асеев.* — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
6. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам / Сб. статей под ред. *П. П. Мальцева.* — М.: Техносфера, 2005.
7. *Мюллер Э.*, *Цонг Т.* Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. Пер. с англ. — М.: Наука, 1980.

2.4. Технологии самоорганизации структур

2.4.1. Процессы самоорганизации в природе

В нанотехнологиях и, в частности, в наноэлектронике остро стоит вопрос о поиске природных процессов или разработке в лаборатории эффективного технологического процесса для создания заданных наноструктур. Таким процессом может быть самоорганизация структур, которая представляет собой спонтанный переход от беспорядочного движения, хаотического состояния к новому порядку через нарастание флуктуации.

Для описания неравновесных систем пользуются принципом локального термодинамического равновесия: если процессы, возмущающие равновесие в малом объеме, менее интенсивны, чем формирующие равновесие, то говорят о локальном равновесии. Принцип локального равновесия является постулатом. Феноменологические уравнения описывают малые отклонения системы от термодинамического равновесия, например зависимость возникающих потоков от термодинамических сил:

$$J_k = \Sigma L_{ik} X_k ,$$

где L_{ik} — коэффициенты переноса, термодинамическая сила X_k вызывает поток J_k. Суммирование производится по всем индексам i, k. Например, градиент температуры вызывает поток тепла (теплопроводность), градиент концентрации — поток вещества, градиент скорости — поток импульса, электрическое поле — электрический ток и т. п. Это уравнение называют также термодинамическим уравнением движения. Гипотеза о линейной взаимосвязи потоков и термодинамических сил лежит в основе термодинамики необратимых процессов.

Термодинамическая сила может вызывать ток J_{ik}, где $i \neq k$. Например, градиент температуры может вызвать поток вещества в многокомпонентных системах. Такие процессы называются перекрестными, они характеризуются коэффициентом L_{ik} при $i \neq k$. В этом случае производство энтропии имеет вид:

$$s = \Sigma X_k L_{ik} X_i .$$

В соответствии с теоремой лауреата Нобелевской премии Пригожина, в стационарном состоянии величина s минимальна при заданных внешних условиях, препятствующих достижению равновесия. При термодинамическом равновесии $s = 0$.

Соотношения термодинамики неравновесных процессов используются для объяснения многочисленных неравновесных явлений, например, термодинамических, гальваномагнитных, термогальваномагнитных. Создаются теоретические основы для исследования открытых систем.

В области линейности необратимых процессов матрица феноменологических коэффициентов симметрична: $L_{ik} = L_{ki}$ (соотношение взаимности еще одного лауреата Нобелевской премии Л. Онсагера, или соотношение симметрии). Другими словами, возрастание потока J_k, вызванное увеличением на единицу силы X_i равно возрастанию потока J_i, обусловленному увеличением на единицу силы X_k. Соотношение взаимности сыграло громадную роль в становлении термодинамики необратимых процессов.

Самым существенным в термодинамике необратимых процессов является факт самоорганизации в открытых системах. Процесс самоорганизации — общее свойство открытых систем. Как ни парадоксально звучит, но источником упорядоченности

открытых систем служит неравновесность системы. В природе известно много самоорганизующихся систем. В животном мире в качестве примеров можно привести полосатую шкуру зебры, выверенное строительство шестиугольных сот у пчел, индивидуальный и неповторимый рисунок кожи на пальцах человека, типы снежинок. Могут существовать временные структуры, зависящие от внешних условий.

Классическим структурированием в условиях притока энергии может служить возникновение ячеек Бенара в жидкости при определенном градиенте температуры. В этом случае в жидкости появляются конвекционные потоки, обладающие характерной структурой в виде шестиугольных ячеек призмы. В центральной области призмы жидкость опускается вниз, а вблизи вертикальных граней — поднимается вверх (рис. 2.29). Конвективные ячейки — реализованная структура, в которой происходит отдача энтропии. Формирование структур Бенара объясняется тем, что при малых градиентах температуры появляется конвективный поток. Увеличивается пропускная способность слоя жидкости передавать тепло, появляются флуктуации конвективного движения, которые усиливаются и достигают макроскопических масштабов. Возникает устойчивая структура Бенара, в которой обеспечивается максимальная скорость теплового потока.

В открытой системе возникает новый молекулярный порядок, стабилизируемый за счет обмена энергией с внешней средой.

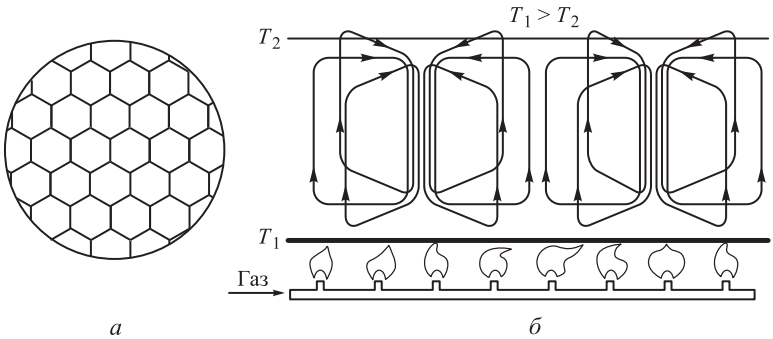


Рис. 2.29. Ячейки Бенара: общий вид структуры (*а*); схема потоков в отдельных ячейках (*б*)

Важно отметить, что при этом не нарушается второе начало термодинамики — стационарная неравновесная система, имеющая диссипативную структуру, потребляет отрицательную энтропию. Возникновение диссипативных структур носит пороговый характер, так как самоорганизованная структура возникает из флуктуации, а пороговый характер самоорганизации связан с переходом одного устойчивого состояния в другое. В докритическом режиме флуктуации обычно затухают. При преодолении порога и выхода на сверхкритический режим флуктуации усиливаются, достигают макроскопического уровня и формируют новый устойчивый режим. Самоорганизация в системе связана с формированием структуры более сложной, чем первоначальная.

К процессам самоорганизации в научно-технических приборах можно отнести формирование когерентного лазерного пучка. В процессе «накачки» активного рабочего вещества сначала происходит некоррелированное излучение возбужденными атомами квантов света. Когда амплитуда сигнала превышает определенный порог, атомы начинают осциллировать когерентно. Возникает когерентное электромагнитное поле, формирующее лазерный луч с определенной временной и пространственной когерентностью. И в этом случае на смену хаотическому спонтанному излучению приходит организованное индуцированное излучение.

В последние годы исследовательский бум вызвало открытие фуллеренов и нанотрубок, представляющих собой новые структуры углерода. Не исключено, что в основе создания высокоупорядоченных углеродных наноструктур лежат процессы самоорганизации, ведь в минерале шунгит находят углеродные нанотрубки и фулерены, сформированные естественным образом. Но какие технологические процессы были использованы природой? Вот в чем вопрос.

2.4.2. Химическая самосборка

Примером процессов самоорганизации можно считать метод химической самосборки поверхностных наноструктур. Разновидностью химической сборки является метод молекулярного наслаивания. Эти методы основаны на процессах образования

поверхностных химических соединений при хемосорбции компонентов из газовой фазы. Идея метода молекулярного наслаивания состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава с одновременным построением на поверхности устойчивых соединений твердофазной матрицы. Этот процесс реализуется за счет химических реакций между функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от термодинамического равновесия. Процесс поатомной сборки поверхностных нано- и микроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе представлен на рис. 2.30.

Методом молекулярного наслаивания можно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы наноструктуры различного химического состава, в том числе многокомпонентные нанослои. Главное требование при проведении воспроизводимого синтеза — обеспечение различных стадий взаимодействия реагентов (AC_4, AB_4, NB_4, NC_4, MC_4) с функциональными группами. Толщина нанослоя определяется числом циклов молекулярного наслаивания и позволяет формировать нанослои на поверхности подложки с точностью до одного молекулярного слоя — например, формирование монослоя элементоксохлоридных групп на поверхности диоксида кремния (кремнезема).

Возможности химической сборки по методу молекулярного наслаивания за счет поверхностных реакций ограничены невысокой скоростью процесса, а также узким кругом веществ, пригодных для этого метода. Развитие метода молекулярного наслаивания трансформировалось в метод атомно-силовой эпитаксии. Одновременно возможен процесс легирования. Для этого необходимо добавить соответствующие примеси в газовую фазу. Химическая сборка — низкотемпературный процесс. Именно это позволяет синтезировать наноструктуры с резкими границами по составу и легированию. Такие процессы обеспечивают создание гетеролазеров, лазеров на сверхрешетках, инжекционных лазеров с квантовыми точками, диодов на сверхрешетках и других наноструктур. Сочетание нанотехнологии молекулярного наслаивания с процессами получения твердофазных материалов позволит повысить эффективность процесса синтеза, а также расширить набор объектов.

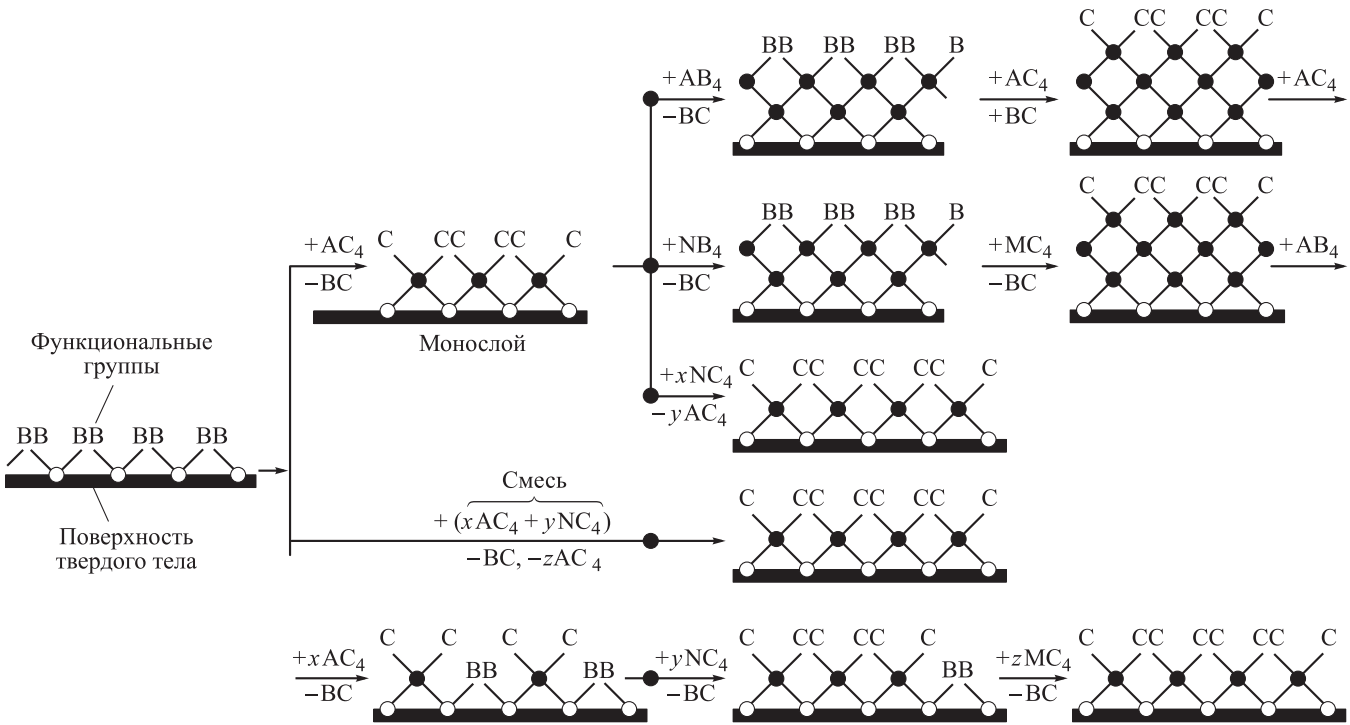


Рис. 2.30. Нанотехнологический процесс молекулярного наслаивания

2.4.3. Самоорганизация наноструктур

Массив наноточек на поверхности можно создать с помощью процесса самосборки. В результате островкового роста формируются атомные кластеры, каждый из которых содержит несколько атомов. Типичное значение поверхностной концентрации островков варьирует в диапазоне 10^{10}–10^{13} см$^{-2}$. Процессы зародышеобразования и роста островков имеют стохастическую природу, и поэтому островки располагаются случайным образом. Свойства кластеров сильно зависят от размеров, поэтому для практических применений важно создавать кластеры с идентичными размерами и структурой, с высокой пространственной однородностью.

Стабильная поверхность кристалла с большой элементарной ячейкой может быть использована как шаблон для выращивания наноструктур. С этой целью используется, например, поверхность Si(111). Адсорбция металла на такой базовой структуре позволяет сформировать сверхрешетку из нанокластеров одинаковых размеров и формы. Например, для Al каждый кластер состоит из шести атомов Al, связанных друг с другом через три атома Si. На рис. 2.31, *а* приведено изображение такой поверхности, полученное на сканирующем туннельном микроскопе, размер изображения — 465 × 350 Å , а на рис 2.31, *б* показана атомная структура кластера на основе элементарной ячейки Si (7 × 7).

Природа в своем развитии базируется на процессах самоорганизации. В наноэлектронике пока отсутствуют необходимые технологические процессы для создания как новых материалов, так и элементов и приборов из них. Необходимо «подсмотреть» технологию в природе и адаптировать некоторые процессы к наноэлектронному производству, например, нанотрубок и графеновых пленок.

Изучением общих закономерностей в процессах самоорганизации в системах различной природы занимается синергетика. *Синергетика* (от греч. sinergeticos — совместный, согласованно действующий) — направление в науке, связанное с изучением закономерностей пространственно-временного упорядочения в различного типа системах, а также использованием исследованных закономерностей в разных областях науки и техники. Синерге-

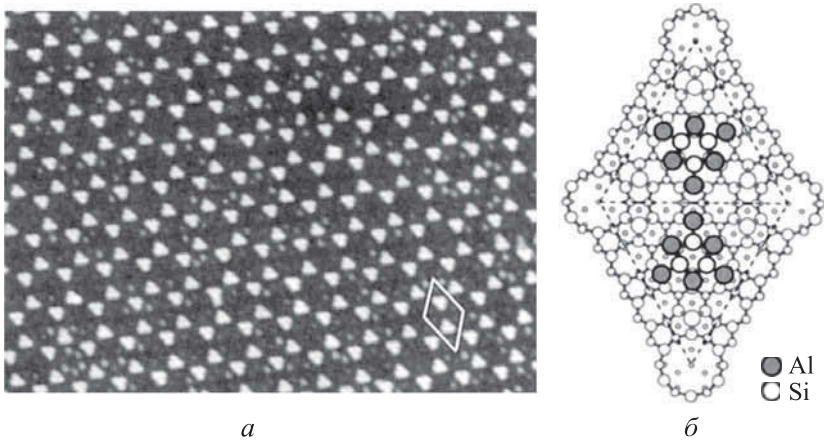


Рис. 2.31. Изображение массива нанокластеров Al на поверхности Si (*а*) и структура элементарной ячейки (*б*)

тика в своем развитии опирается на достаточно широкий круг явлений самоорганизации систем. К основным научным категориям синергетики следует отнести диссипативную структуру, волну переключений или бегущий фронт фазового перехода, локализованный автогенератор импульсов, ревербератор, автоволны и др. Для синергетики характерно использование результатов исследований одних объектов при анализе других. Синергетика охватывает не только физику, химию, биологию, но и социологию, лингвистику, обществоведение.

Контрольные вопросы к разделу 2.4

1. Приведите примеры процессов самоорганизации в природе.
2. В чем заключается принцип локального термодинамического равновесия?
3. Что является источником упорядоченности открытых систем?
4. Расскажите о структуре Бенара.
5. Как вы понимаете процесс химической самосборки?
6. Какие процессы самоорганизации известны в эпитаксиальных структурах?

Литература к разделу 2.4

1. *Николис Г.*, *Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах / Под ред. *Ю. А. Чизмаджаева.* — М.: Мир, 1979.
2. *Малыгин А. А.* Нанотехнология молекулярного наслаивания // Российские нанотехнологии, 2007. Т. 2. № 3–4.
3. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор *А. А. Асеев*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
4. *Суздалев И. П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006.
5. *Саранин А. А.*, *Зотов А. В.* Самосборка наноструктур из атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов // Российские нанотехнологии, 2007. Т. 2. № 5–6.
6. *Оура К.*, *Лифшиц В. Г.*, *Саранин А. А.*, *Зотов А. В.*, *Катаяма М.* Введение в физику поверхности. — М.: Наука, 2006.

2.5. Технология фотонных кристаллов

2.5.1. Методы упорядочивания наноструктур

Самосборка близких по размеру сферических коллоидных частиц является перспективным методом прежде всего из-за отсутствия фундаментальных ограничений как на линейные размеры образцов, так и на количество производимых фотонных кристаллов (ФК) за один синтез. Полученные методом самосборки коллоидных частиц ФК часто называют синтетическими опалами. Натуральный опал представляет собой минерал подкласса гидроксидов $SiO_2 \cdot nH_2O$. Разработаны методы использования опалов в качестве основы для синтеза инвертированных опалов — пористых структур. В таких структурах пустоты между сферическими частицами в опаловой матрице заполняются требуемым веществом. Технологии, основанные на самосборке коллоидных частиц, позволяют синтезировать инвертированные опалы практически из любых материалов: на основе металлов, неметаллов, оксидов, полупроводников, полимеров и т. д. Основная проблема ФК на основе опалов и инвертированных опалов — их дефектность, поскольку при самосборке коллоидных частиц избежать образования структурных дефектов принципиально невозможно.

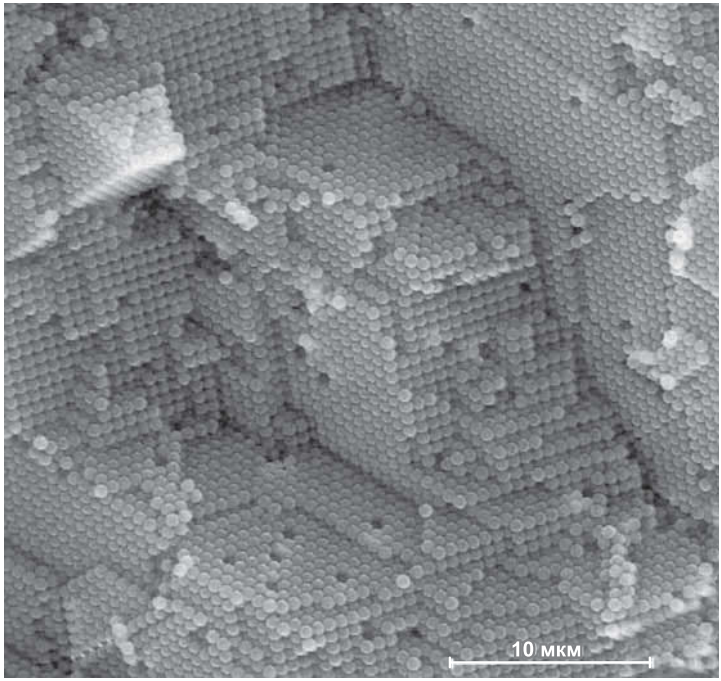


Рис. 2.32. Фотонный кристалл на основе полистироловых сферических наночастиц

Получение коллоидных кристаллов осуществляют с помощью технологии седиментации — направленного движения частиц в поле действия гравитационных или центробежных сил. В поле гравитационных сил седиментируют частицы грубодисперсных систем, в поле центробежных сил — коллоидные частицы и молекулы. В технологическом процессе естественной седиментации суспензию частиц разбавляют дистиллированной водой и помещают в неплотно закрытый высокий цилиндр, в котором происходит протекание двух параллельных процессов: один их них связан с осаждением микрочастиц, второй — с испарением растворителя. В зависимости от объема суспензии и ее концентрации через 1–6 месяцев получают опалы. Затем их сушат на воздухе и подвергают термической обработке с целью упрочнения структуры за счет спекания микросфер SiO_2. При синтезе опалов методом

естественной седиментации фундаментальные ограничения на размер производимых образцов практически отсутствуют. Как правило, синтезируют опалы размером ~5,5–1,5 см, из которых впоследствии выпиливают образцы необходимой формы для проведения различных экспериментов.

Метод естественной седиментации позволяет получать образцы объемных опалов с практически произвольным соотношением линейных размеров. Для синтеза пленочных коллоидных кристаллов на основе полистирольных микросфер используют водные суспензии частиц. Осаждение проводят при температуре ~50 °C. В случае синтеза опаловых пленок из микросфер SiO_2 применяют спиртовые суспензии частиц. Толщина полученных таким образом пленок составляет 1–30 мкм и тем больше, чем более концентрированные суспензии были использованы для осаждения. На рис. 2.32 приведена структура фотонного кристалла на основе упорядоченного расположения сферических наночастиц полистирола. Снимок сделан на растровом электронном микроскопе А. С. Синицким (ФНМ МГУ).

2.5.2. Синтез инвертированных фотонных кристаллов

Для изготовления трехмерного фотонного кристалла используют темплатные методы, в которых создаются предпосылки для самоорганизации синтезируемых систем.

Темплатный или матричный синтез основан на последовательности химических реакций, в которых строение образующихся соединений и (или) кинетика процесса определяются атомом металла. Матричный синтез используется для синтеза органических циклических соединений. Синтез фотонных кристаллов по технологии темплатного метода происходит в несколько этапов. На первом этапе близкие по размерам коллоидные сферы равномерно распределяются в виде трех- или двухмерных структур (рис. 2.33, *а*). Для упорядочения сфер помимо самоорганизованного осаждения используют центрифугирование, фильтрование и электрофорез. На втором этапе пустоты в созданной темплатной структуре заполняют жидким веществом, которое под воздействием различных физико-химических процессов затвердевает (рис. 2.33, *б*). При этом формируется твердый каркас. На

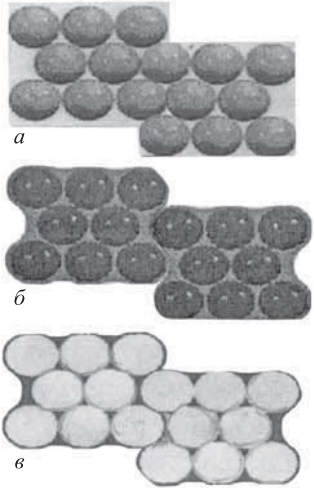


Рис. 2.33. Схема технологии темплатного синтеза фотонных кристаллов; *а*, *б* и *в* — первый, второй и третий этапы соответственно

третьем этапе исходные сферические частицы удаляют с помощью процессов растворения, термического разложения, вытравливания. Получают пористые структуры, или обратные реплики (рис. 2.33, *в*). Синтезируемый пористый материал обладает фотонными свойствами при условии идентичности исходных микросфер. Их диаметры должны различаться не более чем на 5–8% от среднего размера.

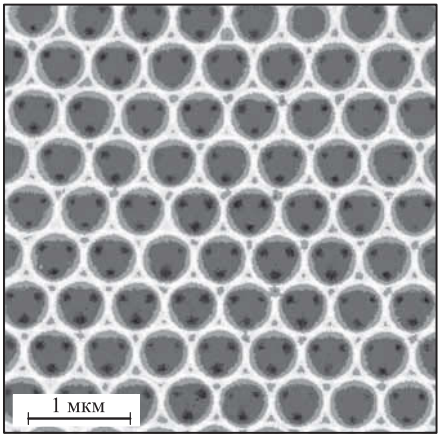


Рис. 2.34. Инвертированный никелевый фотонный кристалл

Темплатный каркас, состоящий из упорядоченных монодисперсных коллоидных частиц, принято называть *коллоидным кристаллом*. Для формирования коллоидных кристаллов используют кварцевые или полимерные латексные сферы, эмульсионные капли монодисперсных полупроводниковых нанокристаллов. Фотонные кристаллы могут быть изготовлены из металлов, оксидных соединений. Проблема упорядочения кварцевых и полимерных сферических частиц — одна из важнейших при создании фотонных кристаллов. На рис 2.34 представлено изображение инвертированного фотонного кристалла, полученного с помощью растрового электронного микроскопа (К.С. Напольский, ФНМ МГУ).

2.5.3. Бестемплатный синтез фотонных кристаллов

Одна из технологий бестемплатного синтеза — гранеселективный рост кристаллов. В этом процессе используется различие в поверхностных энергиях между различными гранями кристалла. Удается получать частицы-янусы в форме гантели, «снеговика» или «желудя». В одном из процессов использовали наночастицы как затравки для роста кристаллов других материалов. Селективно выращивали точки золота на вершинах нанометрических стержней селенида кадмия, создавали гантелевидные наночастицы Ag–Se последовательным восстановлением нитрата серебра и селенита натрия раствором аскорбиновой кислоты, выращивали оболочку сульфида кадмия на заданных гранях частиц FePt, синтезировали коллоидные частицы в виде цветка с ядром из диоксида кремния и оболочкой из заданного числа глобул полистирола, электрохимически выращивали наночастицы золота на концах углеродных нанотрубок.

Другой процесс заключается в одновременной кристаллизации двух различных прекурсоров в одну частицу. Удалось получить желудеподобные частицы восстановлением ацетилацетонатов кобальта и палладия в диоктиловом эфире в присутствии октадекантиола, синтезировать гантелевидные наночастицы золото–оксид железа разложением карбонила железа и тетрахлорзолотой кислоты, синтезировать широкий класс анизотропных частиц

металл/оксид металла простым термическим разложением олеатных (для оксидной части) и олеаминных (для металлической части) комплексов.

Существует и третья технология, сущность которой заключается в пошаговой эпитаксии на основе роста по механизму пар–жидкость–кристалл в присутствии катализирующих наночастиц золота. Этим процессом синтезировали нанонити со сверхрешетками Si/SiGe за счет комбинации лазерной абляции и химического осаждения из пара. Следует отметить, что получаемые коллоидные частицы состоят из двух частей различной химической природы, однако их поверхность имеет общие химические свойства благодаря равномерному покрытию стабилизирующими лигандами. Для внесения различий требуется пространственно-селективная модификация.

2.5.4. Технология селективного травления

Методы селективного травления хорошо освоены в микроэлектронном производстве и удобны для изготовления двумерных фотонных кристаллов. Массив окружностей, имитирующий структуру фотонного кристалла, наносится с помощью маски из фоторезиста на поверхности полупроводника. Этим задается топология фотонного кристалла и обозначаются области травления. Маска формируется в рамках стандартного фотолитографического процесса. Процесс травления может быть как сухим, так и влажным. Требуемая глубина травления задается соответствующими параметрами управления этим технологическим процессом. Селективное травление позволяет одновременно травить поверхность фоторезиста и полупроводник. Для получения фотонных кристаллов, имеющих характерные размеры порядка сотен нанометров, необходимо использование высокоразрешающей литографии, например, рентгеновской или электронной.

Современные системы со сфокусированными ионными пучками используют так называемую «карту травления», записанную в специальных форматах файлов. Такая карта описывает маршрут пучка ионов, его локальную интенсивность. Такая технология обеспечивает создание фотонного кристалла при

помощи выверенной карты и в автоматизированном режиме. Увеличение скорости травления, повышение качества травления и осаждения материалов внутри вытравленных областей осуществляется с использованием дополнительных газов. Материалы, осажденные в вытравленные области, позволяют формировать фотонные кристаллы с периодическим чередованием не только исходного материала и воздуха, но и исходного материала, воздуха и дополнительных материалов.

2.5.5. Синтез фотонных кристаллов с контролируемой шириной запрещенной зоны

Зонную структуру фотонных кристаллов (ФК) можно рассматривать в качестве оптического аналога электронных полупроводников. Ширина запрещенной фотонной зоны — важный параметр. Задача формирования ФК с заданной шириной запрещенной зоны весьма актуальна. Один из методов создания ФК — метод синтеза с контролируемой шириной фотонной запрещенной зоны. Путем синтеза ФК из двух ФК А и В создается кристалл типа $A_{1-x}B_x$, в котором можно создать нужную ширину запрещенной зоны в зависимости от величины параметра x. При заданной структуре ФК ширина фотонной запрещенной зоны тем больше, чем выше отношение коэффициентов преломления его компонентов. Например, в качестве узкозонного ФК А можно рассматривать инвертированный опал на основе диоксида кремния ($n(SiO_2)$ ~1,45), а в качестве широкозонного ФК В — инвертированный опал на основе оксида цинка ($n(ZnO)$ ~2,01). Образцы ФК состава $(100 - x)SiO_2$ — $xZnO$ (x = 0, 20, 40, 60, 80 и 100 мол. %) были синтезированы путем одновременной пропитки коллоидных кристаллов. Основой служили полистирольные микросферы со средним диаметром 420 нм, прекурсорами — SiO_2 ($Si(OC_2H_5)_4$) и ZnO ($Zn(NO_3)_2$) в мольном соотношении. Под *прекурсором* будем понимать химическое вещество, исходный компонент или участник *промежуточных реакций* при синтезе какого-либо вещества. Далее следовал отжиг при температуре 550 °C в течение 10 ч. Результаты исследования на сканирующем электронном микроскопе подтвердили удовлетво-

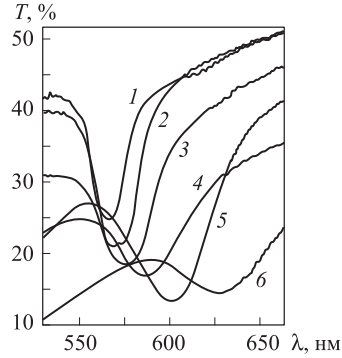


Рис. 2.35. Спектры пропускания (T) инвертируемых опалов типа $(100 - x)\ SiO_2$ — xZnO, x = 0 (*1*), 20 (*2*), 40 (*3*), 60 (*4*), 80 (*5*) и 100 мол. % (*6*)

рительное качество микроструктуры для всех полученных инвертированных опалов.

Спектры пропускания синтезированных ФК в направлении, перпендикулярном поверхности образцов (направление <111>), представлены на рис. 2.35. Наблюдаемые минимумы пропускания становятся шире по мере перехода к составам с большим содержанием ZnO. Заметим, что положение запрещенных зон различно, и поэтому целесообразно ввести параметр ω' / ω, где ω — частота, соответствующая минимуму пропускания, ω' — ширина на полувысоте. Установлено монотонное увеличение этого параметра относительно ширины запрещенной зоны инвертированного опала $(100 - x)SiO_2$ — xZnO при увеличении параметра x. Таким образом, в этой системе можно экспериментально подобрать величину параметра x и синтезировать фотонный кристалл с заданной шириной запрещенной зоны. Такая зона лежит в интервале значений параметра ω' / ω от 0,065 до 0,145. При переходе от составов с малым содержанием ZnO к составам с большим содержанием ZnO относительная ширина запрещенной зоны может быть увеличена более чем в 2 раза. Анализ условий синтеза различных образцов инвертированных опалов позволяет сформулировать некоторые рекомендации:

— для пропитки коллоидного кристалла раствором прекурсора следует выбирать прекурсор с максимальной растворимостью в растворителе и использовать для пропитки насыщенный раствор;

— термическое разложение прекурсора должно происходить при наиболее низкой температуре;
— при термическом разложении прекурсора образование требуемого продукта реакции должно происходить в одну стадию.

2.5.6. Другие технологии создания фотонных кристаллов

Голографические методы создания фотонных кристаллов базируются на применении принципов голографии для формирования периодического изменения коэффициента преломления в пространственных направлениях. Для этого используется интерференция двух или более когерентных волн, которая создает периодическое распределение интенсивности электрического поля. Интерференция двух волн позволяет создавать одномерные фотонный кристаллы, трех и более волн — двух- и трехмерные фотонные кристаллы. Одно- и двухфотонная фотолитография позволяет создавать трехмерные фотонные кристаллы с разрешением 200 нм и использует свойство некоторых материалов, таких как полимеры, которые чувствительны к одно- и двухфотонному облучению и могут изменять свои свойства под воздействием этого излучения.

Литография и селективное травление пучком ионов для создания ФК аналогично ранее рассмотренной литографии пучком электронов. Ее преимущество состоит в том, что при экспонировании резиста исключается «эффект близости заряженных частиц» и соответственно повышается разрешающая способность.

Контрольные вопросы к разделу 2.5

1. В чем заключается технология седиментации?
2. Расскажите о темплатном методе синтеза инвертированных фотонных кристаллов.
3. Что представляет собой бестемплатный синтез фотонных кристаллов?
4. Как синтезировать фотонный кристалл с заданной шириной запрещенной зоны?

Литература к разделу 2.5

1. *Манцызов Б. И.* Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов. — М.: Физматлит, 2009.
2. *Хохлов П. Е.*, *Синицкий А. С.*, *Третьяков Ю. Д.* Инвертированные фотонные кристаллы на основе диоксида кремния // Докл. АН. Сер. Химия. 2006. Т. 408. С. 59–62.
3. *Голенищев-Кутузов А. В.*, *Голенищев-Кутузов В. А.*, *Калимуллин Р. И.* Фотонные и фононные кристаллы: формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. — М.: Физматлит, 2010.
4. *Гудилин Е. А.*, *Гаршев А. В.*, *Баранчиков А. Е. и др.* Богатство наномира. Фоторепортаж из глубин вещества / Под ред. *Ю. Д. Третьякова*. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
5. http://www74rif.ru/sinizki-opal.html.
6. http://www.nanonewsnet.ru.
7. http://www.nanometer.ru.

2.6. Графеновые технологии

Технологии получения графена как наноструктурного материала представляют собой весьма деликатные процессы. Помимо трудностей синтеза графена возникают трудности идентификации и установления их основных параметров, прежде всего размеров одномерного кристалла, а также числа слоев. Тем не менее за несколько лет, прошедших с момента получения графена, были предложены разнообразные подходы к технологии его синтеза. Некоторые из этих технологий являются лабораторными, предназначенными для исследования свойств графена, некоторые технологии пытаются превратить в высокопроизводительные промышленные. Именно такие технологии производства графена позволят наладить выпуск приборов и устройств графеновой электроники. Проведем краткий анализ существующих технологий получения графена.

Механическое расщепление графита. В основе этой лабораторной технологии лежит микромеханическое расщепление кристаллической структуры графита с помощью липкой ленты или

скотча. Затем липкая лента растворяется в кислоте, и однослойные листы графена высаживаются на подложку. По этой технологии удается получить образцы размером примерно 10 × 100 мкм. Идентификация однослойного графена, помещенного на окисленную подложку кремния, осуществляется за счет формирования интерференционной структуры падающего света.

Жидкофазное расслоение графита на отдельные графеновые листы можно осуществить с помощью жидких поверхностно-активных веществ (ПАВ). В этом случае стимулируется проникновение атомов или молекул жидкости в пространство между слоями графита. Расстояния между слоями графита увеличиваются и энергия взаимодействия между ними снижается. Затем происходит разделение графитовых слоев при механическом воздействии на них. В качестве ПАВ может использоваться N-полиметилпирролидон. Исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа полученных этим способом графеновых листов показали, что существуют три типа структур: плоские однослойные графеновые листы, изогнутые однослойные графеновые листы, двух- и многослойные образцы графена. Поперечные размеры этих объектов лежали в пределах нескольких микрометров.

Окисление графита. При воздействии на графит сильных газообразных окислителей происходит окисление его внутренних слоев, которое сопровождается увеличением межслоевых расстояний в кристалле и снижением энергии связи между ними. Графитовые слои разделяются в жидкой фазе, что позволяет синтезировать образцы оксида графена размером в сотни микрометров. В дальнейшем проводят восстановление графена с помощью гидразина или водорода.

Химическое осаждение паров. Метод химического осаждения паров основан на термокаталическом разложении газообразных углеводородов на поверхности металлов. При этом образуются различные наноуглеродные структуры, например, нанотрубки, графеновые листы. Так, образцы синтезированного графена получали на никелевой пленке, помещенной в кварцевую трубу. Через

трубу прокачивали смесь CH_4 : H_2 : Ar при температуре 1000 °C. После охлаждения до комнатной температуры образцы графена отделяли от подложки и исследовали. На подложке в зависимости от режимов получались как многослойные, так и однослойные образцы графена. Никелевая подложка удалялась с помощью раствора хлорного железа. Некоторые исследования по этой технологии позволили получать графеновые листы длиной до 75 см.

Получение графена в электрической дуге. Дуговой разряд с графитовыми электродами в атмосфере инертного газа — эффективный способ преобразования кристаллического графита в различные углеродные наноструктуры. Эта технология позволила получать в достаточных для исследования количествах фуллерены, углеродные нанотрубки. Получение графеновых листов в этом случае сопряжено с нетривиальными процедурами формирования на основе мелкодисперсного графитового порошка специального образца, который подвергался обработке в электрической дуге постоянного тока. При этом реакция происходила в смеси водорода и аргона при токе в разряде ~150 А. После непростого этапа отделения графеновых листов получались преимущественно однослойные листы, которые составляли до 18 мас. %.

Термическое разложение карбида кремния. Разработан эффективный способ синтеза графена с использованием термического разложения карбида кремния. В этом процессе на поверхности кристалла карбида кремния эпитаксиально вырастает пленка графена. Данный метод позволяет вырастить графеновый слой, соизмеримый с размером подложки исходного кристалла. Одновременно диэлектрическая природа подложки SiC позволяет успешно проводить электрофизические исследования.

Эпитаксиальное выращивание графена на металлической поверхности. Эпитаксиальное выращивание графеновых слоев можно провести на хорошо упорядоченной кристаллической структуре металлов. Так, на поверхности рутения успешно синте-

зируются однослойные листы графена. Получены листы графена, выращенные на поверхности иридия. Этим же методом можно вырастить двухслойные листы графена. Как правило, второй слой формируется при достижении первым слоем размеров поверхности более 100 мкм^2. Расстояние между первым и вторым слоями определяется ван-дер-ваальсовым механизмом и составляет ~3,34 Å, что присуще кристаллическому графиту.

Литература к разделу 2.6

1. *Елецкий А. В.*, *Искандарова И. М.*, *Книжник А. А.*, *Красиков Д. Н.* Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. Т. 181, № 3. С. 233–268.

Глава 3
МАТЕРИАЛЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

3.1. Полупроводниковые структуры

3.1.1. Масштабы и свойства материалов

Материалы для электроники характеризуются *масштабом* и *функциональными свойствами*, которые определенным образом связаны между собой. В приборах микроэлектроники, например интегральных схемах, используются монокристаллические пластины кремния. Путем локального легирования формируются участки кремния с заданным типом проводимости, образуя тем самым транзисторные структуры. На их основе создана широкая номенклатура устройств обработки и хранения информации. Известно, что основной тенденцией развития микроэлектроники является увеличение степени интеграции транзисторных структур на такой пластине, чипе. Основной путь поддержания этой тенденции — уменьшение топологических норм производства интегральных схем. Уже сегодня эти нормы опытных образцов интегральных схем лежат в пределах десятка нанометров.

По мере приближения размеров к атомному масштабу меняются и возможные функции материалов: утрачиваются свойства присущие макроразмерам, и приобретаются свойства наноразмерных структур. Одновременно меняются и физические законы поведения заряженных частиц — носителей информационных сигналов. Классические модели процессов заменяются квантовыми на основе законов квантовой механикой в виде уравнения Шредингера, которое способствует количественному пониманию свойств низкоразмерных структур. В данных представлениях электрон, дырка, экситон и другие частицы, а также физическая система из атомов могут быть описаны волновой функцией. Эта волновая функция зависит от переменных, определяющих

степени свободы системы, и интерпретируется как амплитуда вероятности обнаружения частицы в заданных координатах и времени. Соответственно в наномире и квантовой механике нет траектории движения частицы, а ее движение описывается с точки зрения квантовых состояний и волновых функций. Так масштаб структуры полностью изменил функциональные свойства материала.

Когда один из геометрических размеров тела, например, толщина слоя h по величине имеет порядок длины волны де Бройля или меньше этого значения, речь идет о квантовом размерном эффекте. Квантовые размерные эффекты связаны с квантованием квазиимпульса. В этом случае энергетические зоны электронного спектра расщепляются на подзоны и формируется зонная структура вещества. Таким образом, квантовые размерные эффекты начинают играть заметную роль, когда размер области локализации свободных носителей становится соизмерим с длиной волны де Бройля $\lambda_Б$ ($\lambda_Б = h/(2m^* E)^{1/2}$, где m^* — эффективная масса электронов, h — постоянная Планка, E — энергия носителей). Для металлов дебройлевская длина волны составляет 0,1–1,0 нм, и поэтому квантовые эффекты могут иметь место в кристаллитах или в тонких пленках. В полуметаллах и в полупроводниках $\lambda_Б$ составляет ~100 нм, и проявление квантовых эффектов выражено более ярко.

Материалы электроники принято классифицировать по размерности (количеству степеней свободы в импульсе).

- Трехмерная (3D) система или объемная система: частица движется в соответствии с законами классической механики, и квантование движения частицы отсутствуют.
- Двумерная (2D) система или квантовая яма: квантование движения частицы происходит в одном направлении, в то время как движение частицы свободно в двух других направлениях.
- Одномерная (1D) система или квантовая проволока: квантование происходит в двух направлениях, что приводит к свободному движению частицы только в одном направлении.

— Нуль-мерная (0D) система или квантовая точка («квантовый ящик»): квантование происходит во всех трех направлениях. Квантовую точку иногда отождествляют с искусственным атомом, который представляет собой электронное облако, без ядра.

В зависимости от размера структуры меняются свойства (функции) электропроводности, теплопроводности, магнитные и оптические свойства.

3.1.2. Гетеропереходы

Полупроводниковые гетероструктуры лежат в основе конструкций современных транзисторов, приборов квантовой электроники, СВЧ-техники, электронной техники для систем связи и телекоммуникаций, вычислительных систем, светотехники. Основой гетероструктуры является гетеропереход. Под *гетеропереходом* будем понимать контакт двух различных по химическому составу полупроводников, при котором кристаллическая решетка одного материала без нарушения периодичности переходит в решетку другого материала. На границе гетероперехода происходит изменение свойств полупроводникового материала. В частности, меняются структура энергетических зон, эффективные массы носителей заряда, их подвижность.

Различают изотипные и анизотипные гетеропереходы. Если гетеропереход образован двумя полупроводниками одного типа проводимости, то говорят об изотипном гетеропереходе. Анизотипные переходы образуются полупроводниками с разным типом проводимости. Зонная диаграмма полупроводника достаточно полно описывает свойства гетеропереходов. На рис. 3.1, *а* представлена зонная диаграмма двух изолированных полупроводников. При их соединении образуется *n*-P-гетероструктура (рис. 3.1, *б*). Отметим, что заглавная буква P обозначает тип проводимости более широкозонного проводника; E_c, E_v, E_F — соответственно, дно зоны проводимости, потолок валентной зоны, уровень Ферми.

При контакте двух полупроводников с разной шириной запрещенной зоны E_{g1} и E_{g2} устанавливается термодинамическое равновесие. В этом состоянии уровень Ферми гетероструктуры становится единым. Если работу выхода полупроводника *n*-типа

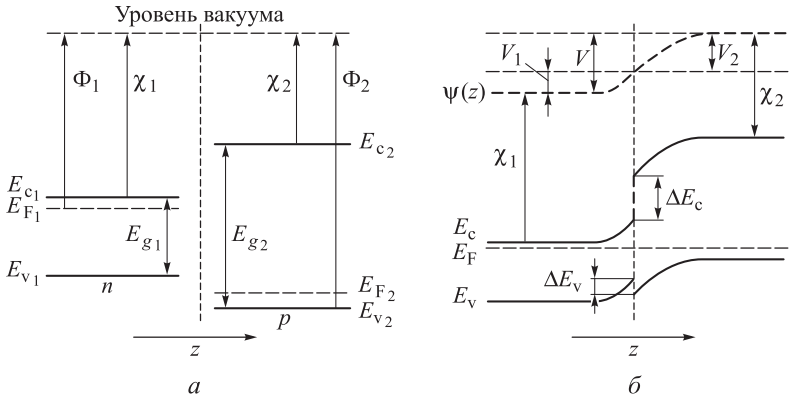


Рис. 3.1. Зонные диаграммы двух полупроводников (*а*) и сформированного резкого гетероперехода *n*–P (*б*)

обозначить Φ_1, а работу выхода полупроводника *p*-типа — Φ_2, то контактная разность потенциалов определяется по формуле

$$V = \frac{1}{q}\left|\Phi_1 - \Phi_2\right|,$$

где q — элементарный заряд. На рис. 3.1, *б* представлена функция энергии электрона $\psi(z)$ в зависимости от координаты z, нормальной к границе гетероперехода. Аналогичную форму имеет и контактный потенциал $V(z)$. Нормальную составляющую электрического поля E в полупроводнике на границе раздела можно определить из вектора индукции $D_1 = \varepsilon_1 E_1$ и $D_2 = \varepsilon_2 E_2$, где ε_1 и ε_2 — диэлектрические постоянные. В то же время $E(z) = -dV(z)/dz$, откуда следует, что при $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ на границе гетероперехода имеет место разрыв энергетического поля, а функции $V(z)$ и $\psi(z)$ имеют излом. Величины разрывов уровней зонной диаграммы составляют:

$$\Delta E_c = \left|f_1 - f_2\right|,$$

$$\Delta E_v = \left|(f_2 + E_{g2}) - (f_1 + E_{g1})\right| = \left|(E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_c)\right|,$$

где f_1 и f_2 — сродство к электрону. Под *сродством к электрону* будем понимать свойство атомов или молекул образовывать прочную связь с электроном, или, другими словами, способность атома или молекулы образовывать ион.

Сродство к электрону определяется энергией, равной разности значений энергии нейтрального атома или молекулы в основном состоянии и энергии основного состояния образованного отрицательного иона. Вследствие различия величин электронного сродства двух полупроводников формируется область с двумерным электронным газом (2D-газ). Поскольку длина волны де Бройля (~26 нм) превышает ширину потенциальной ямы, движение электронов в двумерном газе квантовано в направлении, перпендикулярном плоскости перехода. Подвижность электронов в 2D-газе составляет $\sim 5 \cdot 10^6 \div 1 \cdot 10^7$ см/(В · с) при поверхностной концентрации $(2 \div 4) \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$.

Функция $V(z)$ находится из решения уравнения Пуассона для координаты z:

$$\partial^2 V / \partial z^2 = -4\pi\rho(z),$$

где $\rho(z)$ — плотность заряда. Потенциалы V_1 и V_2, приходящиеся соответственно на полупроводники n- и p-типов, связаны следующим соотношением:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_{\text{А}2}\varepsilon_2}{N_{\text{Д}1}\varepsilon_1},$$

где $N_{\text{А}2}$ и $N_{\text{Д}1}$ — концентрации акцепторов и доноров в полупроводниках соответственно.

В гетеропереходах обычно происходит инжекция носителей из широкозонного полупроводника в узкозонный. *Инжекция* — физическое явление, при котором при пропускании электрического тока в прямом направлении через переход в прилежащих к переходу областях создаются высокие концентрации неравновесных (инжектированных) носителей заряда. При определенной напряженности электрического поля может происходить *сверхинжекция*, при которой плотность инжектированных в узкозонный полупроводник носителей превышает плотность равновесных носителей в широкозонном эмиттере. Излучательная рекомбинация, наблюдаемая в гетеропереходах, возникает при оптическом возбуждении носителей заряда, а также при инжекции неравновесных носителей при прямом смещении гетероперехода.

Если энергия фотонов $h\nu$ удовлетворяет условию:

$$E_{g1} < h\nu < E_{g2},$$

то спектр излучения совпадает со спектром фотолюминесценции. Если $h\nu > E_{g2}$, то спектр излучения представляет собой набор полос люминесценции широкозонной и узкозонной частей гетероперехода. При освещении поверхности гетеропереходов *p*-N- и *n*-P-типов со стороны широкозонного полупроводника в узкозонном полупроводнике поглощаются фотоны с энергией $E_{g1} < h\nu < E_{g2}$. Область спектральной чувствительности фотоэффекта определяется формой и высотой потенциальных барьеров на границе.

3.1.3. Гетероструктуры

Несколько гетеропереходов формирует гетероструктуру. Размер гетероструктуры может составлять несколько десятков нанометров. В силу того, что характерная длина волны электрона в полупроводниках при низких температурах лежит в том же диапазоне длин, движение носителей в гетероструктурах может быть описано только с учетом законов квантовой механики. Квантово-механический характер физических процессов в гетероструктурах позволяет их выделить в класс объектов, отличных от традиционных элементов микроэлектроники.

Гетероструктуры формируются чаще всего на основе полупроводников типа A^3B^5, A^4B^6 и др. На основе такого типа бинарных соединений образуются трех- и четырехкомпонентные твердые растворы замещения. Так, на основе GaAs и AlAs образуется раствор $Al_xGa_{1-x}As$, между GaAs и InP образуется раствор $InP–In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$. Меняя состав путем подбора x и y, можно плавно менять E_g. Твердые растворы на основе A^3B^5 позволяют перекрыть весь диапазон изменения ширины запрещенной зоны: 0,2 эВ < E_g < 2,5 эВ. Возможность изменять ширину запрещенной зоны и диэлектрическую проницаемость позволяет эффективно управлять движением носителей. Это обстоятельство позволяет, например, создавать оптоэлектронные приборы в диапазоне от 0,51 до 7,6 мкм.

При формировании гетероструктур существует ряд ограничений. *Электронное* ограничение связано с разрывами в зонах. Если ΔE_c и $\Delta E_v >> kT$, где T — температура кристалла, то сквозным диффузионным током в двойной гетероструктуре можно пренебречь. Происходит локализация неравновесных носителей зарядов в узкозонной части гетероструктуры, ограниченной более широкозонными полупроводниками. Плотность тока прямого смещения определяется рекомбинацией носителей заряда в узкозонном активном слое. Величина этого тока может быть описана уравнением $j = q\Delta md/\tau$, где Δm — изменение концентрации неравновесных носителей, q — заряд электрона, d — толщина узкозонного p-слоя, τ — время жизни носителей. Если толщина p-слоя больше диффузионной длины неравновесных носителей L ($d > L$), то за счет электронного ограничения концентрация неравновесных носителей Δm в тонком p-слое будет в L/d раз больше, чем в толстом. В этом случае говорят о высокой эффективной концентрации носителей в двумерном электронном газе.

Оптическое ограничение, или волноводный эффект, связано с разными значениями коэффициентов преломления в узкозонном (n_1) и широкозонном (n_2) полупроводниках ($n_1 > n_2$). В этом случае имеет место волноводное распространение света, обусловленное эффектом полного внутреннего отражения на границе раздела сред. При этом необходимо выполнение условия $d > \lambda$, где λ — длина световой волны. Волноводный эффект наблюдается и при введения излучения извне. Волноводные свойства гетероструктур можно изменять внешними воздействиями. Например, возбуждая в узкозонном слое неравновесные носители и изменяя их концентрацию, можно менять диэлектрическую проницаемость узкозонного слоя. Следовательно, можно менять параметры волновода. Возможно создание приборов на основе трех- и четырехкомпонентных растворов.

Гетеропереходы получают методом жидкофазной эпитаксии, осаждением из газовой фазы, а также методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В методе жидкофазной эпитаксии осаждение эпитаксиального слоя происходит из раствора или расплава, находящегося в контакте с поверхностью подложки. Наиболее эффективен метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Он позволяет контролировать структуру и состояние поверхности под-

ложки, регулировать плотность молекулярного потока и, соответственно, скорость роста кристалла, осуществлять локальную кристаллизацию, получать резкие межслойные границы. С помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии можно выращивать сверхтонкие слои толщиной 1–100 нм, которые необходимы для создания гетероструктур.

На основе гетероструктур можно создавать квантовые ямы, квантовые точки, сверхрешетки (см. ниже), проводить многослойную застройку решетки. Квантовые ямы получают путем расположения тонкого слоя полупроводника с узкой запрещенной зоной между двумя слоями полупроводника с широкой запрещенной зоной. Электроны оказываются запертыми в одном направлении. Электронный газ в квантовой яме становится двумерным. Глубина квантовой ямы составляет ~0,35 эВ, что соответствует двум дискретным уровням. Следует заметить, что волновые функции на границе ямы не обращаются в ноль. Из этого следует, что электрон можно обнаружить и за границами потенциальной ямы. Квантовые проволоки и квантовые точки технологически формируются на границе разделов двух полупроводников в области нахождения двумерного электронного газа.

На основе гетероструктур разработаны приборы оптоэлектроники — гетеролазеры, гетеросветодиоды. Помимо этого они используются для создания приемников оптического излучения — фотодиодов, фототранзисторов и фототиристоров.

3.1.4. Сверхрешетки

На основе гетеропереходов можно сформировать сверхрешетки. *Сверхрешетки* представляют собой твердотельную периодическую структуру, в которой на носители заряда наряду с потенциалом кристаллической решетки действует дополнительный встроенный потенциал. Таким потенциалом является одномерный потенциал $V(z)$, период которого d меньше длины свободного пробега электронов, но значительно больше постоянной решетки a. Прохождение частиц через систему чередующихся потенциальных прямоугольных барьеров может быть рассмотрено в рамках модели Кронига–Пенни, в основу которой положена последовательность прямоугольных барьеров и кванто-

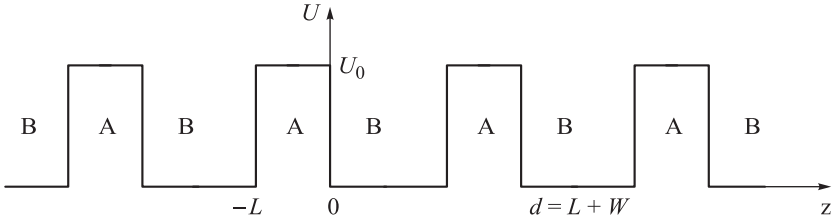


Рис. 3.2. Одномерный периодический потенциал Кронига–Пенни

вых ям (рис. 3.2). В этом случае период $d = L + W$, а потенциал меняется по закону

$$V(z) = V(z + d) = V(z + 2d).$$

Решение уравнения Шредингера ищется в виде функций Блоха:

$$\psi(z) = V(z)\exp(ikz),$$

где k — волновой вектор; $V(z)$ — амплитуда блоховской функции. Анализ решения уравнения показывает, что энергетический спектр сверхрешетки разбивается на зоны запрещенных и разрешенных значений энергии. Энергетический спектр определяется толщиной слоев сверхрешетки, номером зоны i и волновым вектором $\overline{V}_z$. Энергетический спектр одномерных сверхрешеток резко анизотропен.

Сверхрешетки можно получать путем создания многослойных структур с толщинами слоя в пределах 80–100 Å, например, методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Другой способ создания сверхрешеток — формирование в полупроводнике структуры с периодическим изменением уровня легирования. Сформированная таким образом последовательность гомопереходов также является сверхрешеткой.

Упрощенная зонная диаграмма сверхрешетки структуры $GaAs–Al_xGa_{1-x}As$ приведена на рис. 3.3. Ввиду того, что полупроводниковые слои не легированы (рис. 3.3, *а*), уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны. Степень легирования можно модулировать путем введения Al. Зонная диаграмма переменно-легированной сверхрешетки представлена на рис. 3.3, *б*.

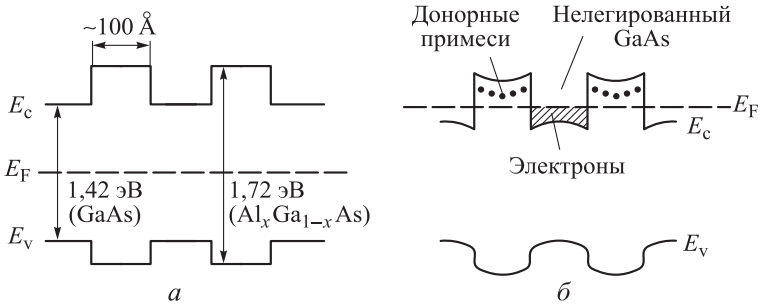


Рис. 3.3. Зонные диаграммы сверхрешеток из чередующихся слоев GaAs и $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ (*а*) и легированной сверхрешетки (*б*)

В этой системе уровень Ферми лежит вблизи дна зоны проводимости. Край зоны проводимости в GaAs находится ниже донорных уровней в $Al_xGa_{1-x}As$, и электроны с донорных примесей перейдут в область GaAs. Ионизированные атомы донорной примеси в слоях $Al_xGa_{1-x}As$ и электроны, перешедшие в GaAs, будут пространственно разделены, поэтому в слое GaAs подвижность электронов будет существенно выше, чем в легированном объемном материале GaAs с такой же концентрацией электронов. Также плотность электронов в GaAs будет существенно выше плотности примесных центров рассеяния в том же материале. То есть в переменно-легированных сверхрешетках подвижность носителей существенно выше, чем в объемном материале.

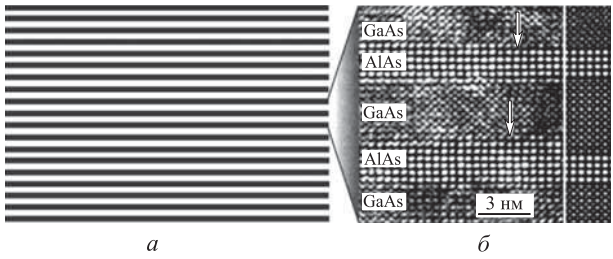


Рис. 3.4. Изображение поперечного среза (100) сверхрешетки GaAs/AlAs: *а* — структура сверхрешетки; *б* — фрагмент с высоким разрешением. Получено с помощью растровой электронной микроскопии

На рис. 3.4 приведены поперечные срезы (100) сверхрешеток GaAs/AlAs, выращенных послойно методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Если приложить напряжение перпендикулярно многослойной структуре, то может наступить резонансное туннелирование электронов.

Различают следующие виды сверхрешеток:

— композиционные сверхрешетки — эпитаксиально выращенные периодически чередующиеся тонкие слои полупроводников с различной шириной запрещенной зоны;
— легированные сверхрешетки, в которых периодический потенциал образуется путем чередования ультратонких слоев *n*- и *p*-типов полупроводника, отделяемых друг от друга нелегированными слоями;
— спиновые сверхрешетки, образованные периодическим чередованием слоев одного и того же полупроводника: одни слои легируются немагнитными примесями, а другие — магнитными; без магнитного поля запрещенная зона во всей сверхрешетке постоянна, периодический потенциал возникает при наложении магнитного поля;
— сверхрешетки, сформированные в двумерном электронном слое (например, в системе металл–диэлектрик–полупроводник) путем периодической модуляции плоскости поверхностного заряда;
— сверхрешетки, потенциал в которых создается периодической деформацией образца в поле мощной ультразвуковой или стоячей световой волны.

Наряду со сверхрешетками из полупроводников, существуют также магнитные сверхрешетки и сегнетоэлектрические сверхрешетки. Сверхрешетки весьма перспективны для создания генераторных, усилительных и преобразовательных устройств в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Большие перспективы открываются и у оптоэлектронных приборов, реализованных на сверхрешетках. Сверхрешетки на ферромагнитных материалах позволили создать структуры с гигантским магнетосопротивлением, нашедшим широкое применение в устройствах памяти.

Контрольные вопросы к разделу 3.1

1. Что такое гетеропереход? Какие гетеропереходы вы знаете?
2. Изобразите зонную диаграмму гетероперехода.
3. Что подразумевается под понятием «сродство к электрону»?
4. Какими отличительными признаками обладают гетероструктуры?
5. Расскажите о структуре сверхрешетки. Нарисуйте ее зонную диаграмму.
6. Какие приборы наноэлектроники реализованы на гетеропереходах?

Литература к разделу 3.1

1. *Алферов Ж. И.* Гетеропереходы в полупроводниках и приборы на их основе // Наука и человечество. — М.: Наука, 1975.
2. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор *А. Л. Асеев*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. *Бузанева Е. В.* Микроструктуры интегральной электроники. — М.: Радио и связь, 1990.
4. *Шур М.* Современные приборы на основе арсенида галлия; пер. с англ. — М.: Мир, 1991.

3.2. Углеродные наноматериалы

3.2.1. Аллотропные модификации углерода

Углерод — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева, порядковый номер 6, атомная масса 12,011. Известен с глубокой древности — древесный уголь служил для восстановления металлов из руд, алмаз всегда считался драгоценным камнем.

Аллотро́пия (от др.-греч. αλλοζ — другой, τροποζ — поворот, свойство) — существование одного и того же химического элемента в виде простых веществ, различных по строению и свойствам, так называемых аллотропных модификаций. Углерод — вещество с самым большим числом аллотропных модификаций (обнаружены уже более 8), причем его аллотропные модификации наиболее радикально отличаются друг от друга — от мягкого к твердому, непрозрачного к прозрачному, абразивного к смазочному. Рассмотрим основные модификации угле-

рода, использующиеся в устройствах наноэлектроники и смежных направлениях.

Графит (от греч. grapho — пишу) — аллотропная модификация углерода, наиболее устойчивая при обычных условиях. Это распространенный в природе минерал, его издревле использовали для изготовления тиглей и карандашей. Встречается обычно в виде отдельных чешуек, пластинок и скоплений, разных по величине и содержанию графита. Графит обладает 3D-структурой. Кристаллическая решетка графита — гексагональная (a = 0,24612 нм, теоретическая плотность 2,267 г/см^3). Состоит из параллельных слоев, образованных правильными шестиугольниками из атомов С. Углеродные атомы каждого слоя расположены против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях, положение слоев повторяется через один, а каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на 0,1418 нм (рис. 3.5, *а*). Внутри слоя атомы связаны ковалентными связями с образованием гибридных sp^2-орбиталей. Взаимодействие между слоями осуществляются ван-дер-ваальсовыми силами. Для природного графита межслоевое расстояние при нормальных условиях составляет 0,3354 нм.

Электрическая проводимость монокристаллов графита в направлении, параллельном базисной плоскости ($\rho = 0{,}385 \cdot 10^{-6}$ Ом · м), близка к металлической, в перпендикулярном направлении — в сотни раз меньше, чем у металлов ($52{,}0 \cdot 10^{-6}$ Ом · м). Величина ρ принимает минимальное значение в интервале 0–1000 °С, положение минимума смещается в область низких температур тем больше, чем совершеннее кристаллическая структура. Монокристаллы графита диамагнитны, магнитная восприимчивость велика в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям ($-22 \cdot 10^{-3}$), и незначительна в параллельном направлении ($-0{,}5 \cdot 10^{-3}$). Знак коэффициента Холла меняется с положительного на отрицательный при 2100 °С. Прочностные свойства графита изменяются с увеличением температуры. Для большинства искусственных графитов значение $\sigma_{раст}$ (предел прочности при растяжении) с повышением температуры возрастает в 1,5–2,5 раза, достигая максимума при 2400–2800 °С; $\sigma_{сж}$ (предел прочности при сжатии) увеличивается в 1,3–1,6 раза в интервале 2200–2300 °С, а модули упругости и сдвига возрастают в 1,3–1,6 раза в интервале 1600–2200 °С.

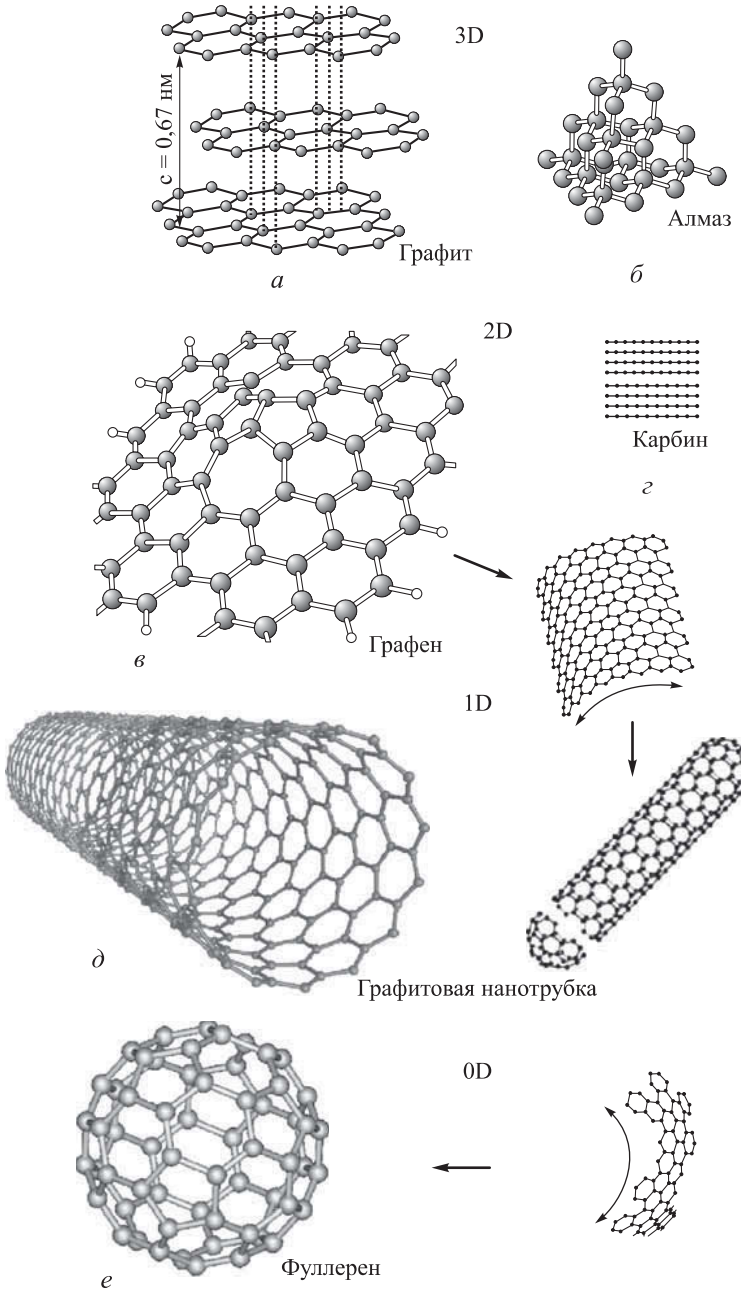


Рис. 3.5. Аллотропные модификации углерода

Алмаз (от греч. adamas — несокрушимый) — аллотропная модификация углерода. Кристаллическая решетка относится к типу ГЦК (a = 0,357 нм, z = 4). Алмаз является 3D-структурой. Кристаллы обычно имеют форму октаэдра, ромбододекаэдра, куба и тетраэдра (рис. 3.5, *б*). Они могут быть бесцветными или окрашенными (в желтый, коричневый, розовато-лиловый, зеленый, голубой, синий и черный цвета), прозрачными, полупрозрачными и непрозрачными. Для кристаллов характерны сильный блеск, высокий показатель преломления (2,417), люминесценция в УФ, катодных и рентгеновских лучах. При нормальных условиях алмаз метастабилен, но до того, как превратиться в устойчивую модификацию — графит, он может существовать неопределенно долго. При высокой температуре в вакууме или инертной атмосфере, не плавясь, переходит в графит. Алмаз — самое твердое и наименее сжимаемое из всех известных веществ (твердость по шкале Мооса 10; коэффициент сжимаемости $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ Па$^{-1}$), хрупок. В природе алмаз встречается в виде монокристаллов и поликристаллических образований (борт, баллас, карбонадо). Единица массы алмаза — карат (1 карат = 0,2 г). Алмаз не взаимодействует с кислотами и щелочами в отсутствие окислителей.

Лонсдейлит также называют гексагональным алмазом. Лонсдейлит — одна из аллотропных модификаций углерода с гексагональной кристаллической решеткой. Элементарная ячейка алмаза содержит восемь, а лонсдейлита — четыре атома углерода. Лонсдейлит относится к химическому классу металлоидов, химическая формула — C. Оптические свойства: прозрачный, коэффициент преломления от 2,40 до 2,41.

Карбин — аллотропная форма углерода на основе *sp*-гибридизованных углеродных атомов. Состоит из углеродных фрагментов с тройной (–C≡C–C≡C–) или двойной кумулированной (=C=C=C=C=) связью (полииновое строение и поликумуленовое строение) соответственно. Может быть линейным или образовывать циклические структуры (рис. 3.5, *г*). Карбин представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета (плотность 1,9–2 г/см^3), обладает полупроводниковыми свойствами. Получен в искусственных условиях из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причем под воздейст-

вием света его проводимость сильно увеличивается. На этом свойстве основано первостепенное его практическое применение — в фотоэлементах.

По результатам исследований структуры кристаллического карбина была предложена модель его элементарной ячейки. Согласно этой модели элементарная ячейка карбина образована параллельными зигзагообразными цепочками углерода, благодаря которым ячейка оказывается двуслойной. Толщину одного слоя составляет цепочка из шести атомов углерода. В нижнем слое цепочки плотно упакованы и расположены в центре и по углам гексагона, тогда как в верхнем слое центральная цепочка отсутствует, а в образовавшейся вакансии могут располагаться атомы примеси. Возможно, что они являются катализаторами кристаллизации карбина. Такая модель дает ключ к раскрытию феномена карбина и объясняет, в какой конфигурации может стабилизироваться в общем случае неустойчивая совокупность линейных цепочек углерода.

В наноэлектронике внимание исследователей сосредоточено на алмазе, графене, нанотрубках и фуллеренах. Рассмотрим подробнее эти углеродные материалы.

3.2.2. Алмазные пленки

Использование естественных кристаллов алмаза исключается по экономическим соображениям. Однако синтез алмазных и алмазоподобных пленок — актуальная задача в электронике и наноэлектронике. Алмазы, содержащие различные примеси, ведут себя как полупроводники. Разработаны технологии осаждения алмазных пленок, толщина которых варьируется от сотен ангстрем до нескольких миллиметров. Тонкие алмазные пленки привлекают к себе все большее внимание благодаря таким уникальным свойствам, как чрезвычайно высокая твердость, высокая теплопроводность, прозрачность в широком оптическом диапазоне, большое удельное сопротивление. Сплошные алмазные пленки можно использовать как отводящую тепло подложку для микросхем. Алмазные пленки с введенными примесями применяются в качестве полупроводниковых материалов. В большинстве случаев специфические свойства пленок обусловливаются различными типами дефектов. Благодаря своим оптическим

свойствам алмазная пленка может служить защитным покрытием для инфракрасной оптики в неблагоприятных условиях окружающей среды.

3.2.3. Графен — двумерный монокристалл

Графе́н (англ. graphene) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная одним слоем атомов углерода, соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла (см. рис. 3.5, *б*). На рис. 3.6, *а* представлены две подрешетки атомов A и B. Подрешетка A переходит в подрешетку B путем сдвига на вектор трансляции $\mathbf{R} = m\mathbf{e}_1 + n\mathbf{e}_2$, где m и n — целые числа, $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ — вектора между соседними узлами подрешетками. Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках, обозначенное a_0, составляет 0,142 нм. Постоянную решетки a можно получить из простых геометрических соображений $a = \sqrt{3}a_0 = 0{,}246$ нм. Элементарная ячейка формируется как ромб *CDEF*. Кристаллическая структура определяет многие физические свойства кристалла.

В приближении сильно связанных электронов построена зонная структура графена. На внешней оболочке атома углерода находятся четыре электрона, три из которых образуют связи с со-

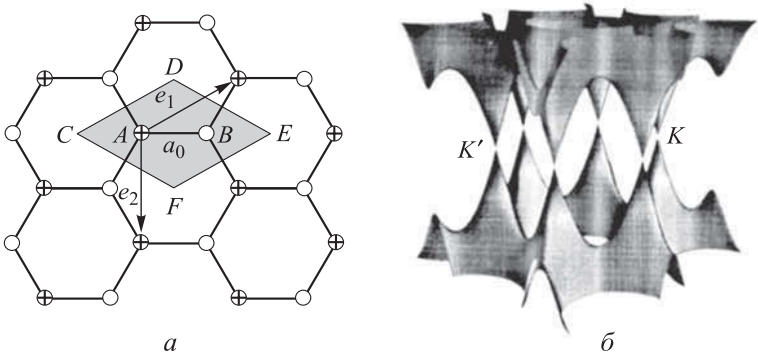
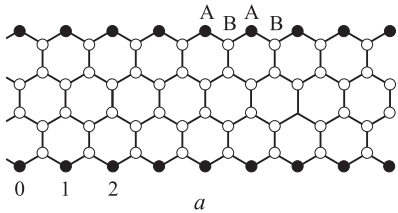


Рис. 3.6. Кристаллическая (*а*) и зонная (*б*) структура графена из двух подрешеток. Точки K' и K — места соприкосновения зоны проводимости и валентной зоны

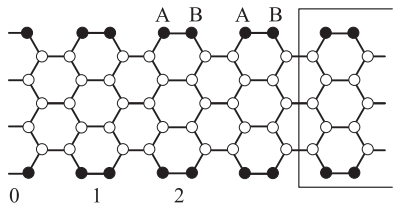
седними атомами. При этом перекрываются sp^2-гибридизированные орбитали. Оставшийся четвертый электрон находится в $2p_z$-состоянии, которое способствует образованию межплоскостных связей и энергетических зон. Полная волновая функция всех электронов кристалла записывается в виде суммы волновых функций электронов из разных подрешеток $\Psi = \psi_A + \kappa\psi_B$, где ψ_A — волновая функция подрешетки А, ψ_B — волновая функция подрешетки В, κ — вариационный параметр, определяемый из минимума энергии. Волновые функции ψ_A и ψ_B записываются в свою очередь в виде суммы волновых функций отдельных электронов в определенных подрешетках графена.

Две эквивалентные подрешетки формируют две энергетические зоны и две «конические» точки на уровне нулевого заряда носителей K и K', в которых валентная зона и зона проводимости соприкасаются. В результате носители заряда в графене ведут себя как безмассовые квазичастицы. При низких значениях энергии они описываются релятивистским уравнением Дирака с постоянной «эффективной» скоростью света $v_f = 10^8$ см/с. Эта величина составляет 1/300 скорости света! При этом электроны и дырки являются фермионами с полуцелыми значениями спина и заряда. Важно отметить, что аналоги таких безмассовых заряженных фермионов неизвестны.

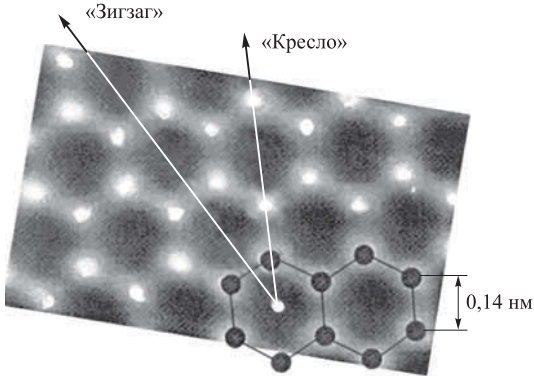
Нулевая масса носителей заряда графена обусловливает их исключительно высокую подвижность — параметр, характеризующий пригодность материала для применения в современной электронике. Значение подвижности носителей в графене при комнатной температуре и плотности носителей 10^{12} см$^{-2}$ составляет 20 м^2/(В · с). Заметим, что подвижность носителей в кремнии составляет 0,15 м^2/(В · с), а в широко используемом арсениде галлия — 0,85 м^2/(В · с). Соответствующее значение удельной проводимости слоя графена составляет 10^{-6} Ом · см. При повышении температуры подвижность падает. Это связано с тем, что графен не представляет собой идеально плоский лист и имеет рифленую поверхность. При увеличении температуры морщины и выпуклости графена начинают вибрировать, что замедляет движение электронов. Ожидается, что реализация баллистического движения может вызвать увеличение подвижности носителей в свободновисящих пленках графена до 200 м^2/(В · с).



а



б



в

Рис. 3.7. Модельные структуры графеновых лент зигзагообразной (*а*), креслоподобной (*б*) форм и реальная структура графена с формированием лент типа «кресло» и «зигзаг» (*в*)

Отсутствие запрещенной зоны в графене не позволяет на его базе изготовить полевой транзистор, потому как никакое внешнее напряжение не сможет этот транзистор закрыть. Чтобы получить графеновый транзистор, необходимо создать в нем запрещенную зону. Один из способов формирования запрещенной зоны в однослойном графене — изготовление структур нулевого размера или так называемых *графеновых нанолент*. Наноленты графена, длина которых не намного больше ее ширины, могут иметь свойства металла или полупроводника, в зависимости от атомной структуры краев. Различают креслоподобную и зигзагообразную формы лент (рис. 3.7).

Наноленты, формируемые путем разрезания листа графена вдоль зерен, имеют зигзагообразную структуру и характеризуются в основном свойствами металла, тогда как при разрезании листа вдоль зерен образуется креслоподобная структура. В графеновой ленте такой структуры возможно наличие запрещенной зоны, и тогда графен сможет обладать свойствами полупроводника. Более того, шириной запрещенной зоны можно управлять, изменяя длину наноленты. Сформировать наноленты можно методами литографии и травления по стандартной микроэлектронной технологии либо сочетанием термического и ультразвукового отшелушивания графита из раствора и нанесения его на подложку. Интерес к графену возобновился после открытия углеродных нанотрубок, поскольку вся первоначальная теория строилась на простой модели нанотрубки как развертки цилиндра. Поэтому теория для графена в приложении к нанотрубкам достаточно хорошо проработана.

Попытки получения графена, прикрепленного к другому материалу, начались с экспериментов, использующих простой карандаш, и продолжились с использованием атомно-силового микроскопа для механического удаления слоев графита, но были неудачными. Наконец, в 2004 г. российскими и британскими учеными была опубликована работа в журнале *Science*, а которой сообщалось о получении графена на подложке окисленного кремния. Стабилизация двумерной пленки достигалась благодаря наличию связи с тонким слоем диэлектрика SiO_2 по аналогии с тонкими пленками, выращенными с помощью МЛЭ. Впервые были измерены проводимость, эффект Шубникова—де Гааза, эффект Холла для образцов, состоящих из пленок углерода с атомарной толщиной. Графен стал реальным претендентом на роль одного из основных материалов микроэлектроники в посткремниевую эпоху. Уже сегодня разработаны экспериментальные образцы транзисторов с баллистическим транспортом носителей при комнатной температуре, элементы памяти, газовые сенсоры с экстремальной чувствительностью, графеновый одноэлектронный транзистор, жидкокристаллические дисплеи и солнечные батареи с графеновыми прозрачными электродами, спиновый транзистор. Ожидается, что медные проводники в микросхемах будущего заменят на графеновые, графен станет основным материалом кван-

товой и оптической электроники. Графен в 200 раз крепче стали и должен найти широкое применение в устройствах наноэлектромеханики.

3.2.4. Нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. По существу такая нанотрубка — это всего лишь одна молекула, состоящая из миллиона атомов углерода. Поверхность нанотрубок сформирована из правильных шестичленных углеродных циклов, или гексонов. Концы нанотрубок обычно закрыты полусферическими крышками (рис. 3.8).

Углеродные нанотрубки обладают уникальными электрическими и механическими свойствами (прочность, жесткость, ударная вязкость, химическая стойкость, теплопроводность и электропроводность). В зависимости от диаметра и хиральности (направления закрутки) проводимость УНТ может иметь металлический или полупроводниковый характер. Эти свойства в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными материалами для изготовления квантовых проводов и соединений. Соединяя нанотрубки разного размера и типа, можно создавать гетеропереходы, а затем функциональные устройства, вентили и цепи, которые можно назвать изделиями наноэлектроники.

Бездефектную углеродную нанотрубку можно представить себе как лист графита, свернутый в бесшовный цилиндр диамет-

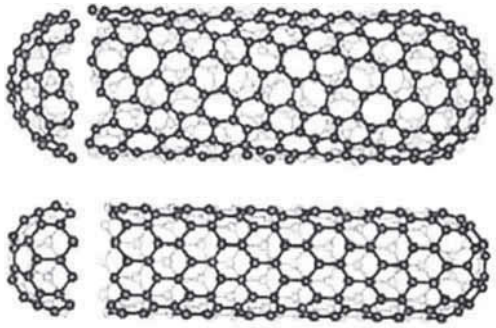


Рис. 3.8. Схематическое изображение идеальных нанотрубок

ром от ~1 до 120–150 нм и длиной до сотен микрометров. Углеродные нанотрубки могут иметь различную атомную структуру, причем трубки разной структуры имеют разные свойства. Нанотрубки могут быть одно- или многослойными, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно не превышает десятка или нескольких десятков. Расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите (0,34 нм), так что наименьший диаметр углеродных нанотрубок составляет ~0,7 нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев «задается» диаметром первого внутреннего слоя. Если внутренняя оболочка представляет собой C_{60}, то второй слой — C_{240}, третий — C_{540} и т. д. Сохранение межслоевых расстояний, близких к 0,34 нм, возможно лишь при условии изменения хирального угла при переходе от слоя к слою. Следует помнить, что процесс формирования нанотрубок детально еще не изучен.

При синтезе выделяются различные по строению УНТ. В качестве основы для создания функциональных материалов преимущество имеют более однородные однослойные нанотрубки, которые к тому же обычно содержат меньше дефектов. В большинстве случаев концы УНТ закрыты полусферическими или коническими крышечками, в которых конфигурация атомов углерода менее устойчива, поэтому эти места проявляют несколько более высокую химическую активность, чем боковые поверхности. Полусферические крышечки представляют собой как бы половинки молекул фуллеренов.

Для нанотрубок характерно образование сравнительно прочных агрегатов (их называют также пучками, сростками, связками, «канатами»), в которых оси отдельных нанотрубок располагаются параллельно друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет ~0,34 нм. Эти агрегаты возникают за счет ван-дер-ваальсовых сил.

Большие перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов открывает модифицирование углеродных нанотрубок, которое может быть осуществлено несколькими способами:

1) заполнением внутренних полостей нанотрубки веществами, изменяющими их электронные, магнитные или механические свойства;

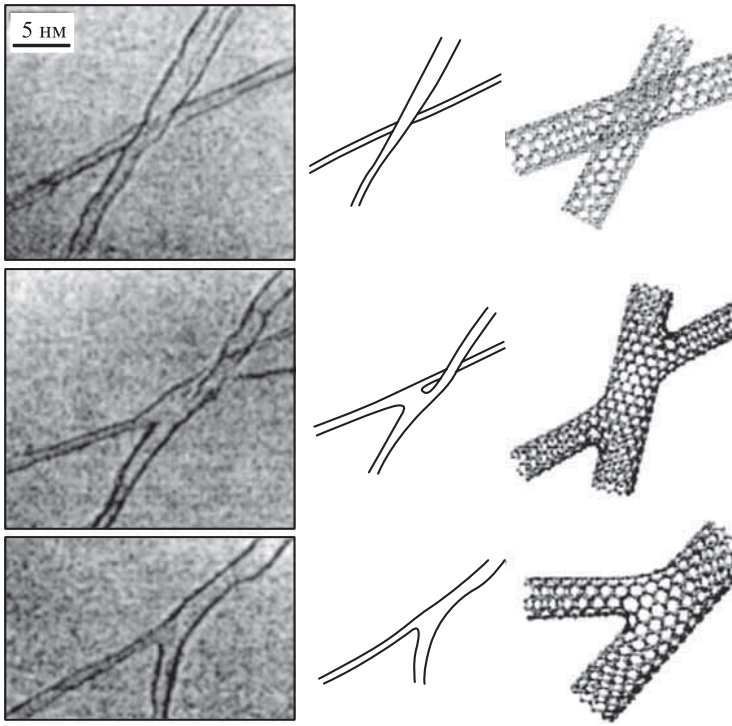


Рис. 3.9. Модификации Y-образных нанотрубок

2) прививкой к концам нанотрубки различных функциональных групп;
3) замещением части углеродных атомов в нанотрубке на атомы других элементов;
4) частичным или полным «раскрытием» двойных связей на боковых поверхностях нанотрубки путем присоединения определенных реагентов;
5) интеркаляцией (внедрением) атомов или молекул в межтрубное пространство сростков нанотрубок.

Разработана технология изготовления выращивания Y-образных нанотрубок, которые нашли применение в ряде устройств, например, нанотранзисторах на нанотрубках (рис. 3.9).

Электрические свойства. Наиболее интересное свойство УНТ заключается в том, что они могут иметь металлический или полупроводниковый тип проводимости в зависимости от их диаметра и хиральности. При синтезе обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства, и одна треть — металлические. Металлические трубки обычно имеют кресельную архитектуру.

Известно, что электроны в квантовой теории можно рассматривать как волны. Если длина волны электрона не укладывается целое число раз на длине окружности трубки, она интерферирует сама с собой с погашением (то есть для проводимости вокруг цилиндра пригодно ограниченное количество состояний). Доминирующим направлением проводимости остается направление вдоль трубки, что функционально делает углеродную нанотрубку одномерной квантовой проволокой. Электронные состояния трубки не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны, а разбиваются на одномерные подзоны.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Согласно оценкам, они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод таких нагрузок не выдерживает из-за того, что джоулев нагрев приводит к плавлению металла. Одна из причин высокой проводимости УНТ — очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а следовательно, и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, т. е. трубки являются очень хорошими проводниками тепла.

Углеродные нанотрубки при низких температурах демонстрируют отрицательный магниторезистивный эффект, проявляющийся в уменьшении сопротивления при увеличении магнитного поля. Этот эффект обусловлен тем, что приложенное к трубке магнитное поле приводит к появлению новых энергетических уровней электронов, связанных с их спиральным движением в магнитном поле. Другими словами, появляется большее количество возможных состояний для увеличения энергии электронов, что повышает проводимость материала.

Механические свойства. Углеродные нанотрубки очень прочны. Если к закрепленному концу вертикальной тонкой проволоки прикрепить груз, то проволока растянется. Механическое напряжение в проволоке σ будет пропорционально относительной деформации ε : $\sigma = E\varepsilon$. Коэффициент пропорциональности E, называемый модулем Юнга, — свойство конкретного материала, характеризующее его упругость. Чем больше значение E, тем материал менее податлив. Модуль Юнга стали в ~3000 раз больше, чем резины и составляет 0,21 ТПа. Модуль Юнга углеродных нанотрубок колеблется от 1,28 до 1,8 ТПа, т. е. в ~10 раз больше, чем стали. Следовательно, углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это совсем не чувствуется из-за того, что трубка очень тонкая. При изгибе нанотрубка гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений, тогда как большинство материалов ломаются из-за присутствия в них дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Стенки жк УНТ имеют высокую степень структурного совершенства (очень малое количество или отсутствие структурных дефектов). Другая причина такой прочности состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Это уникальное качество обусловлено sp^2-гибридизацией и их способностью перегибридизироваться при изгибе. Степень изменения и коэффициенты s–p-смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи.

Разумеется, прочность и жесткость — не одно и то же. Модуль Юнга — мера жесткости или упругости материала. Предел прочности характеризует необходимое для разрыва напряжение. Предел прочности однослойной УНТ составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки в ~20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки тоже имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 0,007 ТПа (7 ГПа) и модуль Юнга 0,6 ТПа.

Применение углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки с их уникальными свойствами в сочетании с наномасштабной геометрией — почти идеальные материалы для многих применений, в частности, в качестве элементов с высокой поле-

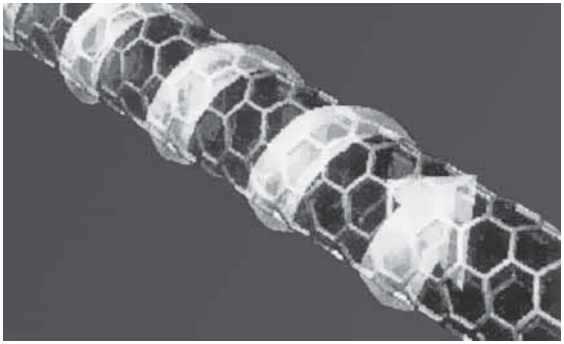


Рис. 3.10. Схема движения электрона по стенке нанотрубки и образование магнитного момента

вой эмиссией в дисплеях, вакуумных лампах; для разработки новых способов генерации микроволнового излучения, для изготовления квантовых проводов, соединений или целых устройств; в полевых транзисторах в качестве проводящего канала, в качестве зонда в АСМ, переключающих элементов в компьютере, топливных элементов и многих других.

Интересны и физические явления и эффекты, связанные с нанотрубками. При движении электрона вокруг атомного ядра возникает орбитальный магнитный момент $\mu_{орб}$, величина которого зависит от радиуса электронной орбиты (0,1 нм) и имеет порядок магнетона Бора $\mu_Б$. Магнетон Бора представляет собой единицу измерения магнитного момента $\mu_Б = q\hbar/(2m_e c) = 0{,}9274 \cdot 10^{-20}$ эрг/Г с, где m_e — масса электрона; q — его заряд. Если заставить электрон вращаться вокруг стенки нанотрубки, то также возникнет магнитный момент (рис. 3.10). В этом случае при радиусе нанотрубки ~1 нм величина магнитного момента должна быть на порядок больше, чем магнетон Бора. Эксперименты подтвердили ожидания: в нанотрубках было получено значение $\mu_{орб} = (10–20)\,\mu_Б$. Наличие орбитального момента оказывает существенное влияние на энергетические уровни нанотрубки. Этот факт позволяет изменять физические характеристики нанотрубок в их практическом применении.

Углеродная нанотрубка — зонд АСМ. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) использует острую иглу, установленную на кончике кантилевера, которым сканируют поверхность материала на небольшой высоте, измеряя прогиб кантилевера. Высокой чувст-

вительности и разрешения можно добиться, работая в режиме квазиконтакта иглы с поверхностью. При этом измеряют изменение амплитуды смещений кончика кантилевера, осциллирующего вблизи частоты резонанса, при легком касании поверхности зондом. Единственная сложность состоит в том, что если поверхность слишком твердая, касание может сломать иглу. Использование в качестве материала иглы углеродных нанотрубок может стать решением данной проблемы. Нанотрубка прикреплялась к игле обычного кремниевого кантилевера сбоку с помощью мягкого акрилового клея. Если при ударе нанотрубки о поверхность возникает сила бóльшая, чем критическая сила продольного изгиба, возникает неустойчивость Эйлера; нанотрубка перегибается, а не ломается и затем возвращается в исходное состояние. Склонность нанотрубок к складыванию вместо разрушения делает повреждения кончика маловероятным. Нанотрубка, используемая в качестве зонда для АСМ, обладает еще одним полезным свойством: она служит в качестве демпфера, который смягчает удар при каждом касании поверхности. Такой зонд может быть применен и в контактных режимах измерения нормальной и латеральной компоненты сил взаимодействия с поверхностью. Благодаря малому поперечному сечению и большому отношению длины к диаметру такого зонда он может проникать в глубокие канавки на поверхности, которые недоступны для обычных зондов. Электропроводные нанотрубки могут использоваться и как зонды для сканирующей туннельной микроскопии.

Углеродные нанотрубки — идеальные соединительные нанопроводники. Основная цель разработчиков электронной техники — увеличение количества элементов на чипе. Подход к этой проблеме заключается в использовании элементов меньшего размера, более тонких соединяющих их проводников и в более плотной упаковке элементов на чипе. Однако при уменьшении поперечного сечения металлического, например медного, проводника увеличивается его сопротивление, а следовательно, и количество выделяющегося при протекании тока тепла. Нагрев может стать таким интенсивным, что возникнет опасность плавления или испарения проводников. Углеродные же нанотрубки диаметром 2 нм имеют чрезвычайно низкое сопротивление, что позволяет пропускать по ним большие токи без существенного нагрева. Это

делает их пригодными в качестве идеальных соединительных проводов. Очень высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их можно использовать и в качестве теплоотводов, позволяющих быстро отводить с чипа избыточное тепло.

Полевая эмиссия. Если вдоль оси углеродной нанотрубки приложить небольшое по величине электрическое поле, то с ее концов будет происходить очень интенсивная эмиссия электронов. Подобные явления называют *полевой*, или *автоэлектронной*, *эмиссией*. Интенсивную термоэлектронную эмиссию можно получить и при относительно невысоких температурах.

Эффект полевой эмиссии легко наблюдать, прикладывая небольшое напряжение между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок. Если достаточное количество трубок окажется перпендикулярными электроду, это позволит наблюдать полевую эмиссию. Одно из применений данного эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Мониторы телевизоров и компьютеров используют управляемую электронную пушку для облучения люминесцентного экрана, испускающего свет требуемых цветов. Корейская корпорация «Samsung» разработала плоский дисплей, использующий электронную эмиссию углеродных нанотрубок. Тонкая пленка нанотрубок помещается на слой с управляющей электроникой и покрывается сверху стеклянной пластиной, покрытой слоем люминофора. Ряд японских компаний использует эффект электронной эмиссии в осветительных вакуумных лампах, таких же ярких, как и обычные лампы накаливания, но более эффективных и долговечных. Другие исследователи используют этот эффект при разработке новых способов генерации микроволнового излучения.

Высокая электрическая проводимость углеродных нанотрубок означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может оказаться легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Это очень важный вопрос для военных, развивающих идеи цифрового представления поля боя в системах управления, контроля и связи. Компьютеры и электронные устройства, являющиеся частями такой системы, должны быть защищены от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

Механическое упрочнение. Благодаря высокой прочности на разрыв и большому отношению длины к диаметру углеродные нанотрубки должны оказаться подходящим материалом для упрочнения композитов. Действительно, оказалось, что добавка 11,5 мас. % многослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,2 мкм к полипропилену приводит к двукратному увеличению его прочности на разрыв. Добавление 5 об. % нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с так же обработанным алюминием, но без армирования. В этом эксперименте композиты получали горячим прессованием и горячей экструзией. Алюминиевая пудра и углеродные нанотрубки смешивались и нагревались до температур выше 800 К в вакууме и затем сжимались стальными штампами. После этого из расплава экструзией вытягивали стержни. Эти результаты крайне важны тем, что была продемонстрирована возможность армирования металлов УНТ, причем в процессе последующей обработки нанотрубки оставались химически устойчивыми. Получая более однородное распределение и лучшее упорядочивание по ориентации углеродных нанотрубок в материале, можно достичь существенного увеличения прочности на разрыв. Теоретические оценки показывают, что при оптимальной доле трубок в материале ~10 об. % его прочность на разрыв должна увеличиться в 6 раз. Это применение, как и некоторые другие, требует масштабного недорогого способа производства.

Заметим, что углеродные нанотрубки, которым уделяется наибольшее внимание исследователей, не единственно возможная форма нанотабулярных структур. Весьма перспективными оказались нанотрубки на основе слоистых борсодержащих фаз. К ним относятся гексагональный нитрид бора, карбид, карбонитрид. Есть успехи в синтезе наноструктур кремния, карбидов металлов.

3.2.5. Фуллерены

Фуллерены — одна из форм существования углерода в природе. Это изолированные молекулы аллотропной модификации углерода или устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Фуллерены обычно представляют собой шарообразные молекулы C_{60} (рис. 3.11) или

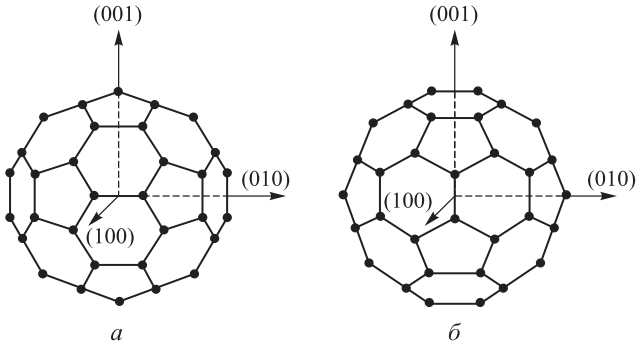


Рис. 3.11. Молекула фуллерена C_{60} в стандартных ориентациях (*а* и *б*) относительно кристаллографических осей

молекулы C_{70}. Поверхность молекул фуллерена состоит из пяти- и шестиугольников, образованных атомами С; внутри молекулы полные. Известны фуллерены, молекулы которых имеют более сложную форму (например, полых трубок — тубулены) и состоят из нескольких сотен атомов С. Диаметр молекулы C_{60} близок к 1 нм. Энергия связи атомов С велика и составляет 6,99 эВ/атом. Кристаллическая решетка C_{60} — гранецентрированная кубическая (ГЦК). По пластичности кристаллы C_{60} близки к графиту. В фуллеренах все связи между атомами С насыщены за счет их взаимодействия друг с другом. Число атомов углерода в многоатомном кластере углерода не произвольно, а подчиняется определенной закономерности (число атомов в кластере N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84 и т. д).

Свободных связей у молекулы C_{60} нет, чем и объясняется ее большая химическая и физическая устойчивость. Благодаря этому среди аллотропов углерода фуллерены и фуллериты — самые чистые. Валентные электроны распределены равномерно по сферической оболочке толщиной ~0,4232 нм. В центре молекулы остается практически свободная от электронов полость радиусом ~0,1058 нм. Такая молекула представляет собой как бы маленькую пустую клетку, в полости которой могут размещаться атомы других элементов и даже другие молекулы, не разрушая целостность самой молекулы фуллерена. Оказалось, что свойства «плененной» и такой же свободной молекулы почти не различаются.

Шарообразные молекулы C_{60} могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием ГЦК-решетки. В кристалле фуллерита молекулы C_{60} играют такую же роль, как и атомы в обычном кристалле. Расстояние между центрами ближайших молекул в ГЦК-решетке, удерживаемых слабыми силами Ван-дер-Ваальса, составляет ~1 нм. К многообразным фуллереновым производным относятся также интеркалированные соединения и эндоэдральные фуллерены (или эндоэдральные комплексы). В процессе интеркаляции примеси вводятся в пустоты кристаллической решетки фуллерита. Эндоэдральные фуллерены образуются при внедрении атомов различного сорта внутрь кластера C_n. Большинство эндоэдральных металлофуллеренов в настоящее время производятся либо в процессе формирования фуллеренов в присутствии чужеродного вещества, либо путем имплантации.

В результате внедрения в фуллерит атомных или молекулярных форм или интеркаляций возможен перенос зарядов. В молекуле C_{60} заполняется низший свободный уровень. Такие соединения принято называть *фуллеридами*.

Методы получения и разделения фуллеренов. Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При умеренном нагревании графита связь между отдельными слоями графита разрывается, однако разложения испаряемого материала на отдельные атомы не происходит. При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, из которых и происходит построение молекулы C_{60} и других фуллеренов. Для разложения графита при получении фуллеренов используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита. Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий.

Чаще всего для получения фуллеренов применяется дуговой разряд с графитовыми электродами в гелиевой атмосфере. Основная роль гелия связана, по-видимому, с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Оптимальное давление гелия находится в диапазоне $(\sim 1{,}4–2{,}8) \cdot 10^5$ Па. Основа метода проста: между двумя графитовыми электродами зажигается электрическая дуга, в которой испаряется анод. На

стенках реактора и на катоде осаждается сажа, содержащая от 1 до 40% (в зависимости от геометрических и технологических параметров) фуллеренов. Для выделения фуллеренов из фуллереносодержащей сажи, сепарации и очистки используют жидкостную экстракцию и колоночную хроматографию.

Применение фуллеренов. С химической устойчивостью и пустотелостью фуллеренов связаны возможности их применения в химии, микробиологии и медицине. Например, их можно использовать, как уже отмечалось, для упаковки и доставки в требуемое место не только атомов, но и целых молекул, в том числе органических, что неоценимо для фармацевтов и микробиологов. Фуллериты обладают свойствами полупроводников с шириной запрещенной зоной ~2 эВ. Поэтому их можно использовать для создания полевого транзистора, фотовольтаических приборов, солнечных батарей. Однако они вряд ли могут соперничать по параметрам с обычными приборами с развитой технологией на основе Si или GaAs. Гораздо более перспективно использование фуллереновой молекулы как готового наноразмерного объекта для создания приборов и устройств наноэлектроники на новых физических принципах.

Молекулу фуллерена, например, можно размещать на поверхности подложки заданным образом с помощью сканирующего туннельного микроскопа или атомного силового микроскопа и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации применяется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации — это наличие или отсутствие молекулы диаметром 0,7 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации. Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний, диспрозий, обладающих большими магнитными моментами. Фуллерен, внутри которого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. Эти комплексы (в виде монослойной пленки) могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до 10^{12} бит/см^2 (для сравнения оптические диски позволяют достичь поверхностной плотности записи 10^8 бит/см^2).

Фуллерены как новые материалы для нелинейной оптики. Фуллереносодержащие материалы (растворы, полимеры, жидкие кристаллы, фуллереносодержащие стеклянные матрицы) обладают сильно нелинейными оптическими свойствами и перспективны для применения в качестве оптических ограничителей (ослабителей) интенсивного лазерного излучения, фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм, частотных преобразователей и устройств фазового сопряжения.

Наибольшие успехи достигнуты в создании оптических ограничителей мощности на основе растворов C_{60}. В основе механизма оптического ограничения энергии излучения лежит явление насыщенного поглощения света с возбужденного электронно-колебательного уровня молекулы фуллерена. При больших плотностях вводимой энергии (более 20 Дж/см^2) дополнительно к эффекту нелинейного насыщенного поглощения с возбужденного уровня наблюдается дефокусировка пучка в образце, связанная с нелинейным поглощением, повышением температуры образца и изменением показателя преломления среды в области прохождения пучка. Эффект нелинейного ограничения пропускания начинается с ~0,2–0,5 Дж/см^2, уровень насыщенного оптического пропускания соответствует 0,1–0,12 Дж/см^2. При увеличении концентрации в растворе уровень ограничения плотности энергии снижается.

Для создания твердотельного оптического ограничителя существенна возможность введения фуллеренов в твердотельную матрицу при сохранении молекулы как целого и образования гомогенного твердого раствора. Необходим также подбор матрицы, обладающей высокой лучевой стойкостью, хорошей прозрачностью и высоким оптическим качеством. В качестве твердотельных матриц применяются полимеры и стеклообразные материалы. На основе золь–гель-технологии получен твердый раствор C_{60} в SiO_2. Образцы на его основе имели оптическое ограничение на уровне 2–3 мДж/см^2 и порог разрушения более 1 Дж/см^2. Описан также оптический ограничитель на полистирольной матрице и показано, что эффект оптического ограничения в этом случае в 5 раз лучше, чем для C_{60} в растворе.

Интеркаляционный фуллерит — сверхпроводник. Введение атомов примеси в фуллеритовую матрицу связано с явлением ин-

теркаляции. В интеркаляционных соединениях атомы или молекулы примеси захвачены между слоями кристаллической решетки. Формально химическая связь между интеркалянтом и матрицей отсутствует. Процессы интеркаляции широко изучаются, например, в графите, где атомы примеси внедряются в пространство между плоскостями решетки графита, не деформируя саму структуру кристалла.

Фуллерены представляют собой трехмерный тип интеркаляционных соединений. Диаметр молекулы C_{60} велик по сравнению с размерами большинства элементов Периодической таблицы химических элементов, что обусловливает очень большую для кристаллов, состоящих из атомов одного сорта, постоянную решетки (a = 1,42 нм; для сравнения в кремнии a = 0,54 нм, а в германии a = 0,57 нм); для высших фуллеренов величина a еще больше. Вследствие этого в межмолекулярные пустоты кристалла C_{60} (они в ГЦК-структуре составляют 26% объема элементарной ячейки) могут внедряться, не деформируя решетку, атомы примеси. Тем не менее, не все элементы могут формировать объемные интеркаляционные соединения — в основном это щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы.

Фуллерены C_{60} имеют большое сродство к электрону, щелочные металлы легко отдают электроны. Химический анализ показывает, что для достижения наивысшей проводимости фуллерита со структурой ГЦК необходима стехиометрия A_3C_{60}, где A — атом щелочного металла. Кристалл C_{60} — полупроводник, но при легировании щелочными атомами он становится проводником. При легировании C_{60}, например калием, до образования K_3C_{60} атомы калия ионизируются до K^+, а их электроны связываются с молекулой C_{60}, которая становится отрицательным ионом C_{60}^{3-}. Таким образом, каждая молекула C_{60} получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает C_{60} электропроводным. Легированный калием фуллерит K_3C_{60} при температуре 18 К является сверхпроводником. После замены калия на рубидий температура сверхпроводящего перехода возрастает до 28–29 К. Конечно, это значение не идет ни в какое сравнение с температурой сверхпроводящего перехода оксидных сверхпроводников, однако благодаря

прочности молекулы C_{60} сверхпроводники на их основе обладают большой стабильностью и этим выгодно отличаются от высокотемпературных оксидных сверхпроводников.

Фуллерены в качестве прекурсоров для роста алмазных пленок и пленок карбида кремния. Пленки широкозонных полупроводников, таких как алмаз и карбид кремния, перспективны для использования в высокотемпературной, высокоскоростной электронике и оптоэлектронике, включающей ультрафиолетовый диапазон. Стоимость таких приборов зависит от развития химических методов осаждения (CVD) пленок широкозонных материалов и совместимости этих методов со стандартной кремниевой технологией. Показано, что в микроволновом разряде происходит фрагментация молекулы C_{60} на C_2, которые служат подходящим исходным материалом для роста алмазных кристаллов. С использованием фуллеренов как прекурсоров роста и зародышеобразования были получены алмазные пленки высокого качества со скоростью роста 0,6 мкм/ч. Такая высокая скорость роста значительно снижает стоимость алмазов, полученных по CVD-технологии. Существующие ныне процессы получения карбида кремния требуют использования высоких температур (до 1500 °C), что плохо совместимо со стандартной кремниевой технологией. Используя фуллерены, карбид кремния удается получить путем осаждения пленки C_{60} на кремниевую подложку с дальнейшим отжигом при температуре не выше 800–900 °C со скоростью роста 0,01 нм/с на Si-подложке.

Фуллерены — материал для литографии. Благодаря способности полимеризоваться под действием лазерного или электронного луча (степень полимеризации в отдельных случаях превышает 10^6) и образовывать при этом нерастворимую в органических растворителях фазу, перспективно применение фуллеренов в качестве резиста для субмикронной литографии. Фуллереновые пленки обладают рядом достоинств: они выдерживают значительный нагрев, не загрязняют подложку, допускают сухое проявление.

Фуллерены могут служить основой для производства уникальных смазочных материалов. В силу своей химической и механической прочности фуллерены являются самыми маленькими и самыми прочными шарикоподшипниками.

Контрольные вопросы к разделу 3.2

1. Какие аллотропные модификации существуют у углерода?
2. Какими уникальными свойствами обладает графен?
3. Расскажите об электрических свойствах графена.
4. Каковы перспективы применения графена в наноэлектронике и на чем они основываются?
5. Что такое углеродные нанотрубки и какова их структура?
6. Какими уникальными свойствами обладают нанотрубки?
7. Приведите примеры применения углеродных нанотрубок.
8. Что такое фуллерен и какова его структура?
9. Какие области применения фуллеренов вы знаете?

Литература к разделу 3.2

1. *Эдисон У.* Аллотропия химических элементов. — М.: Мир, 1966.
2. *Novoselov K. S. et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. V. 306. P. 666.
3. *Novoselov K. S. et al*. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. 2005. V. 438, P. 197.
4. *Гуляев Ю. В. и др.* Нанотрубные углеродные структуры — новый материал эмиссионной электроники // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. С. 84.
5. *Дьячков П. Н.* Электронные свойства и применение нанотрубок. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
6. *Гуляев Ю. В.*, *Синицын Н. И.*, *Торгашев В. Г. и др*. Автоэлектронная эмиссия с углеродных нанотрубок и нанокластерных пленок // Радиотехника и электроника. 2003. Т. 48. № 11. С. 1399.
7. Фуллерены: Учебное пособие / *Л. Н. Сидоров*, *М. А. Юровская и др*. — М.: Изд-во «Экзамен», 2005.
8. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина*. — М.: Техносфера, 2005.
9. http://www.membrana.ru.
10. http://www.technologyreview.com.
11. http://www.dailytechinfo.org.

3.3. Мультиферроики

3.3.1. Классификация мультиферроиков

Мультиферроики (multiferroics) представляют собой наноматериалы, характеризующиеся двумя видами упорядоченности: магнитным (ferromagnetic) и сегнетоэлектрическим (ferroelectric). Соответственно эти материалы объединяют в себе свойства, характерные для каждого из классов в отдельности. К ним относятся спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект. Вместе с тем, мультиферроики приобрели новые свойства, связанные со взаимодействием магнитной и электрической подсистем. К ним относятся индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность, переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем, магнитодиэлектрический эффект, изменение диэлектрической постоянной под действием магнитного поля. На рис. 3.12 приведена системная классификация веществ по их физическим параметрам.

Магнитоэлектрики — вещества, у которых при помещении их в электрическое поле возникает магнитный момент, пропорциональный значению поля. Магнитоэлектрический эффект — результат взаимодействия двух подсистем ионного кристалла. Заряженные ионы образуют электрическую подсистему, а нескомпенсированные спиновые магнитные моменты формируют магнитную подсистему. Магнитоэлектрические материалы принято делить на два класса: гомогенные (однофазные) и композитные (двух- и многофазные). Гомогенными называют вещества, химический состав и физические свойства которых во всем объеме одинаковы или плавно меняются. В гомогенной системе из двух и более химических компонентов каждый компонент распределен в массе другого в виде молекул, атомов, ионов. Составные части гомогенной системы нельзя отделить друг от друга механическим путем. К гомогенным материалам относят $LiCoPO_4$, $TbPO_4$, $BiFeO_3$, пироксены с общей формулой $AMSi_2O_6$ (в этой формуле A и M — переходные металлы, например, $LiFeSi_2O_6$, $LiCrSi_2O_6$).

К композитным материалам относятся неоднородные сплошные материалы, состоящие из двух или более компонентов. В таких материалах структурно можно выделить матрицу, в которую

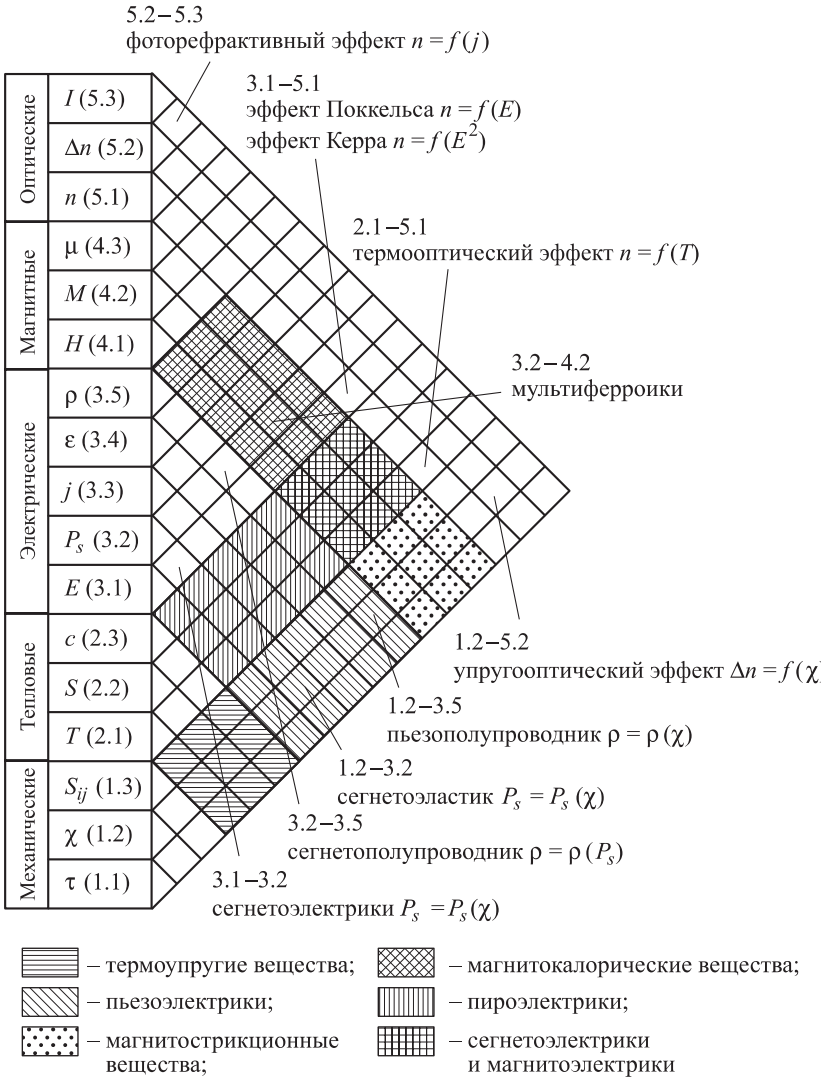


Рис. 3.12. Системная классификация веществ по их физическим свойствам; τ — механическое напряжение, χ — деформация, S_{ij} — упругие константы, T — температура, S — энтропия, c — удельная теплоемкость, E — напряжение электрического поля, P_s — поляризованность, j — плотность тока, ε — диэлектрическая проницаемость, ρ — удельное сопротивление, H — напряженность магнитного поля, M — намагниченность, μ — магнитная проницаемость, n — показатель преломления, Δn — двулучепреломление, I — интенсивность света

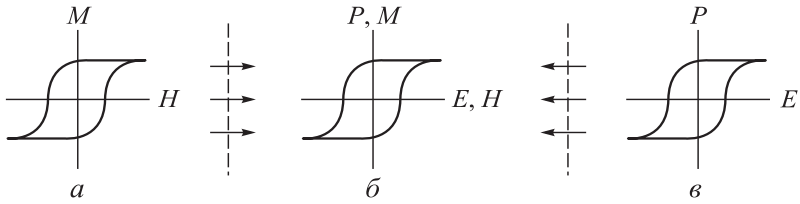


Рис. 3.13. Гистерезисные характеристики ферромагнетика (*а*), мультиферроика (*б*) и сегнетоэлектрика (*в*)

«вмонтированы» армирующие элементы, обеспечивающие необходимые механические характеристики материала. Например, феррит висмута ($BiFeO_3$) имеет сверхтонкие слои или доменные стенки.

Магнитоэлектрики и мультиферроики — два разных, но в то же время пересекающихся класса веществ. На рис. 3.13 приведены гистерисы ферромагнетика, сегнетоэлектрика и мультиферроика.

Отметим некоторые области применения мультиферроидных материалов. Мультиферроики могут стать естественным решением проблемы поиска материалов для магнитоэлектрических преобразователей. Преобразование магнитного поля в электрическое напряжение с помощью магнитоэлектриков не требует протекания электрических токов, что снижает омические потери; диэлектрические свойства мультиферроиков избавляют также от потерь, связанных с вихревыми токами. Емкостные элементы на основе магнитоэлектриков хорошо совмещаются с планарной технологией, требованиями миниатюризации, концентрацией магнитного поля в малых объемах. Мультиферроидные материалы целесообразно использовать для детектирования магнитного поля, используя элементы на гигантском магнетосопротивлении, а также в устройствах магнитной памяти.

3.3.2. Магнитные полупроводники

Магнитными полупроводниками называют вещества, в которых сочетаются полупроводниковый тип электропроводимости с различными типами магнитного упорядочения. Электромагнитный спектр магнитных полупроводников определяется двумя подсистемами: 1) подвижные носители зарядов — электроны и дырки, по-

движность которых в магнитных полупроводниках невелика по сравнению с известными полупроводниками; 2) локализированные электроны атомов переходных или редкоземельных металлов.

Создание магнитных полупроводников — актуальная задача материаловедения в области спинтроники. Зонная структура магнитного полупроводника существенно сложней двухзонной структуры обычных полупроводников, металлов и диэлектриков. У магнитного полупроводника имеется третья зона, которая образуется *d*- и *f*-электронами атомов переходных или редкоземельных элементов. Ферромагнитный полупроводник должен иметь температуру Кюри (температура, при которой ферромагнетик теряет свои свойства) выше комнатной температуры и допускать создание зон с *n*- и *p*-типами проводимости в одном монокристалле.

Ферромагнитные полупроводники необходимы как источники спин-поляризованных электронов. Вместе с тем их можно интегрировать в традиционные полупроводниковые устройства. Определенный интерес исследователей вызывают *разбавленные* магнитные полупроводники, представляющие собой сплавы арсенида галлия с марганцем или другим ферромагнетиком. Наибольшая температура Кюри в магнитном твердом растворе GaMnAs с *p*-проводимостью составляет $T_К = 110$ К и ведется поиск ферромагнитных полупроводников с более высокой температурой Кюри, которые могли бы быть использованы в качестве спиновых инжекторов при температурах порядка комнатной и при слабом (или нулевом) внешнем магнитном поле.

3.3.3. Спин-электронные слоистые структуры

Нанотехнологические процессы позволяют синтезировать многокомпонентные материалы. Например, наноструктуры могут состоять из чередующихся квантовых слоев или квантовых точек. Такие структуры обладают уникальными физическими свойствами: спин-зависимое рассеивание электронов проводимости, косвенная обменная связь, поверхностная магнитная анизотропия. При определенных условиях ферромагнитная структура может быть преобразована в антиферромагнетик с антипараллельным направлением магнитных моментов. Для мультислоев Co–Cu такие магнитные фазовые переходы происходят с периодом ~1,0 нм. Выяснилось, что магнитная анизотропия возникает вследствие

нарушения симметрии на границах раздела между ферромагнитным и немагнитным материалами и появления напряжений из-за несоответствия параметров кристаллических решеток. Это позволяет получить слоистые наноструктуры путем изменения толщины слоев, а также и подбором соответствующих материалов.

В металлических многослойных структурах обнаружен эффект гигантского магнетосопротивления — квантово-механического явления, наблюдаемого в тонких пленках, состоящих из чередующихся ферромагнитных и немагнитных слоев. В такой системе эффект проявляется в существенном уменьшении электрического сопротивления в зависимости от взаимной ориентации намагниченности соседних магнитных слоев. Эта взаимная ориентация может быть изменена, например, приложением внешнего магнитного поля. В основе эффекта лежит спин-зависимое рассеяние электронов. В ферромагнитных материалах имеются два типа электронов в зависимости от ориентации их спинов («спин вправо» и «спин влево»). Электрон сохраняет направление спина на так называемой длине спиновой релаксации ~10 нм. При спин-зависимом распространении электронов она сильно различается для направлений спинов, параллельных и антипараллельных направлениям магнитных моментов атомов, на которых происходит рассеяние.

Электрическое сопротивление образца зависит от многих факторов, среди которых в магнитоупорядоченных материалах важную роль играет рассеяние на магнитной подрешетке кристалла. Если ориентация спина не совпадает с магнитным моментом слоя (антиферромагнитная конфигурация), то электрон не способен проникнуть в этот слой. Соответственно электросопротивление возрастает. При приложении внешнего магнитного поля происходит переход в ферромагнитную конфигурацию. При определенном значении внешнего магнитного поля электроны способны перескочить в смежные слои слоистой структуры. При этом сопротивление такой структуры значительно снижается (рис. 3.14).

На основе слоистых структур создаются спиновые вентили. Они состоят из двух магнитных слоев NiFe и Co, разделенных немагнитной прослойкой, например, медной пленкой. Особенность такой структуры проявляется в том, что намагниченность одного из слоев закреплена обменным взаимодействием со смежным антиферромагнитным материалом, в то время как направление намагни-

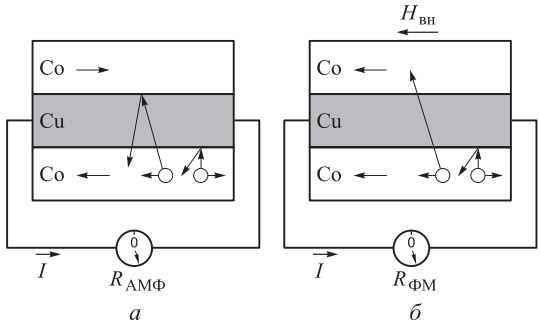


Рис. 3.14. Схема спинового рассеяния в трехслойной пленке антиферромагнитной (*а*) и ферромагнитной (*б*) конфигурациях: $H_{вн}$ — внешнее магнитное поле, I — ток, R — соответствующее сопротивление

ченности второго слоя может изменяться под действием внешнего магнитного поля. В такой слоистой структуре ферромагнитные слои очень слабо связаны, и поэтому изменение конфигурации магнитных моментов от антипараллельной к параллельной происходит в малых магнитных полях (рис. 3.15). В магнитном поле легко изменяется конфигурация магнитных моментов. Они выстраиваются вдоль внешнего поля, антипараллельно нижнему слою. Возникает явление гигантского магнетосопротивления. Подбор материала, его толщины позволяет создавать наноструктуры с заданными свойствами и обеспечить высокую чувствительность структур. На основе таких элементов созданы считывающие магниторезистивные головки в жестких дисках с плотностью записи свыше 100 Гбит/дюйм. Эффект гигантского магнетосопротивления проявляется в следующих материалах: FeCr, $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO$, $Co_{10}Cu_{90}$, $(Y,Ca)MnO_3$, EuTe, EuSe.

В слоистых структурах наблюдается магнитный туннельный переход. Этот переход формируется в структуре, состоящей из двух слоев ферромагнетика, разделенных изолятором. В качестве изолятора обычно применяется оксид алюминия Al_2O_3, толщина которого не превышает 2 нм. Однако электрон может просачиваться через этот слой изолятора. Такое явление известно как *туннелирование*. В ферромагнитном материале энергия электронов, различающихся ориентацией спинов, различна, поэтому и вероятность туннелирования электронов будет различна. Если

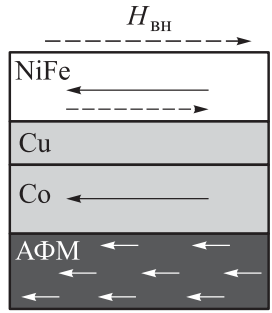


Рис. 3.15. Схема слоистой структуры для спинового вентиля: $H_{вн}$ — внешнее магнитное поле

магнитные моменты смежных слоев направлены параллельно, проводимость магнитного туннельного перехода велика, а если намагниченности антипараллельны, то вероятность туннелирования мала. Возникает эффект гигантского магниетосопротивления.

На использовании магнитного туннельного перехода основано такое перспективное приспособление, как магнитное оперативное запоминающее устройство (МОЗУ). Особенность МОЗУ заключается в том, что информация сохраняется не в виде электрических зарядов на обкладках конденсатора, как в динамическом ОЗУ, и не в виде состояния триггера, как в статическом ОЗУ, а в виде намагниченности слоя ферромагнетика. В качестве достоинств такого типа памяти декларируется весьма малое энергопотребление, высокое быстродействие, гигантская плотность хранения информации. Собственно, поддержание состояния намагниченности вообще не требует затрат энергии, как это происходит в жестких дисках. Высокая плотность хранения обусловливается небольшими размерами элементарной ячейки, для которой не требуется ни большого количества транзисторов, как для статического ОЗУ, ни отдельных схем регенерации, как для динамического ОЗУ. Эффект магнитного туннельного перехода используется в памяти МОЗУ для считывания информации из магнитной ячейки. Есть надежда создавать компьютеры, содержимое памяти которых не будет пропадать при отключении электропитания.

Структуры с магнитным туннельным переходом применяются в качестве считывающих головок в жестких дисках, а также для создания элементарных ячеек магниторезистивной оперативной памяти. Магнитный туннельный переход может служить основой «спинового аккумулятора», который «заряжается», благодаря воз-

действию мощного магнитного поля на наномагниты. Наномагниты преобразовывают магнитную энергию непосредственно в электроэнергию, без химической реакции. Электрический ток, производимый в этом процессе, называют *вращающимся поляризованным током*. Предполагается, что в будущем новый аккумулятор сможет приводить в движение автомобили и питать компьютеры.

Контрольные вопросы к разделу 3.3

1. Какие соединения называют мультиферроиками? Опишите их основные свойства.
2. Расскажите о магнитных полупроводниках.
3. Что такое спин-электронные слоистые структуры?
4. В чем проявляется эффект гигантского магнетосопротивления?
5. В каких структурах наблюдается магнитный туннельный переход и при каких условиях реализуется эффект гигантского магнетосопротивления?
6. Как работает спиновой вентиль?

Литература к разделу 3.3

1. *Гуляев Ю. В., Зильберман П. Е., Панас А. И., Эпштейн Э. М.* Спинтроника: обменное переключение ферромагнитных металлических переходов при малой плотности тока // УФН, 2009. Т. 179. С. 359.
2. *Аплексин С. С.* Основы спинтроники. — М.: Лань, 2010.
3. http://popnano.ru.
4. http://nano.sfedu.ru.research.
5. http://www.mma.ru/library.
6. http://issp.ras.ru.
7. http://tornado.biysk.ru.
8. http://perst.isssph.kiae.ru.

3.4. Полимерные материалы. Органические проводники и полупроводники

Многообразие полимерных композиций и возможность на их основе создавать материалы с широким диапазоном физико-химических свойств открывают возможность использовать их в микро- и наноэлектронике.

Органические проводники представляют собой соединения, содержащие наряду с углеродом элементы H, N, S, Se, O, P. Органические проводники имеют концентрацию подвижных носителей заряда меньше концентрации атомов, она может изменяться под влиянием температуры, освещения или малого количества примесей. Такие соединения обладают низким значением удельного сопротивления и такой же температурной зависимостью, как и металлы. Необходимое условие использования полимеров в приборах и устройствах микро- и наноэлектроники — соответствие их электрических свойств технологической перспективности в решении задач микроминиатюризации.

Такие условия позволили сформулировать следующие критерии пригодности полимерных материалов:

- достаточно высокая подвижность носителей $\geq 10^2$ см^2/(В · с), хотя бы вдоль одного из измерений;
- возможность варьирования концентрации носителей заряда в диапазоне 10^{16}–10^{20} см$^{-3}$;
- возможность использования технологических процессов, позволяющих мультиплицировать 3D-структуры, например, методом самосборки.

Анализ материалов позволил исследователям остановиться на полисопряженных системах. Среди органических полимеров выделим прежде всего полиацетилен, полипиррол, полифенилен, политиофен, полидиацетилен (рис. 3.16). Простейший из них — полиацетилен — линейный полисопряженный полимер, проводимость которого можно контролированно варьировать в широком диапазоне. Осуществляется это в процессе допирования или введения примеси без изоструктурного замещения. Полиацетилен существует в двух изомерных формах: *цис*- (низкотемпературная форма) и *транс*- (высокотемпературная форма). *Цис–транс*-переходы обратимы.

В процессе синтеза получают полиацетилен с диаметром волокна от 5 до 50 нм и длиной до 100 мкм. Плотность пленочных образцов лежит в пределах 0,4–0,9 г/см^3. Удельная поверхность достаточно велика и зависит от плотности d: при d = 0,4 г/см^3 значение $S_{\text{уд}}$ = 60 м^2/г. Допированный полиацетилен представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны E_g = 2,0 эВ для *цис*- и *транс*-форм.

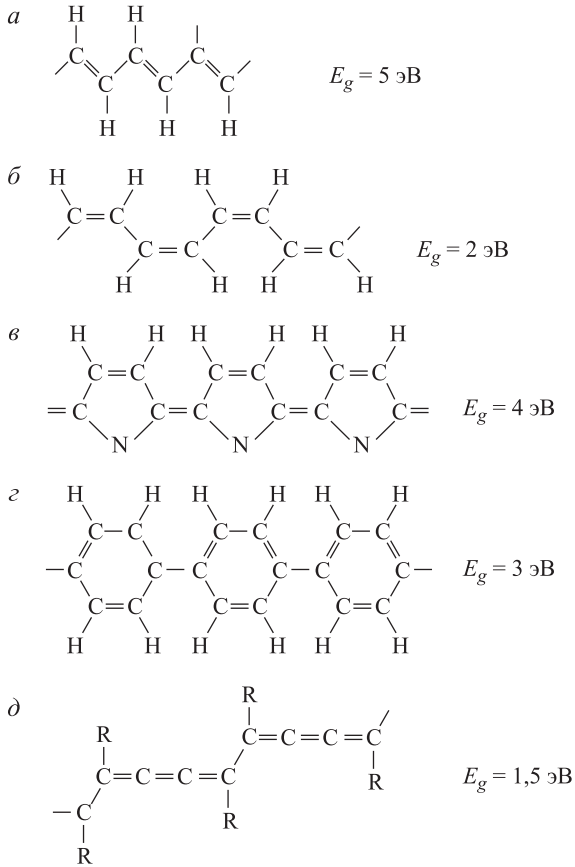


Рис. 3.16. Структура органических полимеров: *а* — полиацетилен (*транс*-форма); *б* — полиацетилен (*цис*-форма); *в* — полипиррол; *г* — полифенилен; *д* — полидиацетилен

Введением примесных молекул-доноров Na, K можно сформировать полупроводник с *n*-типом проводимости. Если ввести акцепторы в виде соединений AsF_5, SbF_5, F_2, Br, то обеспечивается *p*-тип проводимости. Проводимость пленок полиацетилена может меняться на 12 порядков. При контактировании двух образцов разного типа проводимости образуется *p–n*-переход.

Класс органических полупроводников полидиацетиленов также построен на основе полисопряженной главной цепи. Реакция

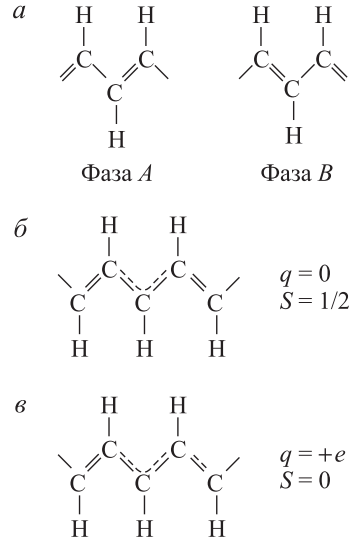


Рис. 3.17. Схема образования солитона в цепочке *транс*-полиацетилена

полимеризации инициируется радиационным или тепловым воздействием на мономер в твердой фазе. Направление роста цепей задается упаковкой мономера в исходном кристалле. При инициировании реакции цепи полимера прорастают через всю структуру, образуя твердофазный гомогенный раствор. Особый интерес представляет механизм проводимости полиацетиленовых цепочек $(CH)_x$. Каждый атом углерода в цепочке $(CH)_x$ имеет три δ-электрона sp^2-орбитали и один π-электрон p^2-орбитали: δ-электроны формируют глубоколежащие заполненные зоны, которые не участвуют в процессах проводимости. π-электроны формируют широкую полузаполненную зону. Имеется запрещенная зона, которая обусловлена димеризацией решетки.

В цепочке *транс*-изомера имеются два эквивалентных состояния — две фазы: *A* и *B* (рис. 3.17). В фазе *A* укорочены все четные связи, а в фазе *B* — нечетные (рис. 3.17, *а*). Допустим, что в какой-либо цепочке *транс*-полиацетилена имеются обе фазы димеризации (рис. 3.17, *б*). В таком случае существует определенным образом сформированная граница между фазами. Такая граница получила название «топологический солитон». Топологический солитон обладает важным свойством — он не может быть уничтожен без взаимодействия с другими солитонами. Одновременно

солитон представляет собой химические связи. В точке перехода на атоме углерода имеется неспаренный электрон. В целом же каждый атом углерода сохраняет свой заряд, причем солитон электрически нейтрален. Если удалить неспаренный электрон с солитона тем или иным способом, то заряд солитона станет $-q$, а спин — $S = 0$. Теперь предположим, что в результате взаимодействия с донорной примесью солитон захватил электрон. В этом случае заряд солитона станет $+q$, а спин по-прежнему $S = 0$ (рис. 3.17, *в*). Таким образом, солитоны, перемещаясь по цепочке, переносят электрический заряд. Размер солитона оценивается величиной 1,5 нм, поэтому он захватывает ~15 атомов в цепи $(CH)_x$. Солитоны в полиацетилене можно создавать и уничтожать внешними воздействиями, например, оптической накачкой или инжекцией носителей.

Заметим, что структура приведенных в качестве примеров полимеров различна. Локальная структура порошков и пленок полифениленов и полиацетиленов малоизучена. Пленки полипиррола и полифенилена отличаются локальным кристаллическим порядком. В них наблюдается регулярность в расположении легирующих примесей, а также стехиометричность состава легированного материала. Полидиацетилены представляют собой полимерные полупроводники, существующие в виде монокристаллов. Длина регулярной цепи полимера составляет 100 нм, а подвижность носителей ~20 $м^2/(В \cdot с)$. Общее свойство этих полимеров — наличие в них парных топологических солитонов.

Возможность создания глубоких уровней в запрещенной зоне оптической накачкой или униполярной инжекцией позволяет проводить запись информации с помощью солитонов. Под воздействием света с частотой $\nu \geq E_g/h$ в запрещенной зоне создается центральная солитонная зона, отвечающая за запись информации. Информация записывается в виде зарядового пакета, содержащего 10^3–10^4 электронов. На основе полиацетилена есть возможность формирования трехмерной памяти. Такая память представляет собой объем, имеющий структуру сэндвича из чередующихся слоев проводящих и непроводящих структур полиацетилена. В верхнем слое генерируется зарядовый пакет, который перемещается в глубь сэндвича. Длина записываемого слоя определяется в этом случае числом слоев полиацетилена.

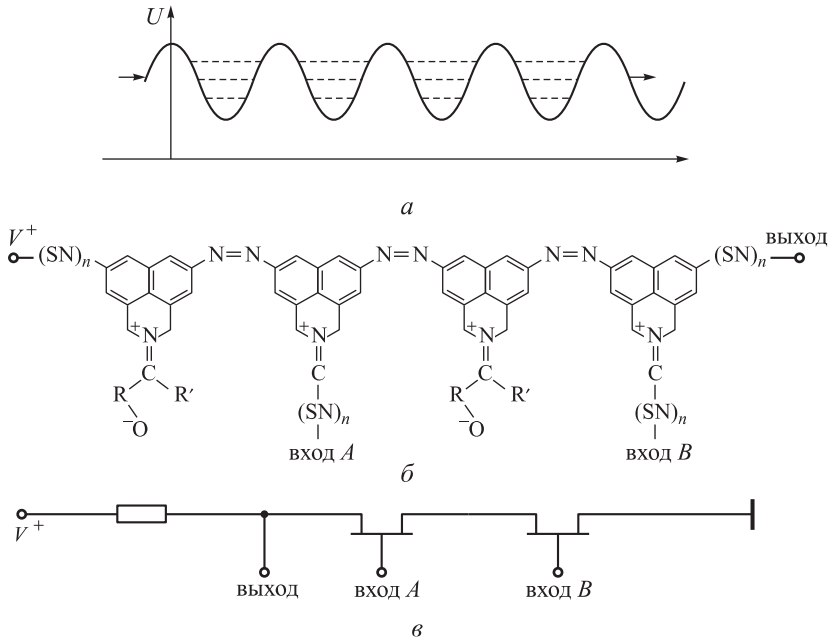


Рис. 3.18. Структура молекулярного элемента логики И-НЕ: *а* — система потенциальных ям; *б* — структурная формула молекулярного элемента; *в* — электрическая схема элемента

Считывание информации происходит на частоте $\nu \geq E_g/(2h)$. Записанную информацию можно перемещать по волокну на контролируемые расстояния.

Пленки органических полимеров можно использовать в качестве подзатворного диэлектрика в транзисторных структурах. Такой транзистор может быть использован в конструкции молекулярной вычислительной системы, работающей на солитонных носителях информационных сигналов. Солитонный механизм не является единственным механизмом проводимости в молекулярных системах. Другой механизм проводимости в такого рода системах — процесс резонансного туннелирования. Механизм управления резонансным туннелированием позволил предложить молекулярные элементы логики типа И-НЕ и ИЛИ-НЕ. Структура элемента И-НЕ на основе молекул представлена на рис. 3.18.

Гетероциклические группировки представляют собой потенциальные ямы для электронов. Эти группировки связывают диазогруппы и служат потенциальными барьерами. Условие резонансного туннелирования выполняется, если энергия электрона совпадает с одним из уровней энергии потенциальной ямы. В этом случае электроны движутся по цепи потенциальных ям. Если на один из входов подать элементарный заряд, то будет нейтрализован заряд ароматической группировки. Это приведет к изменению структуры потенциальных ям и расположения в них энергетических уровней. Пропускная способность системы снизится. Следовательно, если на вход *A* и на вход *B* не подавать элементарный заряд, то молекулярная система будет реализовывать функцию И-НЕ.

На аналогичном принципе работает молекулярный логический элемент (рис. 3.19). В основе этого логического элемента находятся молекулы производных фталоцианинов галлия и никеля. Каждая такая стопка — потенциальная яма для электрона. Барьеры между ямами создаются за счет мостиков из атомов фтора. В обеих конструкциях логических элементов лежат концепции управляющих группировок. Они представляют собой молекулярные структуры, способные перестраиваться под действием электронов, поданных на вход. При этом прекращается движение электронов в основной цепи. Так реализуется отрицание в логическом элементе.

Полимерные материалы характеризуются многообразием характеристик. Чтобы получить необходимые характеристики, следует изменить некоторые структурные параметры. В молекулярных системах аналогом уровня Ферми служат энергетические состояния носителей на самом высоком и самом низком уровнях молекулярных орбиталей. Процесс легирования, изменяющий положение уровня Ферми, в молекулярных системах не применим. Здесь для изменения положения аналога уровня Ферми используется операция химического замещения, которая позволяет целенаправленно изменить потенциал ионизации и электронного сродства.

Меняя структуру полимера, можно задавать уровни молекулярных орбиталей, ширину запрещенной зоны. Например, используя участки полимерной структуры и подводя к ним электри-

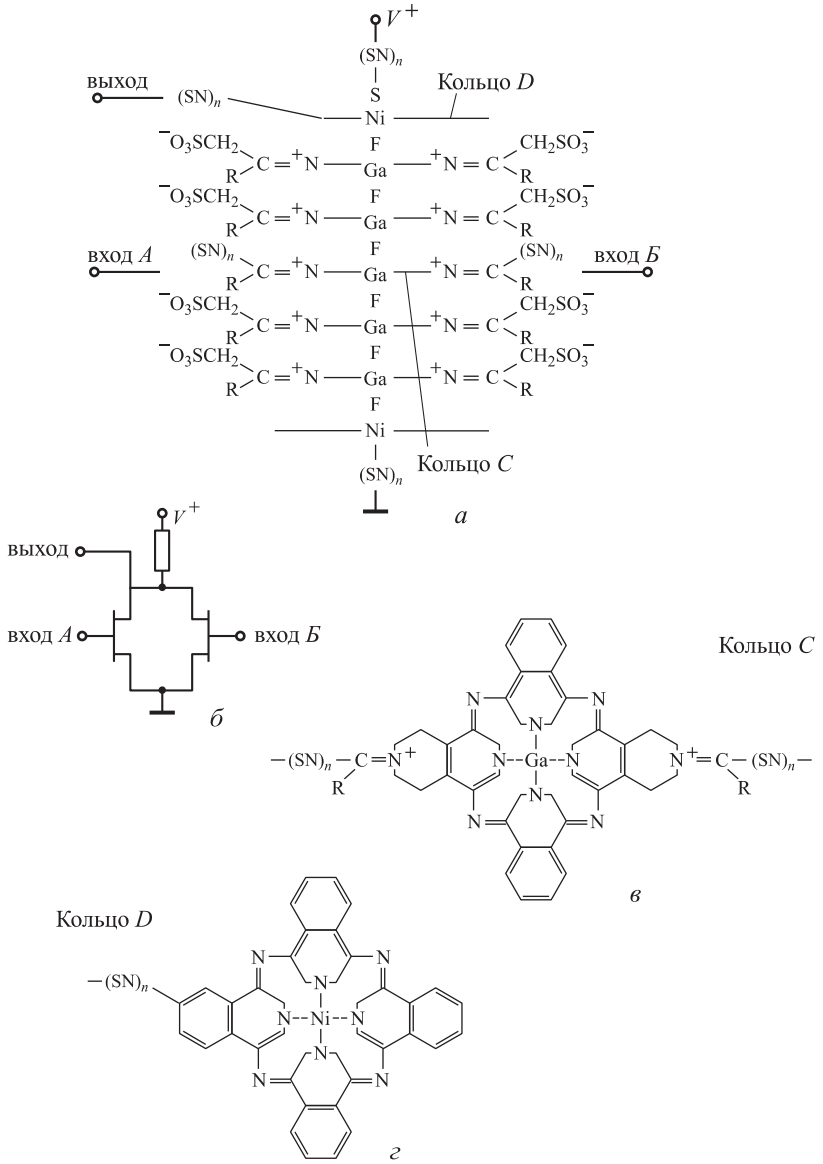


Рис. 3.19. Структура молекулярного элемента логики ИЛИ-НЕ: *а* — структурная схема; *б* — электрическая схема элемента; *в*, *г* — структура колец *C* и *D* соответственно

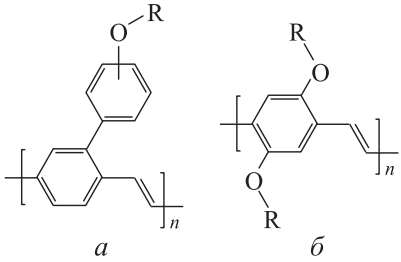


Рис. 3.20. Схема формирования излучения разных длин волн на основе сопряженных полимеров: *а* — зеленое излучение, *б* — красно-оранжевое

ческое поле, можно получить излучение в различных диапазонах длин волн. Излучение генерируется за счет процессов рекомбинации носителей в электролюминесцентном слое (рис. 3.20). В качестве таких полимеров можно использовать сополимеры *п*- и *м*-бутадиена, полимер на основе тиофена.

Весьма перспективно создание материалов на основе металлоорганических соединений. Целенаправленным изменением состава таких соединений можно получить молекулярные материалы с широким диапазоном функциональных свойств.

Контрольные вопросы к разделу 3.4

1. Что такое полимерные материалы? Какие из них вы знаете?
2. Что такое органический полупроводник и какими свойствами он обладает?
3. Что такое топологический солитон и какова его роль в передаче информационного сигнала?
4. Опишите и поясните структуру молекулярного элемента логики.

Литература к разделу 3.4

1. *Кирова Н. Н.* Солитонные эффекты в физике органических полимеров. В кн. Микроэлектроника и полупроводниковые приборы. Сборник статей. Под ред. *А. А. Васенкова* и *Я. А. Федотова*. — М.: Радио и связь, 1989.
2. *Пул Ч.*, *Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004.
3. *Мартынов В. В.* Политроника — новое слово в электронике XXI века. Электроника. Аспекты развития. М.: ЦНИИ «Электроника», 2004.

4. *Андриевский Р. А.*, *Рагуля А. В.* Наноструктурные материалы. Учебное пособие. — М.: ИКЦ «Академия», 2005.
5. Molecular Electronic Devices / Ed. by *Carter*, *Forrest L.* N-Y; Basel: Marcel Dekker. Inc., 1982.
6. Molecular Electronic Devices II / Ed. by *Carter*, *Forrest L.* N-Y; Basel: Marcel Dekker. Inc., 1987.

3.5. Фотонные кристаллы

Идея фотоники наноразмерных структур и фотонных кристаллов родилась при анализе возможности создания оптической зонной структуры. Предполагалось, что в оптической зонной структуре, как и в полупроводниковой зонной структуре, должны существовать разрешенные и запрещенные состояния для фотонов с различными энергиями. Была предложена модель среды, в которой в качестве периодического потенциала решетки использовались периодические изменения диэлектрической проницаемости или показателя преломления среды, и введены понятия «фотонная запрещенная зона» и «фотонный кристалл». *Фотонный кристалл* представляет собой пространственно упорядоченную сверхрешетку со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, в которой искусственно создано поле с периодом, на порядки превышающем период основной решетки. В регулярной структуре фотонного кристалла возникает *фотонная запрещенная зона*, представляющая собой спектральную область, в которой распространение света подавлено во всех направлениях. Наличие фотонной запрещенной зоны создает эффект локализации света.

Периодическая структура формируется из мельчайших отверстий, которые периодически меняют диэлектрическую постоянную ε. Диаметр этих отверстий такой, что через них проходят световые волны строго определенной длины. Все остальные волны поглощаются или отражаются. Образуются фотонные зоны, в которых фазовая скорость распространения света зависит от ε. В кристалле свет распространяется когерентно, и появляются запрещенные частоты, зависящие от направления распространения. Брэгговская дифракция для фотонных кристаллов

имеет место в оптическом диапазоне длин волн. Такие кристаллы получили название материалов с фотонной запрещенной зоной. С точки зрения квантовой электроники, в таких активных средах законы Эйнштейна для индуцированного излучения (скорости индуцированного излучения и поглощения равны, и сумма числа возбужденных N_2 и невозбужденных атомов N_1 составляет $N_1 + N_2 = N$; тогда $N_2 / N = 1/2$ или 50%) не выполняются.

В фотонных кристаллах возможна 100%-я инверсия населенности уровней. Это позволяет уменьшить мощность накачки, уменьшить ненужный нагрев кристалла. Если на кристалл воздействовать звуковыми волнами, то длина световой волны и направление движения характерной для кристалла световой волны могут меняться. Отличительное свойство фотонных кристаллов — пропорциональность коэффициента отражения R света в длинноволновой части спектра квадрату его частоты (ω^2), а не как для релеевского рассеяния ($R \sim \omega^4$). Коротковолновая компонента оптического спектра описывается законами геометрической оптики. Для разработки технологий промышленного производства фотонных кристаллов необходимо найти способ создания трехмерных сверхрешеток. Это весьма непростая задача, поскольку стандартные приемы реплицирования с использованием методов литографии неприемлемы для создания 3D-наноструктур.

В поисках матричной структуры для создания 3D-фотонного кристалла внимание исследователей привлек благородный опал (рис. 3.21). Это минерал $SiO_2 \cdot nH_2O$ подкласса гидроксидов.

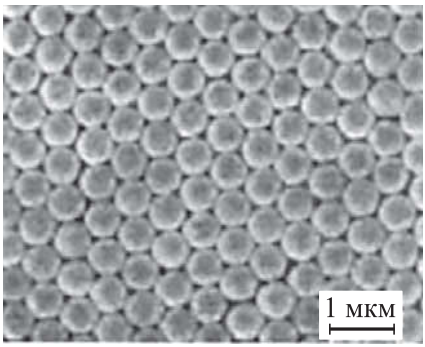


Рис. 3.21. Структура синтетического опала

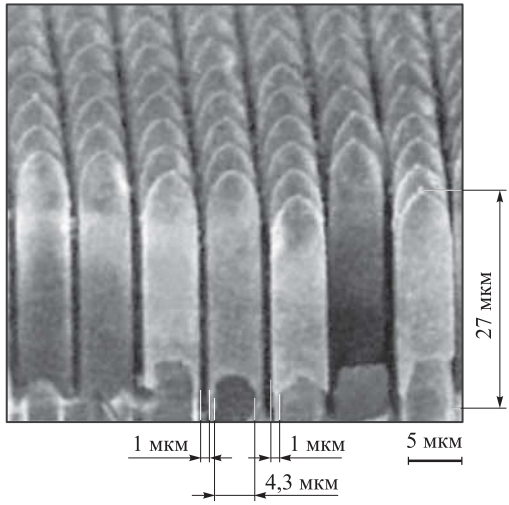


Рис. 3.22. Фотонный кристалл на основе окисленного макропористого кремния

В естественных опалах пустоты глобул заполнены кремнеземом и молекулами воды. Опалы, с точки зрения наноэлектроники, представляют собой плотноупакованные (преимущественно по кубическому закону) наносферы (глобулы) кремнезема. Как правило, диаметр наносфер лежит в пределах 200–600 нм. Упаковка глобул кремнезема образует трехмерную решетку. Такие сверхрешетки содержат структурные пустоты размерами 140–400 нм, которые могут быть заполнены полупроводниковыми, оптически активными, магнитными материалами. В опаловидной структуре можно создать трехмерную решетку с наномасштабной структурой.

Разработана технология окисленного макропористого кремния. На основе этого технологического процесса созданы трехмерные структуры в виде штырей из диоксида кремния (рис. 3.22), в которых обнаружены фотонные запрещенные зоны. Параметры запрещенных зон можно изменять либо на этапе литографических процессов, либо путем заполнения штыревой структуры другими материалами.

На основе фотонных кристаллов разработаны различные конструкции лазеров.

Другой класс оптических элементов на основе фотонных кристаллов составляют фотонно-кристаллические волокна (ФКВ)

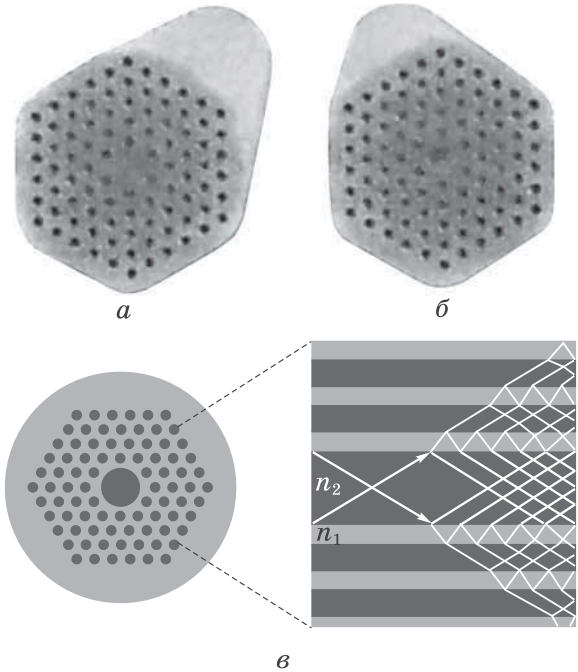


Рис. 3.23. Фотонно-кристаллические волокна: *а* — сечение со сплошной светочувствительной жилой; *б* — сечение с полой световедущей жилой, *в* — схема каналирования лучей

(рис. 3.23). В них имеется запрещенная зона в заданном диапазоне длин волн. В отличие от обычных волоконных световодов в волокнах с фотонной запрещенной зоной есть возможность сдвигать длину волны нулевой дисперсии в видимую область спектра. При этом обеспечиваются условия для солитонных режимов распространения видимого света. Изменением размеров воздушных трубок и, соответственно, размера сердцевины можно увеличить концентрацию мощности светового излучения и усилить нелинейные свойства волокон. Меняя геометрию волокон и оболочки, можно получить оптимальное сочетание сильной нелинейности и малой дисперсии в нужном диапазоне длин волн.

Фотонно-кристаллические волокна делятся на два типа. К первому типу относятся ФКВ со сплошной световедущей жилой.

Конструктивно такое волокно выполнено в виде сердцевины из кварцевого стекла в оболочке из фотонного кристалла. Волновые свойства этих волокон обеспечиваются как эффектом полного внутреннего отражения, так и зонными свойствами фотонного кристалла. Поэтому в таких волокнах в широком спектральном диапазоне распространяются моды низшего порядка. Моды высокого порядка сдвигаются в оболочку и там затухают. В этом случае волноведущие свойства кристалла для мод нулевого порядка определяются эффектом полного внутреннего отражения. Зонная структура фотонного кристалла проявляется только косвенным образом. Второй тип ФКВ имеет полую световедущую жилу. Свет может распространяться как по сердцевине волокна, так и по оболочке. В сердцевине волокна показатель преломления меньше, чем по краям. Это позволяет значительно увеличить мощность транспортируемого излучения.

В настоящее время созданы волокна, имеющие потери 0,58 дБ/км на длине волны $\lambda = 1{,}55$ мкм, что близко к значению потерь в стандартном одномодовом волокне (0,2 дБ/км). На рис. 3.23, *в* приведены структура фотонно-кристаллического волокна и схема каналирования лучей в нем. Среди других преимуществ фотонно-кристаллических волокон отметим следующие:

— одномодовый режим для всех расчетных длин волн;
— широкий диапазон изменения пятна основной моды;
— постоянное и высокое значение коэффициента дисперсии для длин волн 1,3–1,5 мкм и нулевая дисперсия для длин волн в видимом спектре;
— управляемые значения поляризации, дисперсии групповой скорости, спектр пропускания.

Волокна с фотонно-кристаллической оболочкой найдут широкое применение для решения проблем оптики, лазерной физики и особенно в системах телекоммуникаций.

В последнее время интерес вызывают различные резонансы, возникающие в фотонных кристаллах. Поляритонные эффекты в фотонных кристаллах имеют место при взаимодействии электронных и фотонных резонансов. При формировании металлодиэлектрических наноструктур с периодом много меньше опти-

ческой длины волны можно создать ситуацию, при которой будет одновременно выполняться условие $\varepsilon < 0$ и $\mu < 0$. В таких системах можно реализовать плазмон-поляритонные фотонные кристаллы. Наличие поляритонных резонансов позволяет управлять оптическими свойствами фотонных кристаллов.

Контрольные вопросы к разделу 3.5

1. Что такое фотонный кристалл и какова его структура?
2. Что представляют собой фотонно-кристаллические волокна?
3. Где используются фотонные кристаллы?

Литература к разделу 3.5

1. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. ред. *А. Л. Асеев*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина.* — М.: Техносфера, 2005.
3. *Суздалев И. П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.— М.: КомКнига, 2006.
4. *Кившарь Ю. С.*, *Агравал Г. П.* Оптические солитоны. От волоконных световодов до фотонных кристаллов. — М.: Физматлит, 2005.
5. http://nature.web.ru.
6. http://wsyachina/narod.ru.
7. http://ru.wikipedia.org.

3.6. Пленки поверхностно-активных веществ

3.6.1. Пленки Ленгмюра–Блоджетт

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой органические соединения, обладающие способностью адсорбироваться на межфазных границах и снижать поверхностное натяжение. Поверхностная активность обусловлена дифильным строением молекул. Это означает, что молекула содержит одновременно гидрофильную и гидрофобную атомные группы. Такие вещества называют амфифильными. В качестве гидрофильных (полярных) могут выступать функциональные группы спиртов

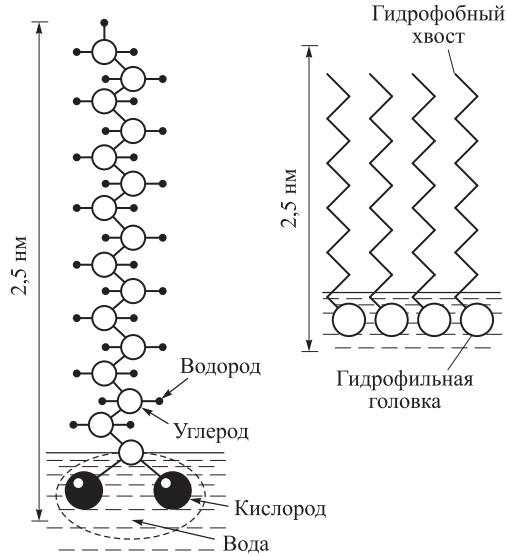


Рис. 3.24. Структура молекулы стеариновой кислоты: гидрофильные головки опущены в воду, гидрофобные хвосты располагаются над поверхностью

(–OH), кислот (–COOH), ($-SO_3H$), их солей, аминов ($-NH_2$) и т. п. Гидрофобная группа обычно представлена углеводородными или фтороводородными радикалами. Одна молекула ПАВ может содержать несколько групп, относящихся к обоим видам. Обе группы атомов должны быть энергетически сбалансированы.

На рис. 3.24 представлена схема амфифильной молекулы, которая представляет собой несимметричную органическую молекулу, содержащую гидрофобный «хвост» и гидрофильную «голову». ПАВ способны спонтанно растекаться по водной поверхности и снижать ее поверхностное натяжение за счет образования монослоя. Растекание по поверхности происходит тогда, когда силы адгезии между молекулами вещества и жидкости превосходят силы сцепления между молекулами этого вещества.

Количественное условие растекания жидкости B по жидкости A можно выразить через коэффициент растекания: $S_{B/A} = \sigma_A - (\sigma_B + \sigma_{AB})$, где σ_A и σ_B — коэффициенты поверхностного натяжения жидкостей; σ_{AB} — коэффициент поверхностного натяжения на границе их раздела. Если $S_{B/A} > 0$, происходит самопроизвольное растекание, если же $S_{B/A} < 0$, жидкость B остается на поверхности жидкости A в виде линз. Например,

в случае растекания стеариновой кислоты по поверхности воды адгезия ее молекул, содержащих полярную карбоксильную группу, к полярным молекулам воды больше сцепления между молекулами самой кислоты. Поэтому молекулы стеариновой кислоты при растекании будут притягиваться гидрофильными карбоксильными группами («головами») к молекулам воды. Поскольку неполярные углеводородные цепи очень слабо притягиваются к молекулам воды, молекулы стеариновой кислоты ориентируются почти вертикально, причем гидрофобные (не обладающие сродством к воде) группы («хвосты») оказываются наверху. Монослойные пленки на поверхности воды получили название «ленгмюровских».

В зависимости от внешних условий характерно существование различных состояний локализованного на границе раздела субфаза–газ монослоя, отличающихся величиной молекулярных ассоциатов, плотностью упаковки амфифильных молекул и степенью их упорядочения. Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости могут находиться в различных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния характеризуются разной энергией взаимодействия между молекулами ПАВ. В «расширенных» монослоях молекулы амфифильных веществ отдалены друг от друга на расстояния, значительно превышающие их размеры, и потому относительно слабо взаимодействуют между собой; углеводородные радикалы не имеют преимущественной ориентации, и их расположение варьируется от строго вертикального до почти горизонтального.

Монослои амфифильных молекул можно перенести с поверхности воды на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт (рис. 3.25). По первому способу монослой с помощью плавучего барьера превращается в двумерный жидкий кристалл, который протыкают подложкой. Если подложку опускают, то формируется монослой, который по классификации Ленгмюра, получил название *X*-тип. При извлечении подложки из воды формируется пленка *Z*-типа. Повторяя процесс многократно, можно получить многослойную пленку трех различных типов. Методики, основанные на технологии Ленгмюра–Блоджетт, позволяют без значительных материальных затрат воспроизводимо получать двумерные молекулярные моно- и мультислои на основе органичес-

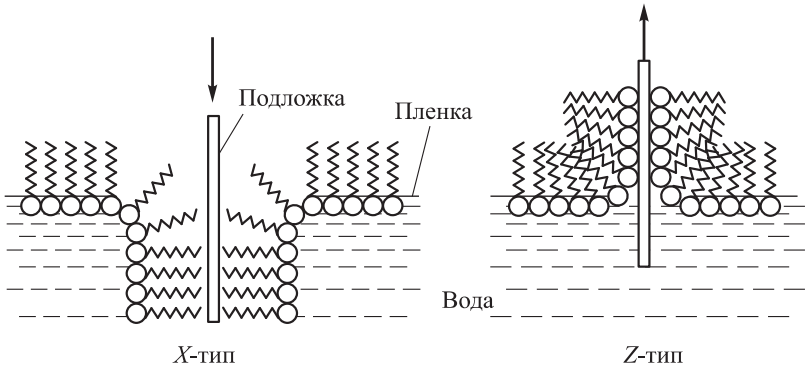


Рис. 3.25. Схема получения пленок типа Ленгмюра–Блоджетт

ких амфифильных веществ (рис. 3.26). Поскольку весь процесс происходит на молекулярном уровне, даже незначительные концентрации примесей или загрязнений в используемых химических реактивах могут приводить к значительному изменению свойств получаемых ленгмюровских пленок.

При исследовании ленгмюровских пленок методом рентгеновской дифракции наблюдали дифракционные эффекты, свидетельствующие о том, что эти пленки имеют кристаллическую структуру. Отсюда следует, что процесс наращивания пленки, по существу, представляет собой механическое послойное выращивание кристалла. Действительно, такую методику наращивания можно иногда применять для кристаллизации некоторых

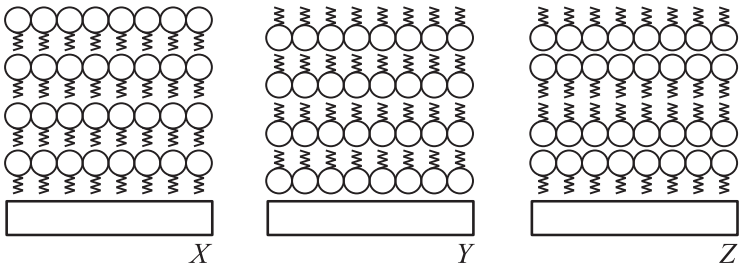


Рис. 3.26. Три типа многослойных пленочных структур Ленгмюра–Блоджетт, отличающиеся ориентацией молекул

веществ, например, ненасыщенных кислот, не поддающихся иным методам кристаллизации. Другой пример — стеарат меди, который трудно вырастить в виде массивного кристалла, но легко кристаллизовать методом Ленгмюра–Блоджетт.

3.6.2. Свойства ленгмюровских пленок

Мультислои Ленгмюра–Блоджетт — принципиально новый тип наноструктур. Для исследования свойств пленочных наноструктур используют установку, схема которой приведена на рис. 3.27.

Монослой пленки Ленгмюра–Блоджетт помещен между двумя электродами, на которые можно подать напряжение. При подключении источника напряжения к монослою возникает эффект сдвига полос оптического поглощения, как в классическом эффекте Штарка, причем для пленок *X*-типа сдвиг происходит в красную часть спектра, а для пленок *Z*-типа — в синюю. По сдвигу полосы можно судить об ориентации диполей в монослое.

В пленках Ленгмюра–Блоджетт наблюдается перераспределение заряда при их освещении. Эффект внутримолекулярного переноса заряда способствует перемещению электронов вдоль молекулы и, соответственно, наведению тока во внешней цепи. Внутримолекулярное перемещение зарядов можно вызвать и изменением температуры пленки. В этом случае во внешней цепи регистрируется пироэлектрический ток.

В ленгмюровских пленках наблюдается также квантовый эффект протекания туннельного тока через монослой. К необычным эффектам следует отнести создание двумерных магнитов на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт. С этой целью в амфифиль-

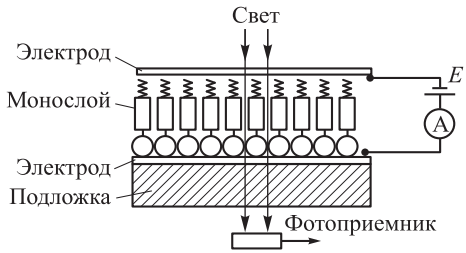


Рис. 3.27. Схема установки для исследования монослоя

ные молекулы вводят атомы переходных металлов, например, марганца. При низких температурах происходит ферромагнитное упорядочение в двумерных системах.

Электрическая прочность ленгмюровских пленок достаточно высока. Например, для стеарата бария для различных толщин она составляет 10^6 В/см. К конденсаторам с пленками стеарата бария и кальция толщиной 10–100 нм (4–40 слоев) можно прикладывать поля до $5 \cdot 10^6$ В/см. При исследовании разрушающего пробоя пленок стеарата бария в микроскопе на просвет отдельные дырки или каналы пробоя не наблюдались, как если бы пробой приводил к самозалечиванию без шунтирования.

По-видимому, наиболее фундаментальным и практически важным физическим параметром нанесенного монослоя является его толщина. Малая (порядка единиц нанометров), строго определенная и одинаковая по всему монослою толщина, которую к тому же можно контролировать (например, в пределах 2,5 нм), делает ленгмюровские пленки удобными объектами для фундаментальных исследований. Так, например, ленгмюровские пленки перспективны для использования в качестве изолирующего барьера при исследовании электронного туннелирования. Поскольку тонкая многослойная пленка служит хорошей моделью двумерного твердого тела, ее исследование позволит критически проверить некоторые фундаментальные представления теории твердого тела.

Контрольные вопросы к разделу 3.6

1. Что такое поверхностно-активные вещества? Какую роль в этих соединениях играют гидрофильные и гидрофобные группы атомов?
2. Каким способом можно получить пленки Ленгмюра–Блоджетт?
3. Расскажите о свойствах ленгмюровских пленок.

Литература к разделу 3.6

1. *Блинов Л. М.* Ленгмюровские пленки // УФН. 1988. Т. 155. № 3.
2. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
3. http://www.nanometer.ru.
4. http://www.nanostalker.ru.
5. http://www.old.nkj.ru.

3.7. Бионаноструктуры. ДНК как составляющая наноструктур

После открытия Джейсом Уотсоном и Фрэнсисом Криком двойной спиральной структуры молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) наступила эра торжества генетики. Со временем генетика свелась к химии, открыв новые возможности в биологии, генной инженерии. Это был XX век. Ныне, в веке XXI, когда биотехнологи и генные инженеры научились синтезировать длинные молекулы ДНК, когда зазвучали идеи нанотехнологии, ДНК становится перспективным конструкционным и функциональным материалом наноэлектроники.

ДНК в качестве углеводного компонента содержит дезоксирибозу, а в качестве азотных оснований — аденин (A), гуанин (G), цитозин (C), тимин (T). ДНК присутствует в клетках любого организма, а также входит в состав многих вирусов. Последовательность нуклеотидов в каждой ДНК строго индивидуальна и специфична для каждого индивидуума. Содержание нуклеотидов в ДНК подчиняется закону, в соответствии с которым количество A = T, а количество G = C. Оптимальная форма ДНК представляет собой двойную спираль, правозакрученную вдоль общей оси. Шаг спирали — 3,4 нм, диаметр спирали — 2,0 нм (рис. 3.28). На одном витке находится 10 нуклеотидов, расположенных антипараллельно на расстоянии 1,8 нм. Фосфатные группы располагаются на внешней стороне спирали, а азотистые основания — внутри двойной спирали так, что плоскости перпендикулярны оси молекулы. Это ДНК B-типа. В особых условиях ДНК может образовывать двойную левостороннюю спираль, называемую Z-ДНК.

ДНК — прекрасный «строительный» материал для наноконструкций. Дело в том, что цепочки ДНК взаимодействуют предсказуемым и достаточно легко программируемым образом. Используя ферменты расщепления, ДНК можно в определенном месте расколоть, потому что каждый нуклеотид в спирали имеет участки, в которые могут быть встроены другие молекулы. Такой прием позволяет сделать нужные ответвления ДНК. ДНК может

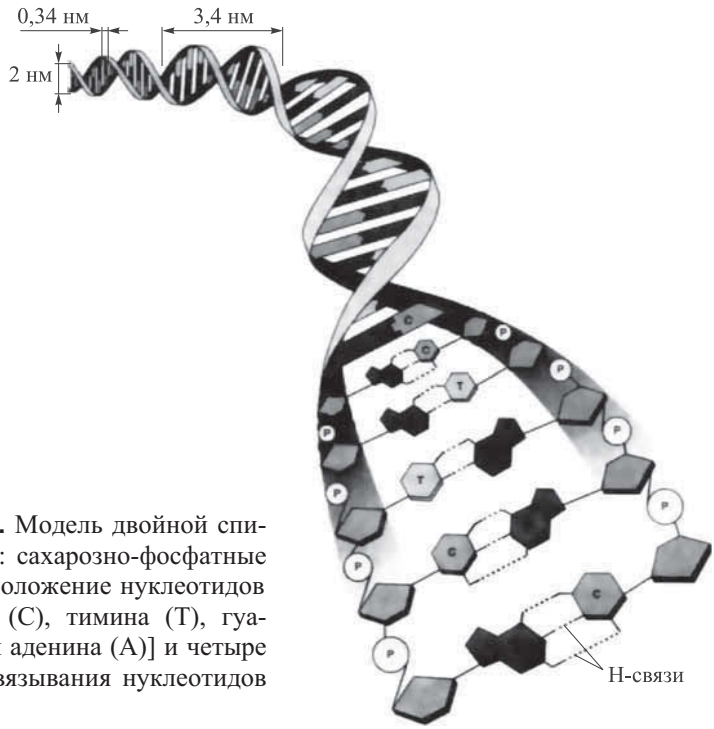


Рис. 3.28. Модель двойной спирали ДНК: сахарозно-фосфатные цепи, расположение нуклеотидов [цитозина (C), тимина (T), гуанина (G) и аденина (A)] и четыре способа связывания нуклеотидов (*внизу*)

принимать формы, отличные от двойной спирали. На основании ДНК можно строить трехмерные структуры (рис. 3.29).

На рис. 3.29, *а* представлен куб, построенный на основе ДНК. Каждое ребро содержит 20 пар нуклеотидов. Это соответствует двум полным оборотам двойной спирали. Каждый угол такой конструкции представляет собой узел с тремя ветвями. Видно, как связаны цепи ДНК, но спиральное закручивание опущено.

Задача создания нанотехнологических устройств на основе ДНК практически сводится к репликации определенных трехмерных конструкций. Это будет возможно только при отлаженной технологии самосборки. ДНК-структуры в этом плане наиболее

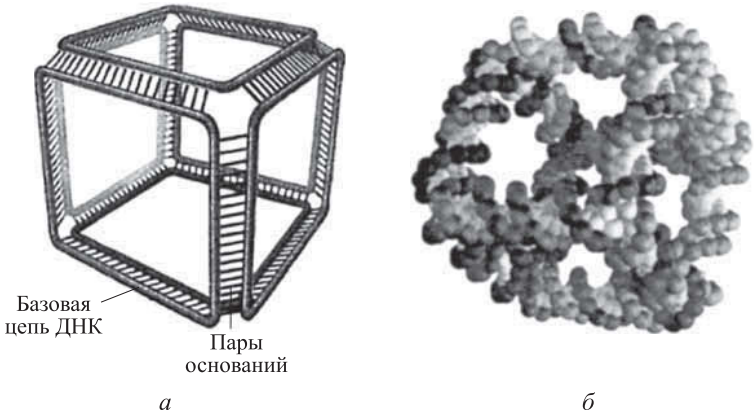


Рис. 3.29. Формирование куба из шести петель ДНК: *а* — схема куба; *б* — трехмерная модель

перспективны прежде всего потому, что они программируемы. Биотехнологи уже внедрили пептиды, обладающие селективным сродством к полупроводникам ZnS, CdS, магнитным сплавам FePt, CoPt, в генетические наборы вируса M13. С другой стороны, вполне успешным может стать стыковка ДНК с металлическими наночастицами, углеродными нанотрубками.

В этом плане весьма перспективно исследование способности вирусов к репликации. Вирус способен продуцировать образования неопределенной длины. Генетически модифицированные вирусы, размножаясь, строят оболочки из наночастиц полупроводниковых или магнитных материалов. Последующий отжиг превращает эти минерализованные скелеты в соответствующие нанопроволоки. Исследования методом электронной дифракции и сканирующей электронной микроскопии показали высокую степень кристалличности полученных таким образом нанопроволок (рис. 3.30). Нанопроволоки из магнитных материалов устойчивы к окислению, обладают высокой коэрцитивной силой и пригодны, например, для магнитной записи.

Особый интерес вызывают биочипы — определенным образом размещенные на небольшой площади пластины из стекла или кремния фрагменты различных молекул ДНК длиной в десятки

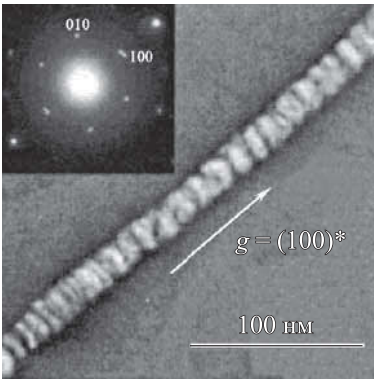


Рис. 3.30. Нанопроволока, сформированная на основе вирусов M13, и электронограмма, свидетельствующая о кристалличности структуры нанопроволок

нуклеотидов. Биочип гибридизируют с молекулами ДНК, меченными красителями. После процесса гибридизации на биочипе возникают специфические узоры (паттерны). По виду таких паттернов с большой вероятностью предсказывают течение онкологических болезней на ранней стадии, так как узоры здоровых и раковых клеток сильно различаются при различных видах лейкозов.

Считывание информации осуществляется с помощью флуоресцентного микроскопа или лазерного считывателя. Задачи создания белковых микрочипов лежат в области науки протеомики.

В настоящее время в этой области идут интенсивные исследования. Особое внимание уделяется созданию различного типа сенсорных систем, позволяющих оперативно распознавать патогенные микробы по фрагментам ДНК. Считается, что биочипы будут составлять основу биомедицины XXI века.

Контрольные вопросы к разделу 3.7

1. Опишите структуру ДНК.
2. Приведите пример использования ДНК в устройствах наноэлектроники.
3. Что такое биочип?

Литература к разделу 3.7

1. *Пул Ч.*, *Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004.
2. *Симан Н.* Нанотехнология и двойная спираль // В мире науки. 2004. № 9.
3. *Нолтинг Б.* Новейшие методы исследования биосистем. — М.: Техносфера, 2005.
4. *Евдокимов Ю. М.*, *Салянов В. И.*, *Скуридин С. Г.* Наноструктуры и наноконструкции на основе ДНК. — М.: «Сайнс-Пресс», 2010.
5. http://www.rus-nano.ru.
6. http://www.Nano-edu.uslu.ru.
7. http://www.nanometer.ru.

Глава 4
ЭЛЕМЕНТЫ И ПРИБОРЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

4.1. Нанотранзисторные структуры на традиционных материалах

4.1.1. Кремниевые транзисторы с изолированным затвором

Наноэлектроные транзисторные структуры возникли на базе микроэлектронных транзисторов — основе элементной базы микроэлектроники. Основной кремниевой транзисторной структурой, вошедшей в арсенал средств наноэлектроники, является МДП-структура (металл—диэлектрик—полупроводник). Если в качестве диэлектрика используется диоксид кремния, то такая структура называется МОП. Полевым, или униполярным планарным транзистором называется транзистор, в котором управление происходит под действием электрического поля, перпендикулярного току носителей. Такие транзисторы также называют транзисторами с изолированным затвором (рис. 4.1). Проводящий слой, по которому протекает ток, называется *каналом*. Различают *p*- и *n*-канальные транзисторы. Каналы могут быть приповерхностными и объемными, горизонтальными и вертикальными.

Транзисторы с приповерхностным каналом имеют структуру МДП (МДП-транзисторы). Приповерхностные каналы делятся на обогащенные или обедненные носителями заряда и инверсионные слои. Их формирует внешнее электрическое поле. Обедненные каналы представляют собой участки однородного полупроводника, отделенные от поверхности обедненным слоем. МДП-транзисторы с индуцированным каналом имеют три электрода: исток, сток и затвор. Исток и сток формируются методом диффузии или методом ионной имплантации. Управляющим электродом является затвор — металлический электрод, перекрывающий канал между истоком и стоком. Иногда исток напрямую

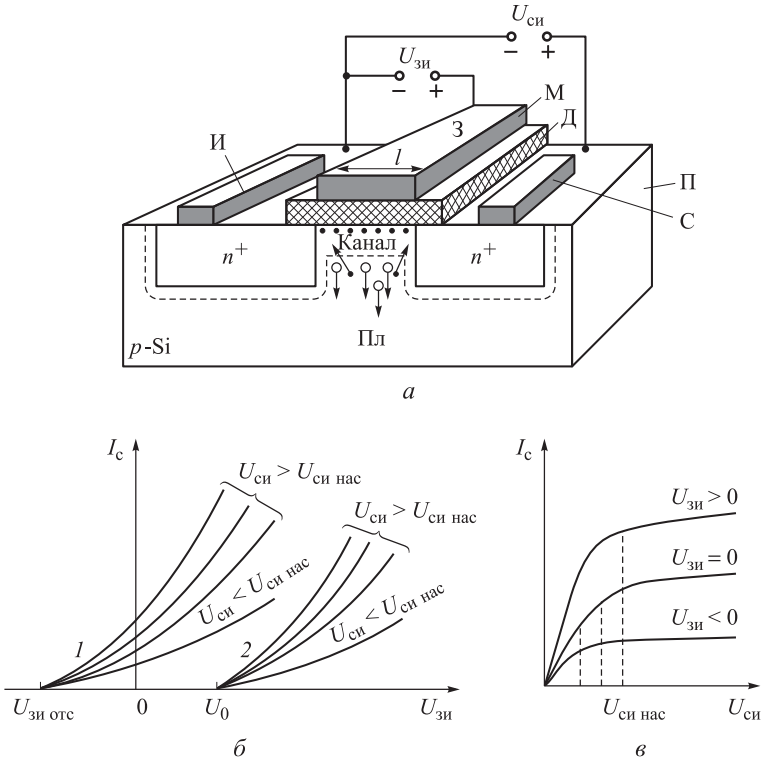


Рис. 4.1. Структура интегрального МДП-транзистора (*а*): И — исток; С — сток; З — затвор; Пл — подложка; М — металл; Д — диэлектрик; П — полупроводник. Точками обозначены электроны, кружочками — дырки; *б* — стоко-затворные вольтамперные характеристики МДП-транзисторов со встроенным (*1*) и индуцированным каналом (*2*); *в* — се мейство выходных вольтамперных характеристик

замыкают на электрод подложки. Если на электроды подан нулевой потенциал, то вблизи n^+-областей истока и стока имеются области объемного заряда, возникающие за счет разности работ выхода электронов из полупроводника с различными типами электропроводности. Между истоком и стоком при $U_{зи} = 0$ существует большое сопротивление, эквивалентное сопротивлению двух встречно включенных диодов при нулевом смещении.

Поэтому при подаче напряжения $U_{\text{си}}$ во внешней цепи ток будет мал. Если на затвор подать отрицательное напряжение, то приповерхностный слой обогатится дырками. Это не изменит тока во внешней цепи. Если на затвор подать положительное напряжение $U_{\text{зи}} > 0$, то под действием электрического поля основные носители (дырки) отожмутся полем в глубь полупроводника (эффект поля).

Эффектом поля в полупроводниках называется изменение концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое под действием внешнего электрического поля, перпендикулярного каналу. Сначала образуется обедненный слой (объемный заряд акцепторов), куда устремляются неосновные носители — электроны. У самой поверхности, границы раздела полупроводник–диэлектрик, электроны образуют инверсионный слой — проводящий канал. Это произойдет тогда, когда концентрация неосновных носителей (электронов) превысит концентрацию основных. В зависимости от величины приложенного к затвору потенциала меняется толщина инверсионного слоя. Такой тип канала называется *индуцированным.* Ток стока резко возрастает и в дальнейшем зависит от напряжения $U_{\text{си}}$. Толщина индуцированного канала зависит от технологии производства транзисторов. Напряжение на затворе, при котором образуется канал и транзистор начинает работать, называется *пороговым* и обозначается U_0.

На рис. 4.1, *б*, *в* приведено семейство стоко-затворных вольт-амперных характеристик МДП-транзисторов. Пороговое напряжение U_0 определяется удельной емкостью затвор–канал, зонной диаграммой металл–диэлектрик–полупроводник. Стоково-затворные характеристики транзистора зависят от режима его работы. При напряжении $U_{\text{си}} > 0$ ток протекает по каналу, создавая распределение потенциала по длине канала от истока к стоку. Разность потенциалов между затвором и поверхностью в направлении стока уменьшается, одновременно уменьшаются напряженность поля в диэлектрике и удельный заряд электронов в канале. В МДП-транзисторе технологическим путем можно создать канал, соединяющий исток со стоком. Такой транзистор получил название — *транзистор со встроенным каналом.* На стоково-затворной характеристике (рис. 4.1, *б*) видно, что при нулевом

напряжении на затворе по его каналу течет ток, и транзистор способен усиливать сигнал. При подаче на затвор отрицательного напряжения ток в канале уменьшается вследствие действия отрицательного поля затвора и при некотором напряжении $U_{отс}$. Это объясняется тем, что при отрицательном напряжении на затворе канал обедняется носителями, и, следовательно, ток стока уменьшается. При увеличении напряжения канал обогащается неосновными носителями, и ток увеличивается. Выходная характеристика МДП-транзистора имеет участок насыщения (рис. 4.1, *в*).

В процессе уменьшения длины канала и, соответственно, длины затвора достигнуто значение ~100 нм, а толщина подзатворного оксида в схемах микропроцессоров ныне составляет 0,8 нм, или три атомных слоя. Это позволило увеличить быстродействие микропроцессоров, снизить потребление энергии. Вместе с тем возросли токи утечки, в том числе за счет туннельного тока через слой оксида. Причем токи утечки весьма существенны даже для отключенного транзистора. В этой ситуации транзистор постоянно работает в цепи. С уменьшением толщины областей исток–сток возрастает их сопротивление. В таком случае необходимо большее напряжение для переключения транзистора, при этом увеличивается плотность потребляемой мощности. С увеличением напряжения возрастает опасность пробоя слоя диэлектрика из трех атомных слоев. Круг замкнулся. Дальнейшее уменьшение длины канала требует увеличения степени легирования в канале.

В последние годы широко используется конструкция МОП-транзистора со слаболегированными областями, удлиняющими истоковую и стоковую области и уменьшающими длину канала, — LDD (Lightly Doped Drain). Она представлена на рис. 4.2. Концентрация примесей в истоковой и стоковой областях лежит в пределах $5 \cdot 10^{19} \div 10^{20}$ см$^{-3}$, а такой конструкционный прием обеспечивает плавное снижение концентрации примесей до ~10^{18} см$^{-3}$. Это позволяет снизить напряженность электрического поля в канале и уменьшить энергию горячих электронов, повысить напряжение инжекционного и лавинного пробоев транзистора, уменьшить эффект модуляции длины канала, избежать долговременной деградации параметров транзистора. Характерная глубина залегания областей истока и стока лежит в диапазоне

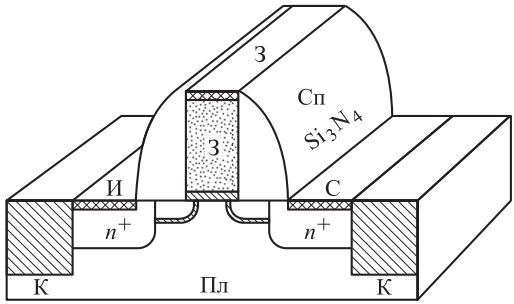


Рис. 4.2. Структура МОП-транзистора со слаболегированными LDD-областями: И — исток, С — сток, Пл — подложка из *p*-Si, З — затвор, К — канавка, Сп — спейсер Si_3N_4

значений 50–100 нм, а длина канала составляет ~250 нм. Применение ореола вокруг областей истока и стока позволяет увеличить пороговое напряжение. Как и карман, ореол создается примесью того же типа проводимости методом ионного легирования. Затвор из поликремния толщиной до 300 нм должен перекрывать канал на величину ~15–20 нм. Контакты к областям истока, стока и к поликремниевому затвору выполняются с промежуточным формированием слоя $TiSi_2$ или $CoSi_2$ толщиной до 40 нм. Спейсер выполняет функцию разграничения транзисторных структур и выполняется из Si_3N_4. Аналогичную функцию выполняет канавка, стенки которой окисляют и заполняют поликремнием. Эта технология заменила технологию изоляции локальным окислением кремния (LOCOS). Для формирования транзисторов с каналами разного типа проводимости используют фосфор и бор.

К проблемам, мешающим микроминиатюризации МОП-транзисторов, относятся эффект туннелирования через подзатворный диэлектрик, инжекцию горячих носителей в оксид, прокол между областями истока и стока, уменьшение подвижности носителей в канале и ряд других. Следует учитывать, что с уменьшением размеров транзистора разброс параметров техпроцесса не должен снижать процент выхода годных чипов. В настоящее время принято считать, что кремниевая технология нанометрового диапазона будет промышленной технологией на ближайшие полвека.

Инженерами-исследователями предложено несколько путей выхода из кризиса при масштабировании параметров:

- КНИ-транзисторы (кремний на изоляторе) с ультратонким основанием;
- приборы с управляемой проводимостью канала;
- транзисторы с двойным и тройным затвором;
- плавниковоподобные полевые транзисторы.

Рассмотрим эти транзисторные структуры.

4.1.2. КНИ-транзисторы

Разработки транзисторных структур для субмикронной технологии следующих поколений на 0,13; 0,10; 0,07 мкм ведутся по разным направлениям. МОП-транзисторы, изготовленные по технологии «кремний на изоляторе», получили название КНИ-транзисторы (рис. 4.3). Имеются три способа изоляции: локальное окисление кремния (технология LOCOS), изоляция мелкими канавками (технология STI) и меза-изоляция. КНИ-транзисторы имеют полностью или частично обедненное носителями основание. Вследствие обеднения подложки зарядами электрическое поле в инверсионном слое прибора существенно меньше, чем в обычных приборах с сильнолегированной областью канала. Другое преимущество таких структур — процесс изоляции, при котором не требуется создания изолирующих карманов. В этом случае создаются структуры с высокой радиационной стойкостью, повышенной надежностью при высоких температурах. Известные короткоканальные эффекты в таких транзисторах по-

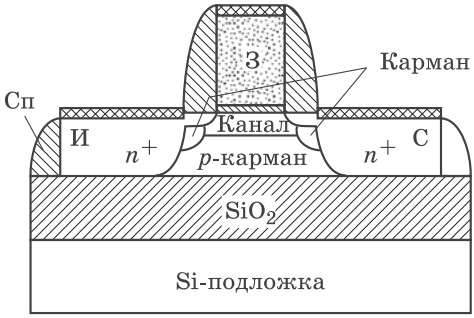


Рис. 4.3. Структура КНИ-транзистора: Сп — спейсер, З — затвор, И — исток, С — сток

давляются уменьшением толщины кремниевого слоя. Легирование канала выполняется так, чтобы получить необходимое пороговое напряжение. При этом кармашки, которые служат для предотвращения смыкания истока и стока, легируются бором для *n*-канальных транзисторов и фосфором для *p*-канальных. Эти же кармашки способствуют подавлению эффекта снижения порогового напряжения при уменьшении длины канала при переходе на меньшие топологические нормы. Контакты к областям транзистора выполняются из вольфрама, в то время как электрическая разводка осуществляется межсоединениями из алюминия. Спейсеры из диоксида кремния служат разграничительными прослойками между транзисторными структурами.

К преимуществам этого типа транзисторов следует также добавить высокую проводимость канала вследствие малого рассеяния носителей заряда и легкость управления током в тонком канале.

КНИ-транзисторы перспективны для создания микромощных и высокоскоростных сверхбольших интегральных схем (СБИС) для напряжения питания ~1,2 В. К недостаткам таких КНИ-транзисторов следует отнести малую собственную электрическая емкость. В этом случае время задержки сигнала в таком вентиле меньше задержки сигнала в межсоединениях. Дальнейшее развитие КНИ-транзисторов воплощено в транзисторах TeraHertz, к одной из разновидностей которых относится транзистор на обедненной подложке. Конструкция предусматривает размещение транзистора не непосредственно на кремниевой подложке, а в тонком слое кремния поверх слоя изолятора. От технологии «кремний на изоляторе» предлагаемая конструкция отличается тем, что верхний кремниевый слой изготавливается из кремния, обедненного примесями. Такой прием позволяет снизить утечку тока через выключенный транзистор на два порядка.

Вторая конструкция транзистора основана на применении в качестве подзатворного диэлектрика высокоизолирующего материала (high *k* gate dielectric). Такие транзисторы получают с помощью технологии осаждения атомных слоев. Известно, что в процессе миниатюризации транзисторов снижается толщина подзатворного изолирующего слоя. Это сопряжено с увеличением тока утечки. Использование высокоизолирующего материала

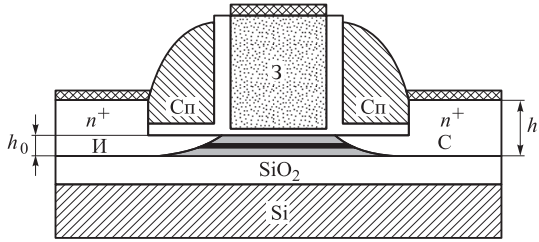


Рис. 4.4. Конструкция TeraHertz-транзистора: h_0 — высота области исток–сток первой конструкции, h — высота области исток–сток второй конструкции, З — затвор, Сп — спейсер

вместо традиционного диоксида кремния позволяет уменьшить величину тока утечки на несколько порядков, а также регулировать толщину слоя с точностью мономолекулярного слоя. Однако уменьшение емкости транзистора добавлением слоя диэлектрика в глубь кремния увеличивает сопротивление между истоком и стоком. В этом случае требуется повышение напряжения, что резко ухудшает потребительские свойства транзистора и микросхемы в целом. Конструктора нашли интересное решение. Для снижения сопротивления промежутка исток–сток необходимо увеличить высоты истоковой и стоковой областей (рис. 4.4). Такой транзистор способен работать в тысячу раз быстрее, чем обычный полевой транзистор с изолированным затвором. Так, частота переключения TeraHertz-транзистора достигает 1000 ГГц или 1 ТГц и выше. Токи утечки малы, и поэтому транзистор работает при очень малых рабочих токах. Для TeraHertz-транзисторов характерны низкая емкость перехода, стойкость к воздействию излучения и отсутствие эффекта плавающей подложки.

4.1.3. Транзисторы на структурах SiGe

В основе технологии создания транзистора с управляемым каналом лежит стремление атомов при соединении к образованию упорядоченного раположения друг относительно друга. Так, в процессе осаждения кремния на подложку из материала с другой постоянной кристаллической решетки (например, на кремний-германиевую) атомы кремния стремятся сохранить структуру в соответствии с атомами подложки. Если постоянная

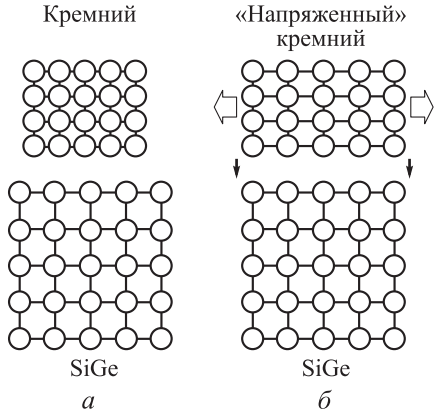


Рис. 4.5. Технология формирования «напряженного» кремния: *а* — исходные структуры; *б* — слой кремния на поверхности SiGe

решетки больше, чем в кремнии, происходит «растяжение» атомов последнего. Другими словами, кремний оказывается напряженным (рис. 4.5). В этом случае скорость дрейфа электронов будет на 70% выше, чем в обычном кремнии. Транзисторы, сформированные на базе гетеропереходов $Si/Si_{0,7}Ge_{0,3}$ получили название модуляционно легированных транзисторов с затвором Шоттки или MODFET-транзисторов. Подвижность электронов и дырок в канале таких транзисторов достигает значения $\mu_n = 1270–2830$ см^2/(В · с) и $\mu_p = 800–1000$ см^2/(В · с). В результате, даже не изменяя размеров транзисторов, можно увеличить быстродействие чипа на 35%.

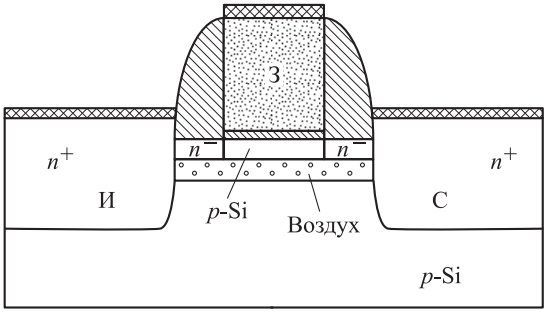


Рис. 4.6. Структура транзистора типа «кремний ни на чем»

Комбинация структур Si–SiGe используется и в технологии «кремний ни на чем». Эта технология развивает достоинства технологии КНИ-транзисторов. В соответствии с этой технологией, на кремниевую пластину выращивают эпитаксиальный слой SiGe толщиной ~30 нм. Затем наносится слой кремния толщиной до 20 нм, и формируется слой подзатворного оксида, поликремниевого затвора и спейсера. Создается доступ к слою SiGe, который затем вытравливается с помощью селективного плазменного травления. Таким способом под слоем кремния создается своеобразный воздушный туннель высотой ~20 мкм (рис. 4.6).

4.1.4. Многозатворные транзисторы

При разработке транзисторов с длиной канала менее 100 нм масштабируется также глубина залегания *p–n*-перехода, а также толщина подзатворного диэлектрика. В этом случае не исключено увеличение тока туннелирования через затвор и смыкание областей истока и стока. Одним из примеров транзистора с двойным затвором является конструкция FinFET-транзистора (Fin Field Effect Transistor). Свое название он получил благодаря конструктивным особенностям. В этом приборе тонкое кремниевое тело имеет форму плавника (fin) и обернуто затвором (рис. 4.7). Затвор формирует два самосовмещающихся канала, расположенных с двух сторон кремниевого тела. Передняя выступающая часть тела представляет собой исток, задняя — сток. Каналы индуцируются напряжением на затворах вдоль обеих сторон плас-

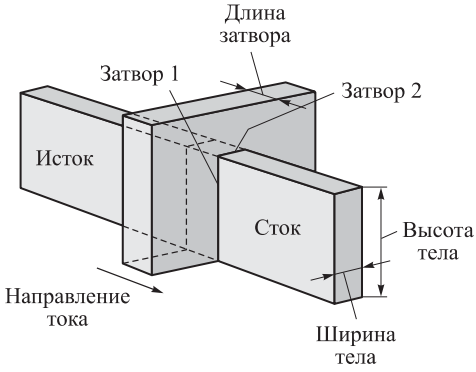


Рис. 4.7. Структура FinFET-транзистора

тины. Ток в транзисторе протекает в плоскости, параллельной плоскости тела. Активная ширина прибора равна высоте тела — плавника. Это тело можно увеличивать путем параллельного включения многих столбиков, формирующих исток и сток. Таким образом формируется активная область транзистора. Трехмерная конструкция FinFET-транзистора позволяет значительно снизить потери на тепловыделение.

Технологический процесс изготовления FinFET-транзистора предусматривает формирование методами фотолитографии плавника-вставки толщиной ~20 нм и высотой 180 нм. Области стока–истока изготовляются с помощью ионной имплантации под углом 45° с четырех сторон пластины. Созданы транзисторы с длиной канала ~30 нм.

Разработана конструкция транзистора с тройным затвором (Tri-Gate Transistor), особенность которой — объемность электродов транзистора, а также управление током в определенной части кремниевой подложки «своим» затвором (рис. 4.8). В этом случае удается эффективно увеличить площадь транзистора, доступную для прохождения сигнала. Тройной затвор выполняется на ультратонком слое полностью обедненного кремния. В результате обеспечивается малый ток утечки, высокое быстродействие в процессах переключения, и значительно сокращается потребляемая мощность. Чтобы обеспечить условия полного обеднения подложки носителями, необходимо подобрать соответствующее

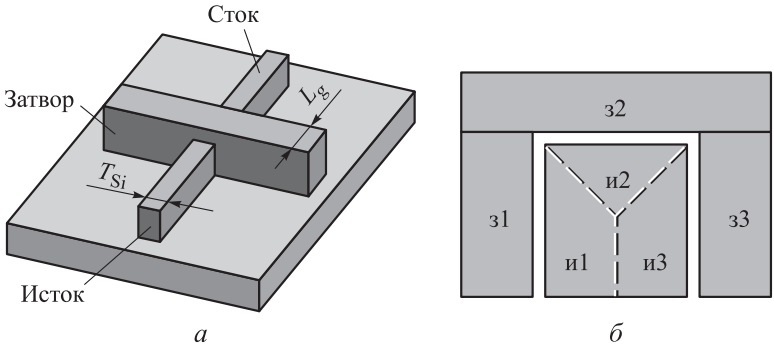


Рис. 4.8. Структура Tri-Gate-транзистора (*а*) и поперечное сечение области затвор–канал (*б*)

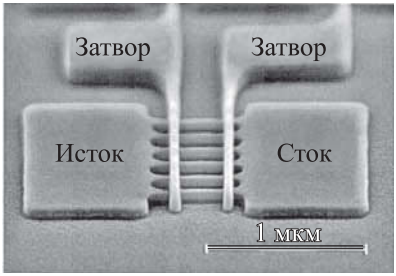


Рис. 4.9. Общий вид трехмерного многозатворного транзистора

соотношение ширины и высоты тела транзистора — кремниевой вставки. Оптимальным считается равенство двух размеров ширины и высоты тела-вставки и длины затвора транзистора. С помощью существующего литографического процесса удалось создать *p*- и *n*-канальные транзисторы с длиной затвора 60 нм, шириной и высотой вставки ~70 нм.

По 65нм-технологии разработан трехмерный многозатворный транзистор (Multi-Gate Fin FET). По сравнению с однозатворными планарными транзисторами площадь транзистора удалось уменьшить на 30%, а ток утечки — в 10 раз. На рис. 4.9 приведен общий вид такого транзистора, полученный в электронном микроскопе.

Рассмотренные альтернативные транзисторные структуры позволяют надеяться на дальнейшее развитие микроэлектроники, а также на становление наноэлектронных схемотехнических вычислительных устройств и систем.

4.1.5. Гетеротранзисторы

Гетеротранзистор содержит один или несколько гетеропереходов. Зонные диаграммы гетеропереходов имеют разрывы зон, которые можно использовать для ограничения движения носителей заряда в направлении, перпендикулярном плоскости гетероперехода. В гетеропереходах поведение носителей заряда определяется направлением движения. Гетеропереходы формируются, как правило, с помощью тонких слоев. Поэтому в направлении, перпендикулярном слою, энергетический спектр носителей заряда имеет дискретный характер и имеет место размерное квантование. В двух других направлениях плоскости слоя спектр носит

непрерывный характер, и сохраняется зонная структура. Технология полупроводниковых гетероструктур позволяет создавать системы с пониженной размерностью. Если движение носителей заряда ограничено в одном направлении, то формируется квантовая яма, а в ней — и двумерный электронный газ. Если ограничение движения носителей происходит в двух направлениях, то образуется квантовая нить. Нуль-мерная квантовая точка формируется в случае ограничения движения носителей по трем направлениям.

В качестве примера на рис. 4.10 приведена конструкция гетеротранзистора. Структура гетеротранзистора выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии по технологии самосовмещения. В 2D-слое имеются подвижные электроны с типичным значением подвижности 6500 $см^2/(В \cdot с)$ при 300 К и 120000 $см^2/(В \cdot с)$ при 77 К. Соответствующие значения поверхностной плотности электронов составили $5{,}4 \cdot 10^{11}$ $см^{-2}$ и $7{,}8 \cdot 10^{11}$ $см^{-2}$ соответственно. Технология формирования такой структуры включала в себя формирование затвора с барьером Шоттки на основе силицида металла, ионную имплантацию, отжиг, формирование омических контактов.

Понижение размерности повышает роль межэлектронных взаимодействий. В двумерном электронном газе, в частности, наблюдаются целочисленный и дробный квантовые эффекты Холла. Обнаружены квазичастицы с электрическим зарядом, равным одной трети заряда электрона. В одномерных проводниках проявляется квантование проводимости в отсутствие магнитного поля, возникают элементарные возбуждения с дробным электрическим зарядом, носители заряда без спина и носители спина без заряда.

Различают несколько видов гетеротранзисторов. Гетероструктурные полевые транзисторы с высокой подвижностью электронов или HEMT-транзисторы (High Electron Mobility Transistor) имеют большую крутизну ВАХ и большую предельную частоту. В основе работы HEMT-транзисторов лежит идея использования «квантового колодца» в качестве канала. В квантовом колодце формируется двумерный электронный газ. За счет потери одной степени свободы подвижность носителей увеличивается примерно вдвое, возрастает и эффективная концентрация носителей. Чаще всего гетеропереход формируется из широкозонного полу-

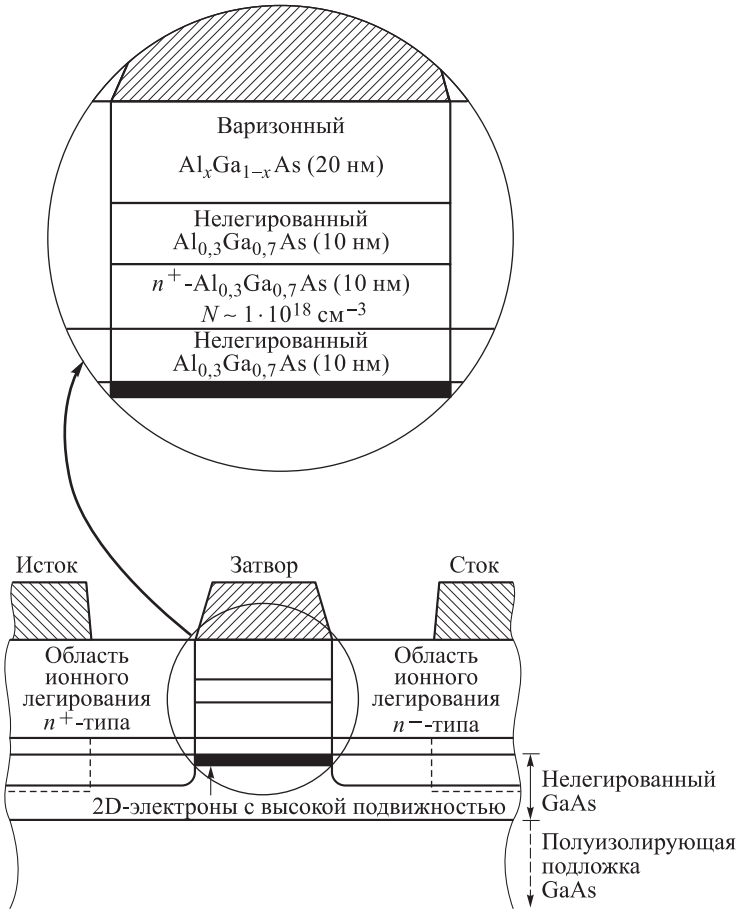


Рис. 4.10. Схема полевого гетеротранзистора на основе AlGaAs–GaAs

проводника $Al_xGa_{1-x}As$ и более узкозонного *i*-GaAs. На их границе происходит разрыв энергетического уровня E_c на величину $\Delta E_c \simeq 0{,}38$ эВ. В качестве подзатворного диэлектрика используется широкозонный полупроводник AlGaAs, который вследствие искривления энергетических зон обедняется электронами (рис. 4.11, *а*).

Между металлическим затвором и расположенным под ним слоем $Al_xGa_{1-x}As$ образуется управляющий переход металл–полу-

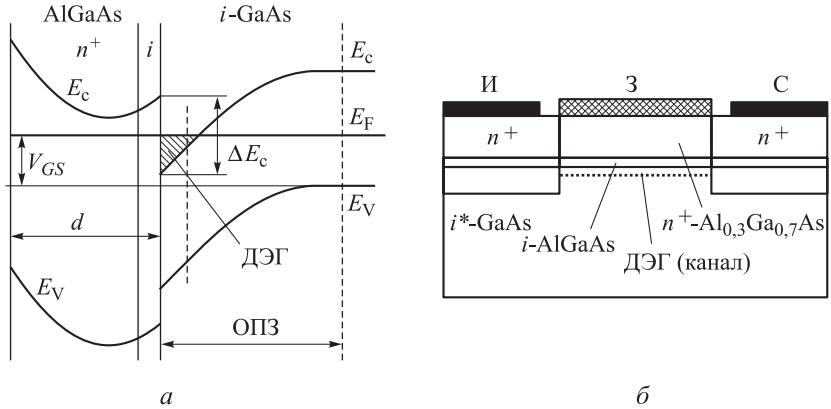


Рис. 4.11. Зонная диаграмма гетероперехода $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs$ (*а*) и структура HEMT-транзистора на его основе (*б*): И — исток, З — затвор, С — сток; ДЭГ — двумерный электронный газ; ОПЗ — область пространственного заряда

проводник. Канал нормально открытого транзистора формируется в слое нелегированного GaAs на границе гетероперехода в области формирования двумерного электронного газа. Он представляет собой потенциальную яму, образованную в узкозонном проводнике на границе с более широкозонным. В этом канале поверхностная плотность электронов составляет $\sim 2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$. Под действием управляющего напряжения изменяются толщина обедненной области перехода, концентрация электронов и, соответственно, ток стока. При достаточно большом отрицательном напряжении на затворе обедненная область расширяется и может перекрыть область насыщения в канале. Ток стока при этом прекращается.

Различают HEMT-транзисторы с псевдоморфными и метаморфными гетеропереходами. Переход называется *псевдоморфным*, если не соблюдается соответствие параметров кристаллической решетки слоев гетероперехода. В этом случае один из слоев делается очень тонким и его кристаллическая решетка растягивается до соответствия другому материалу. Образуется структура с увеличенным различием в ширине запрещенной зоны. Приборы на таких структурах обладают более высокой производительностью.

В метаморфном гетеропереходе совмещение материалов происходит через буферный слой, например, AlInAs. Концентрация индия выбирается такой, чтобы постоянная решетки буферного слоя была близка обоим слоям гетероструктуры. Таким образом транзистор может быть оптимизирован для конкретных применений. Так, при низкой концентрации индия получаются малошумящие транзисторы, а при высокой — транзисторы с большим коэффициентом усиления.

Конструкция HEMT-транзистора представлена на рис. 4.11, *б*. За более чем четвертьвековую историю HEMT-транзисторы развились в семейство. Помимо соединений A^3B^5 весьма перспективными оказались соединения InGaAs, InGaP, InAlAs, InP. Соединения на основе индия отличаются высокой подвижностью электронов, разрыв зоны проводимости ΔE_c достигает 0,5 эВ. Разработаны *n*-канальные и *p*-канальные HEMT-транзисторы, для которых создается потенциальная яма для дырок в узкозонном слое, например, InGaP. Для использования в мощных СВЧ-устройствах и работы в экстремальных условиях разработаны HEMT-транзисторы на основе GaN и SiC. Обычно канал у таких транзисторов формируется в узкозонном слое AlGaN. По частотным и усилительным свойствам HEMT-транзисторы на основе AlGaN/GaN уступают транзисторам на соединениях AlGaAs/GaAs, однако превосходят их по плотности снимаемого тока, мощности и рабочим напряжениям исток–сток. В HEMT-транзисторах достигаются частоты ~270 ГГц и крутизна характеристики до 2000 мс/мм.

Создание гетеропереходных полевых транзисторов с затвором Шоттки на AlGaN/GaN (ГПТШ) — одно из главных направлений СВЧ-полупроводниковой электроники. Основной элемент такой структуры — область двумерного газа в квантовом колодце, расположенная непосредственно под гетеропереходом. Подвижность в этой области составляет ~2000 $см^2/(В \cdot с)$, а концентрация носителей ~10^{13} $см^{-2}$. Структура ГПТШ представлена на рис. 4.12. Буферный слой улучшает параметры двумерного электронного газа, препятствует переходу его электронов на поверхностные состояния и объемные дефекты. Созданные конструкции ГПТШ позволяют получить выходную мощность ~8 Вт на частоте ~4 ГГц.

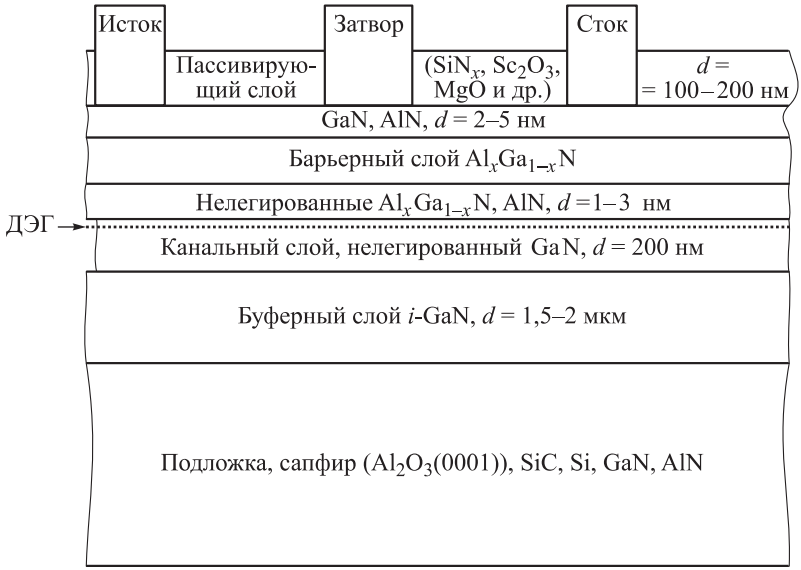


Рис. 4.12. Типовая структура ГПТШ на GaN

Одна из проблем GaN-технологии — нестабильность тока стока при его увеличении. Это явление получило название «*коллапс тока*». Оказалось, что указанный эффект связан с наличием ловушек центров на поверхности и в объеме материала буферного GaN-слоя. С этой целью пассивируют поверхность диэлектрической пленкой SiN_x, а также формируют *cap*-слой. Транзисторы на соединении GaN, ширина запрещенной зоны которых составляет 3,4 эВ, сохраняют работоспособность до температур 500–600 °С. На основе GaN-транзисторов создаются монолитные интегральные схемы СВЧ-диапазона.

Полевые транзисторы (FET-транзисторы) характеризуются максимальной удельной крутизной g_{max}, вольтамперной характеристикой (ВАХ), а также предельной частотой f_t. При уменьшении длины канала и снижении сопротивлений пассивных областей стока ($R_с$) и истока ($R_и$) эти параметры улучшаются. Предельные значения g_{max} и f_t пропорциональны предельной дрейфовой скорости $v_{др}$ и подвижности носителей в канале. Подвижность составляет 3500 см^2/(В · с), что в 5 раз выше, чем у кремния,

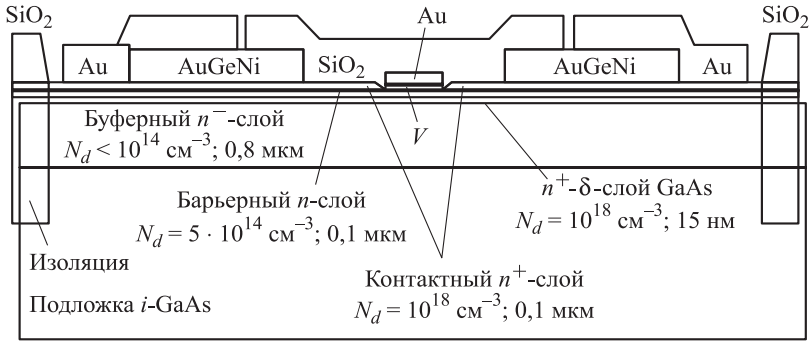


Рис. 4.13. Структура MESFET-транзистора на основе GaAs

поэтому полупроводниковые соединения A^3B^5 и гетероструктуры на их основе предпочтительнее кремниевых транзисторов. Наиболее популярным активным элементом является *n*-канальный полевой транзистор с затвором Шоттки на арсенид-галиевой структуре (MESFET) (рис. 4.13). Активный слой формируется методом ионной имплантации доноров в полуизолирующую подложку. Затвор Шоттки формируется в виде золотого контакта.

Пороговое напряжение такого транзистора зависит от степени легирования, толщины канала, а также расстояния от затвора до канала и лежит в пределах от –4 В до +0,2 В. В качестве подзатворного диэлектрика используется обедненная электронами область пространственного заряда под барьером Шоттки. Канал представляет собой тонкий сильно легированный слой n^+-GaAs, расположенный между легированным активным слоем и подложкой. Транзисторы этого типа имеют длину канала ~0,13 мкм и работают на частоте 50 ГГц.

К недостаткам MESFET-транзистора следует отнести трудности создания *p*-канальных транзисторов для формирования комплементарных структур. Другой недостаток — невозможность использования максимальной подвижности электронов в канале ~8000 см^2/(В · с) при концентрации доноров ~10^{18} см$^{-3}$. В разработках полевых транзисторов используются гетероструктуры на основе GaAs–FlGaAs, InGaAs–InP, InGaAs–AlGaAs, AlGaSb–InAs. Заметим, что у соединения InAs подвижность электронов вдвое выше, чем у GaAs.

4.1.6. Гетероструктурный транзистор на квантовых точках

Квантовые точки представляют собой нанометровые фрагменты проводника или полупроводника, ограниченные по всем трем пространственным измерениям и содержащие электроны проводимости. Каждая квантовая точка имеет свой спин и способна поглощать и испускать электроны. Модулированно-легированные гетероструктуры с квантовыми точками, встроенные в токовый канал, представляют значительный интерес для устройств как для микро-, так и для наноэлектроники. Транзисторы на квантовых точках являются, по существу, новым типом приборов на горячих электронах, весьма перспективным для СВЧ-электроники.

Такие гетероструктуры (рис. 4.14) растят по модели Странски–Крастанова, эпитаксиальный слой формируется на подложке с другими параметрами решетки. Квантовые точки получают

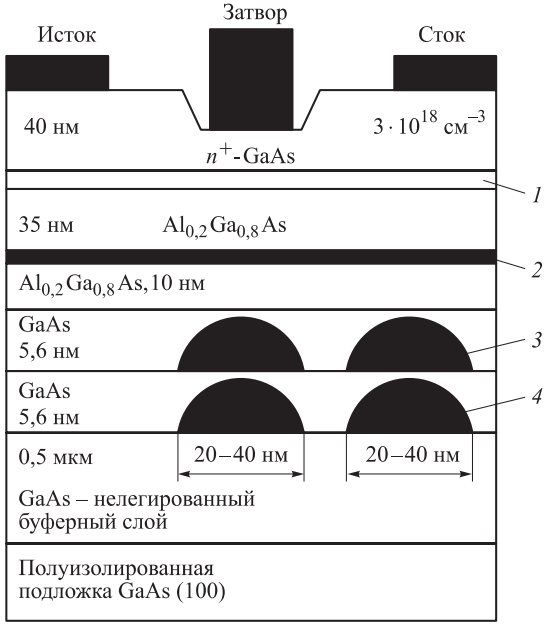


Рис. 4.14. Структура модулированно- легированого транзистора с квантовыми точками: *1* — нелегированный слой GaAs (6 нм); *2* — слой δ(Si); *3*, *4* — слои InAs

в слое, если его толщина превышает некоторое критическое значение. На полуизолирующую подложку GaAs(100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии наносится нелегированный буферный слой GaAs толщиной ~ 0,5 мкм. Затем наносятся два тонких слоя InAs, которые разделяются нелегированным «спейсер»-слоем GaAs. Толщина слоев InAs составляет от 0,7 до 1,0 нм, а слоя GaAs — от 3,5 до 5,6 нм. При этом формируются два слоя квантовых точек. Размер квантовых точек и их плотность варьируются в различных структурах. Затем выращивают второй «спейсер»-слой $Al_{0,2}Ga_{0,8}As$ толщиной 10 нм, а далее слои δ(Si)-легированного и нелегированного $Al_{0,2}Ga_{0,8}As$ толщиной 35 нм.

Формирование такой гетероструктуры завершается выращиванием нелегированного слоя GaAs толщиной 6 нм и легированного кремнием ($n^+ = 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-2}$) контактного слоя GaAs толщиной 40 нм. Длина затворов составляет 0,3–0,4 мкм. При исследовании полученного с помощью данной технологии транзистора выяснилось, что подвижность и концентрация электронов в двумерном газе уменьшаются из-за наличия квантовых точек. Это означает, что квантовыми точками захватывается меньшее число электронов. Транспорт электронов в гетероструктурах с квантовыми точками осуществляется двумя путями. Первый путь определяется подвижными электронами из двумерного газа и соответствует насыщению их дрейфовой скорости. Другой путь связан с электронами, локализованными в квантовых ямах, и он имеет место только в сильных электрических полях.

В транзисторах на квантовых точках концентрация участвующих в транспорте электронов в сильных полях не зависит от напряжения на затворе. Пороговое же напряжение, необходимое для эмиссии электронов из квантовых точек, уменьшается, когда напряжение на затворе становится отрицательным. Если в МОП-структурах происходит запирание транзистора при отрицательных напряжениях на затворе, то в транзисторах на квантовых точках ток стока в области малых напряжений на стоке имеет тенденцию к увеличению. Это принципиально отличается от характеристик всех известных полевых транзисторов. Такие приборы имеют высокую крутизну ВАХ, что позволяет разработчикам электронной аппаратуры надеяться на их использование в СВЧ-приборах.

4.1.7. Биполярные транзисторы

В современной микро- и наноэлектронике МОП-транзисторы занимают ведущее положение. Однако в СВЧ-электронике, сотовых телефонах наибольшее значение придают биполярным транзисторам на гетеропереходах (Heterojunction Bipolar Transistor — HBT). Конструктивно HBT выполняется на основе GaAs в вертикальном исполнении и поэтому занимает мало места. Типовая структура GaAs HBT представлена на рис. 4.15. На GaAs-подложке с высоким сопротивлением формируется коллекторный слой *n*-GaAs с концентрацией примесей $3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Затем наносится базовый сильнолегированный слой *p*-GaAs с концентрацией примеси до 10^{19} см$^{-3}$. Через градиентный слой образуется эмиттер из *n*-AlGaAs, ширина запрещенной зоны которого выше, чем в GaAs базовой области. В области омических контактов эмиттера формируются дополнительные высоколегированные слои n^+-GaAs. Заметим, что слои транзистора образуются в процессе эпитаксии, и поэтому требования к литографическим процессам невысокие. Это удешевляет транзистор.

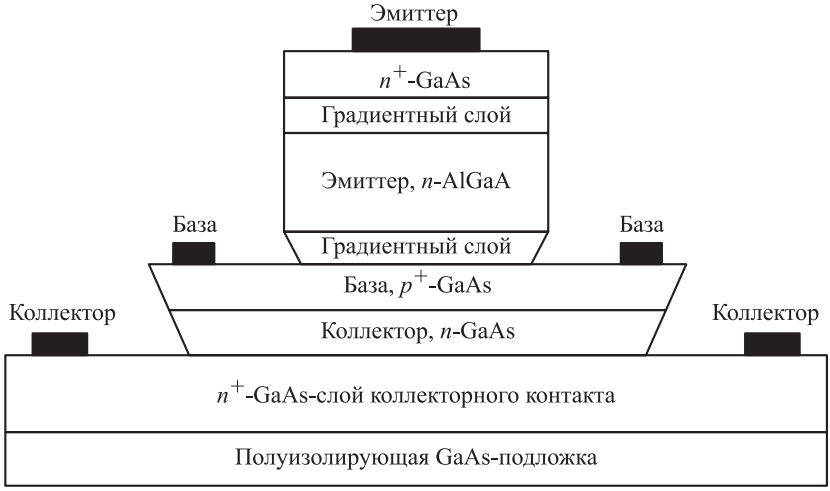


Рис. 4.15. Структура биполярного транзистора на гетеропереходах

Вследствие различных запрещенных зон в базе и эмиттере в электронно-дырочном переходе образуется скачки потенциалов, различные для прохождения электронов и дырок. Стимулируется инжекция электронов из эмиттера в базу, и сокращается поток дырок из базы в эмиттер. Высокий уровень легирования базы и низколегированный эмиттер способствуют снижению сопротивления базы и емкости перехода эмиттер–база. Этим объясняются высокочастотные свойства НВТ. Акцент на процессы эпитаксии позволил формировать транзисторные структуры с двумя гетеропереходами. Эти транзисторы отличает более высокое напряжение пробоя, но граничная частота снижается. Появились приборы на основе фосфида индия, которые могут работать в частотном диапазоне до 250 ГГц.

Рассмотрение наиболее распространенных приборов микро- и наноэлектроники показывает, что имеющиеся технологии в целом обеспечивают современные потребности приборов пикосекундного быстродействия. Использование гетероструктур позволяет улучшить совокупность параметров и характеристик массовых приборов современной электроники — полевых и биполярных транзисторов. Отметим, что в вопросах создания сверхскоростных интегральных схем и твердотельных схем МВЧ-диапазона на основе гетероструктур еще предстоит провести большой объем фундаментальных и прикладных исследований. Среди таких проблем — вопросы объединения кремниевой электроники со структурами на гетеротранзисторах.

4.2. Нанотранзисторные структуры на новых материалах

4.2.1. Нанотранзисторы на основе углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки обладают хорошими эмиссионными способностями и являются перспективными элементами ряда микро- и наноэлектроники. Углеродные нанотрубки представляют собой кристаллические структуры аллотропной модификации углерода. Гипотетически нанотрубки можно получить путем свертывания листа графена. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси

нанотрубки. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая обозначается набором символов (m, n). Эти символы указывают координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла θ между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать ее диаметр D. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр

$$D = (m^2 + n^2 + mn)^{1/2}\sqrt{3}a / \pi,$$

где a — постоянная решетки, a = 1,42 Å. Угол θ определяется из соотношения

$$\mathrm{tg}\,\theta = \sqrt{3}m / (2n + m).$$

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, в частности, углы θ = 0 (кресельная конфигурация) и α = 30° (зигзаг-конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям (m, 0) и ($2m$, n) (рис. 4.16).

Степень скрученности нанотрубки, характеризуемая парой чисел m и n, оказывает значительное влияние на электрические свойства нанотрубки, определяет ее зонную структуру и взаимное расположение валентной зоны и зоны проводимости на энергетической диаграмме. Если разность $n - m$ кратна трем, то нанотрубка будет обладать электронной проводимостью по типу металлов. Такими свойствами обладают трубки типа «кресло». Во всех остальных случаях нанотрубки являются полупроводниками, и между зоной проводимости и валентной зоной существует запрещенная зона шириной от нескольких десятых до единиц электрон-вольт (эВ). Причем чем меньше диаметр нанотрубки, тем больше ширина запрещенной зоны. Заметим, что с металлическим типом проводимости образуется ~33%, а с полу-

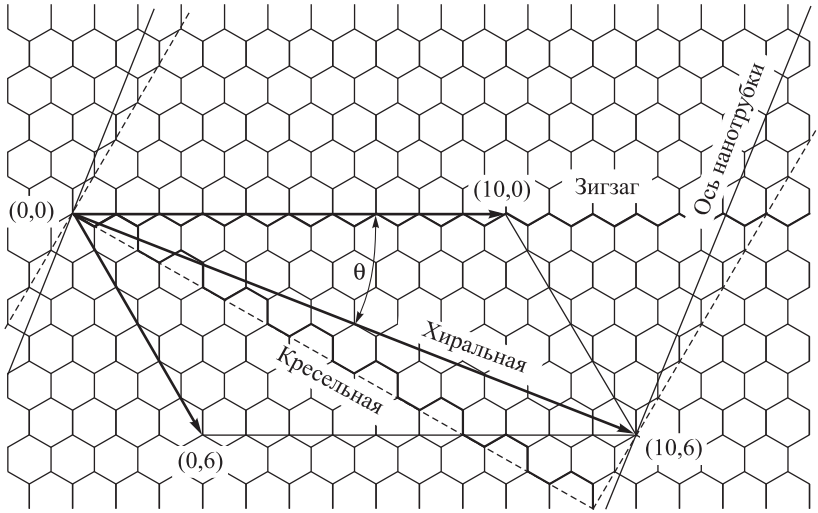


Рис. 4.16. Атомная структура графена и способы образования однослойной нанотрубки

проводниковыми свойствами — 67% нанотрубок. Обычно используют нанотрубки диаметром 0,7–1,6 нм, что меньше толщины человеческого волоса в ~10^4 –10^5 раз.

Нанотрубки представляют собой циклические структуры, обод которых составляет несколько десятков атомов углерода. Нанотрубки — самые прочные и вместе с тем эластичные волокна, известные или искусственно созданные на сегодняшний день. Их механическая прочность почти на два порядка выше, чем у аналогичной стальной конструкции. Среди других уникальных свойств нанотрубок следует отметить их высокую электропроводность (в 10^3 больше, чем у меди), способность проводить большие токи. Электрон проходит через нанотрубку в баллистическом режиме без электрон-фононного взаимодействия и без выделения джоулева тепла.

Созданы транзисторные структуры на основе нанотрубок. В определенном отношении они являются аналогами полевого транзистора. На пластину кремния наносят слой оксида кремния, служащий изолятором. Между электродами (истоком и стоком) закрепляют нанотрубку длиной несколько десятков нанометров.

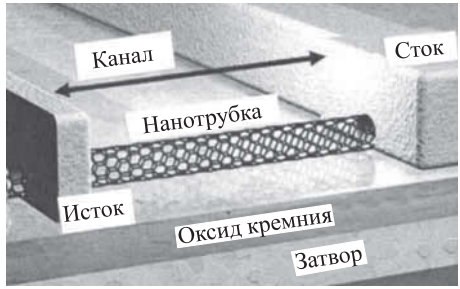


Рис. 4.17. Конструкция транзистора на основе нанотрубки (разработчик — компания «Infineon Technologies AG»)

Она же служит каналом переноса носителей (рис. 4.17). Затвором служит подложка кремния, на которую подается управляющий потенциал. В обычном состоянии канал закрыт, поскольку концентрация свободных носителей зарядов в нанотрубке мала. Ширина запрещенной зоны составляет несколько электрон-вольт. При помещении нанотрубки в электрическое поле ширина запрещенной зоны уменьшается, и концентрация свободных носителей зарядов возрастает. Максимальная концентрация носителей в валентной зоне достигается при ~6 В. При подаче на затвор потенциала возникает электрическое поле, которое способствует проводимости нанотрубки и соответственно открывает и запирает транзистор. Такой нанотранзистор может работать на частотах до 1 ТГц, что на два порядка превосходит скорость современных компьютеров. Частотные параметры достигаются за счет высокой подвижности электронов в нанотрубках ($\sim 10^5$ см^2/(В · с)).

Разработана модель транзистора на ветвящихся Y-образных нанотрубках. Для создания таких структур на нанотрубку линейного типа наносят частицы каталически активного титана. Они формируют на стволе нанотрубки точку роста второй ветви. Y-образная нанотрубка, прикрепленная к подложке, представляет собой готовую транзисторную структуру (рис. 4.18). Исследования показали, что при приложении на «ствол» нанотрубки отрицательного напряжения протекание тока от истока к стоку прекращается. При положительном потенциале на стволе затвора наблюдается протекание тока от одной ветви к другой. Проводятся исследования по созданию транзисторных структур и на нанотрубках типа T и X. Есть перспектива создания разветвленных сетей на основе нанотрубок, даже некоторого подобия чипов для

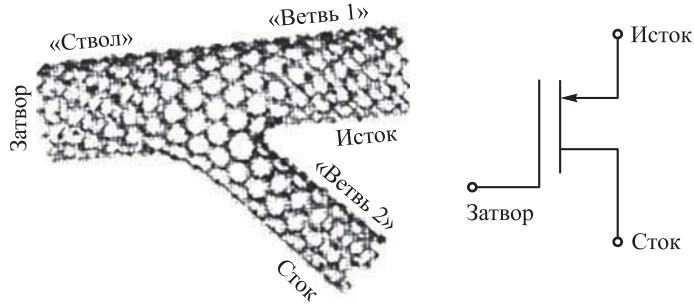


Рис. 4.18. Структура транзистора на Y-образной нанотрубке и его условное обозначение

компьютеров, которые будут отличаться сверхкомпактностью и сверхоперативностью.

Исследователи из университета Беркли (Калифорния, США) разработали наножидкостной транзистор с использованием углеродных нанотрубок (рис. 4.19). Примечательно, что конструкция и характеристики таких транзисторов схожи с МОП-транзисторами. В качестве носителей информации в этих структурах используются молекулы, а не электроны. Между резервуарами истока и стока расположен наноканал диаметром ~30 нм, в качестве которого может служить нанотрубка. Канал заполнен водой с добавлением ионов растворенных солей и располагается между двумя слоями диоксида кремния. При подаче напряжения на электрод затвора (~75 В) протекание жидкости от резервуара

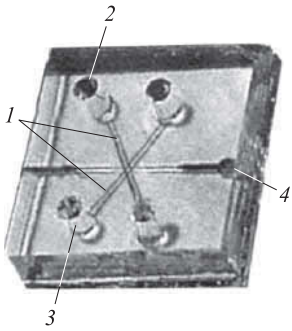


Рис. 4.19. Структура наножидкостного транзистора: *1* — наножидкостные каналы, *2* — резервуар стока, *3* — резервуар истока, *4* — электрод затвора

истока к резервуару стока прекращается. Такой нанотранзистор можно использовать для детектирования химических соединений. Ожидается, что группа наножидкостных транзисторов может образовывать вычислительное устройство, сходное с кремниевыми процессорами.

4.2.2. Нанотранзисторы на основе графена

Открытие графена как нового материала микро- и наноэлектроники стало не только эволюционным, но и революционным событием в постоянно прогрессирующих высоких технологиях. Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода и обладает уникальными механическими и электрическими свойствами. Прочность графена более чем на порядок превосходит прочность всех известных в настоящее время веществ. Высокая теплопроводность графена способствует быстрому рассеиванию тепла. Электроны проходят через графен, почти не встречая сопротивления материала и соответственно не выделяя джоулева тепла. Структура графена обусловливает отсутствие запрещенной зоны. В графене для электронов и дырок справедлив линейный закон дисперсии, как для релятивистских частиц. В этом случае электроны ведут себя как носители заряда, эффективная масса которых равна нулю. Подвижность обоих типов носителей в графене составляет более 20 $м^2/(В \cdot с)$, тогда как в кремнии она равна 0,15 $м^2/(В \cdot с)$.

С появлением графена интенсивно стали проводиться исследования по созданию транзисторных структур. Создание графенового транзистора может стать заметной вехой на пути преодоления 30-нанометрового барьера миниатюризации электронных устройств. Одной из первых таких конструкций стал транзистор с использованием квантовой точки в виде островка шириной ~100 нм из графена (рис. 4.20). Исток и сток также выполняются из графена. Островок представляет собой квантовую точку, в которую может туннелировать только один электрон в заданный момент времени. Другие электроны в силу кулоновской блокады на него не попадают. Напряжением на затворе можно заставить электрон туннелировать на этот электрод. Логический нуль соответствует отсутствию электрона на островке и, таким образом, наличие электрона на островке формирует логическую единицу.

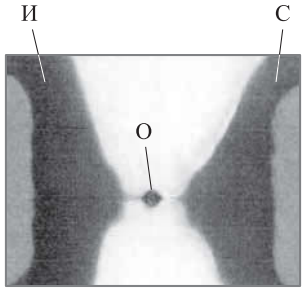


Рис. 4.20. Графеновый тестовый транзистор на квантовой точке (40000 ×); И — исток; С — сток; О — островок

Разработана конструкция транзистора на основе графеновой наноленты (рис. 4.21). Графеновая лента шириной ~10 нм, выполняющая функцию канала переноса носителей, закрепляется на кристалле высокопроводящего кварца. На кварцевый затвор наносится пленка диоксида кремния толщиной 10 нм. Палладиевые контакты формируют электроды истока и стока. Управление транзистором осуществляется путем подачи соответствующего напряжения на затвор. Транзистор способен работать при комнатной температуре. Рабочая частота графенового транзистора во многом зависит от его размеров и составляет ~20 ГГц. Терагерцовый транзистор будет создан при длине затвора ~50 нанометров, но для этого нужно осуществить переход на кремниевую подложку и найти подходящий материал для подзатворного изолятора.

Весьма перспективная конструкция графенового транзистора использует в качестве затвора транзистора нанопроводник. Структура такого нанопроводника состоит из ядра на основе силицида кобальта (Co_2Si) покрытого оболочкой из оксида алюминия (Al_2O_3). Такой нитевидный затвор располагается на графеновом

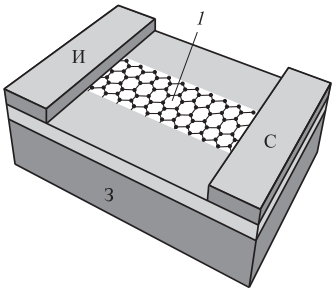
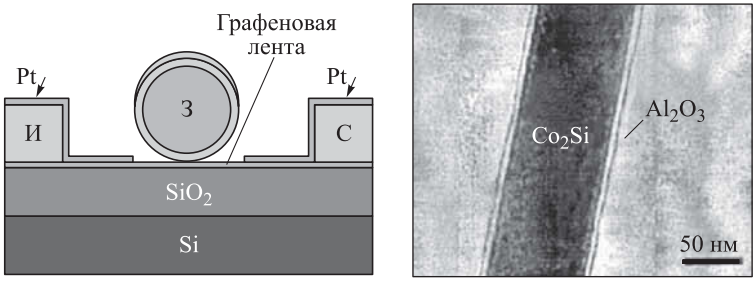


Рис. 4.21. Конструкция полевого транзистора на основе графеновой ленты (*1*); И — исток; С — сток; З — затвор



а *б*

Рис. 4.22. Структура графенового транзистора с нанопроводником (*а*); нанопроводник покрыт изолирующей оболочкой (*б*)

листе (рис. 4.22). Транзистор покрывается слоем платины толщиной в 10 нм с целью увеличить усиление по току. Длина канала, формируемого затвором в графене, составляет 100–300 нм. Транзистор может генерировать сигналы в частотном диапазоне до 300 ГГц при ширине канала ~140 нм.

4.2.3. Спиновой нанотранзистор

В традиционных транзисторных структурах используются носители зарядов в виде электронов и/или дырок. Однако у электрона есть еще спин, который может стать носителем информационного сигнала. Спин электрона, или собственный момент количества движения, — внутренняя характеристика электрона, он имеет квантовую природу. Спин электрона может находиться в одном из двух состояний. В случае совпадения направления спина с направлением намагниченности магнитного материала состояние называется «спин-вверх». В случае, если спин и намагниченность разнонаправлены, то это состояние называется «спин-вниз». Спин электрона может передавать один бит двоичной информации в зависимости от ориентации спина, а также величины тока электронов. Обычно электроны в веществе в среднем неполяризованы — электронов со спином вверх и со спином вниз примерно поровну. Для получения достаточно сильного тока однонаправленными спинами необходимо их поляризовать, упорядочив в одном направлении. Важно, чтобы еще и время жизни спина или время,

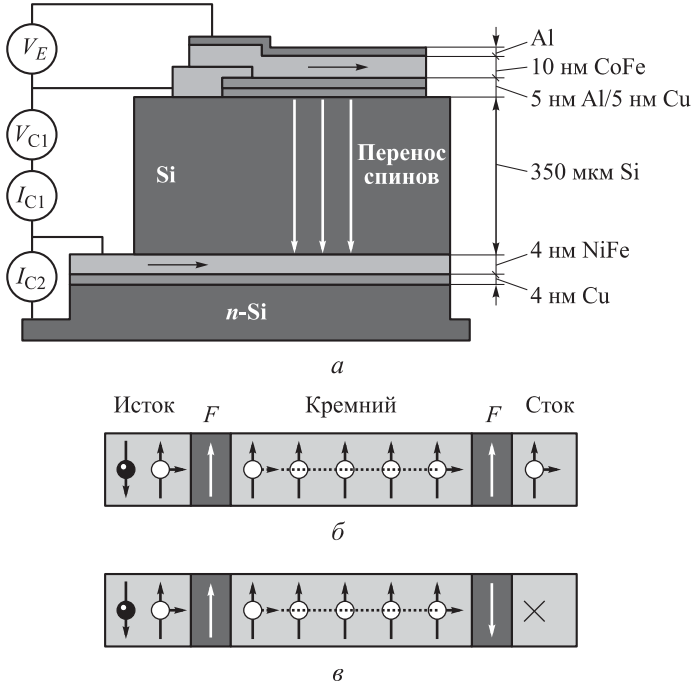


Рис. 4.23. Структура кремниевого спинового транзистора (*а*), слои истока $Co_{84}Fe_{16}$ и $Ni_{80}Fe_{20}$ намагничены параллельно (*б*) и антипараллельно (*в*); *F* — ферромагнитные слои при истоке и стоке

в течение которого направление спина не меняется, было достаточно большим для передачи его на нужные расстояния.

Спиновой транзистор должен иметь исток или инжектор, который обеспечивает «впрыск» спин-поляризованных электронов в полупроводник, устройство управления спиновым током в канале полупроводника, например, приложенным напряжением, и, наконец, устройство прецизионного детектирования или измерения результирующего спинового тока (назовем этот электрод стоком). Как и у МОП-транзистора управляющее поле направлено перпендикулярно транспорту носителей. Структура спинового транзистора представляет собой слоистую структуру (рис. 4.23, *а*). При приложении напряжения V_E неполяризованные электроны эмиттируют из истока в ферромагнитный слой $Co_{84}Fe_{16}$,

намагниченного, например, вверх. Часть электронов с выделенным направлением спина «спин-вниз» рассеиваются, потому что их ориентация не совпадает с направлением намагниченного слоя $Co_{84}Fe_{16}$. Электроны с ориентацией «спин-вверх» туннелируют через тонкий слой Al_2O_3. Туннельный барьер преодолевают только «горячие» электроны, формируемые напряжением V_E. Эти электроны проникают через барьер Шоттки, сформированный на границе беспримесного полупроводника в виде монокристалла кремния. Под действием напряжения V_{C1} происходит упорядоченное движение электронов через 350-микрометровый слой кремния. Возникает ток I_{C1}, который назовем током на стоке (детекторе). Второй ферромагнитный слой $Ni_{80}Fe_{20}$ регистрирует электроны с ориентацией «спин-вверх», которые эмиттируют в кремний *n*-типа. Этот поток измеряется как I_{C2}. Таким образом, изменяя взаимную ориентацию магнитных полей в двух слоях ферромагнетика, можно включать или выключать спиновый ток на выходе. Это позволяет осуществлять логические операции над информацией путем использования двух устойчивых состояний прибора, при которых ток либо есть (логическая «1»), либо нет (логический «0»).

Определенный интерес представляет транзистор Датта–Даса — баллистический (без рассеяния) полевой транзистор. Исток представляет собой источник спин-поляризованных электронов, а сток — спиновый фильтр (рис. 4.24). Исток и сток выполнены из ферромагнетика, затвор — из полупроводника. В обычном полевом транзисторе напряжение, прикладываемое к затвору, управляет величиной тока между истоком и стоком. В релятивистском полевом транзисторе истоком и стоком должны служить ферромагнетики с параллельно ориентированными спинами электронов, соединенные узким полупроводниковым каналом. Спины инжектируемых в исток электронов устанавливаются параллельно магнитным полям истока и стока. Прецессия спина возникает благодаря спин-орбитальному взаимодействию и приложенному напряжению, которое для движущегося электрона трансформируется в эффективное магнитное поле (эффект Бычкова–Рашбы).

Таким образом, от истока к стоку течет спин-поляризованный ток. При этом электроны должны двигаться со скоростью, состав-

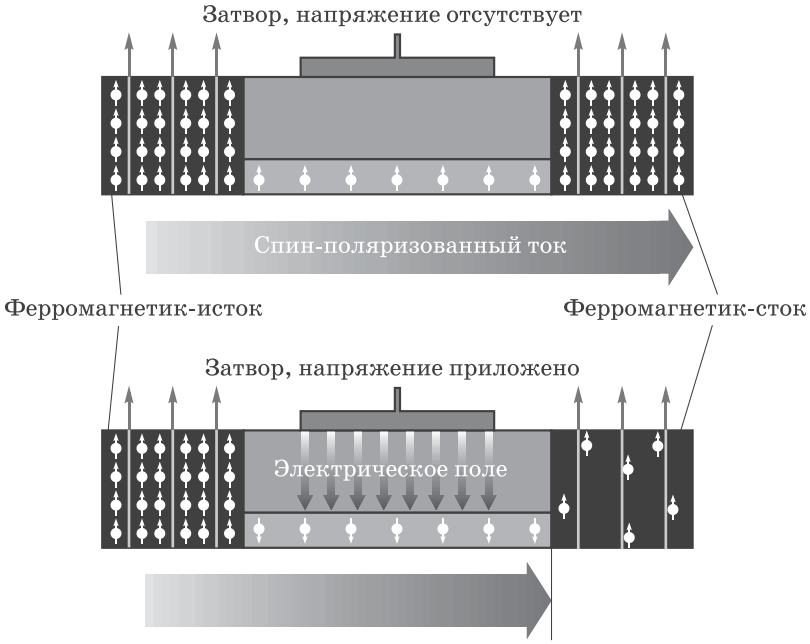


Рис. 4.24. Спиновой полевой транзистор

ляющей 1% от скорости света в вакууме. Величина тока регулируется посредством приложенного напряжения. В соответствии со специальной теорией относительности у движущегося электрона появляется магнитное поле, напряженность которого определяется (в гауссовой системе единиц) формулой,

$$H = \frac{1}{c}[v \times E],$$

где v — скорость движения электронов, E — напряженность электрического поля, созданного приложенным к затвору потенциалом, а квадратные скобки обозначают векторное произведение. При достаточной величине напряженности магнитного поля спины электронов изменяют ориентацию на противоположную. В результате сопротивление канала возрастает, и ток уменьшается. В стоке отбираются только электроны с определенной спиновой ориентацией, и поэтому электрический ток оказывается осциллирующей функцией приложенного к схеме напряжения.

Такой спиновый транзистор может успешно работать как полевой транзистор. Разработаны конструкции спиновых транзисторов, носящие имена их авторов: спин-полевой транзистор Датта–Даса, спиновой транзистор Джонсона, гибридный транзистор Монсма и другие. Заметим, что спиновые транзисторы являются весьма экономичными, поскольку энергии для переориентации спинов не требуется.

4.2.4. Наноэлектромеханический транзистор

Посчитано, что в микроэлектронных транзисторах для обеспечения логической единицы необходимо ~10^5 электронов. В нанотранзисторах для этих целей используется порядка сотни электронов. Потом появились одноэлектронные транзисторы и устройства на их основе (одноэлектронные приборы будут рассмотрены ниже). Американский профессор Роберт Блайк, открывший электромеханический осциллятор в диапазоне радиочастот (100 МГц), создал на его основе наноэлектромеханический транзистор (рис. 4.25). Такой транзистор способен обрабатывать от сотен до одного электрона. Транзистор изготовлен по технологии «кремний на изоляторе» (КНИ-технология). Механический маятник и туннельные контакты маятника были вытравлены с помощью мокрого и сухого травления.

В центре устройства расположен вибрирующий маятник, названный «механической рукой». При приложении между точками $G1$ и $G2$ переменного напряжения маятник будет колебаться с частотой, пропорциональной частоте переменного напряжения. Маятник C конструктивно электрически изолирован от электродов $G1$, $G2$, S, D и заземлен. Электроды S и D выполняют функции истока и стока. При приближении маятника к электроду S в результате туннельного эффекта из истока на маятник переносится только один электрон. При приближении маятника к электроду D этот электрон переходит на сток. Приведем несколько технических характеристик такого нанотранзистора: расстояние между электродами S и D ~300 нм, емкость этого перехода — 84 аттофарады (10^{-18} Ф). Применение «механической руки» для переноса электронов от истока к стоку позволит использовать такой транзистор в условиях повышенной радиоактивности, например, в ядерных реакторах или на спутниках в космосе.

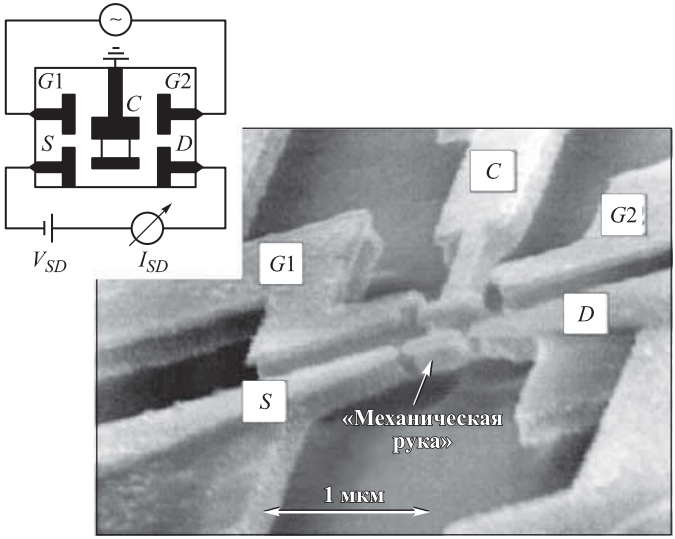


Рис. 4.25. Изображение наномеханического транзистора и схема его работы: V_{SD} и I_{SD} — источник напряжения транзистора и регистратор переноса электрона соответственно

Предложена конструкция еще одного уникального устройства, способного выполнять функции транзистора, — баллистического транзистора с отклоняющим полем. В основе работы такого транзистора лежит баллистический характер пролета электронов в ограниченном пространстве (рис. 4.26). Эмиттированный электрон проходит между двумя электродами, которые условно

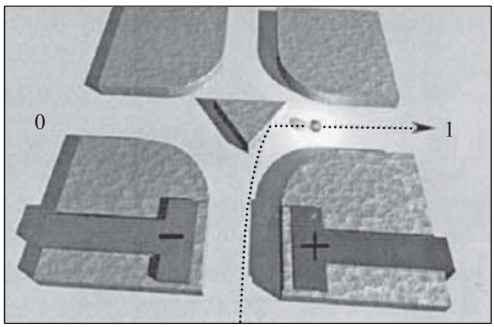


Рис. 4.26. Модель баллистического транзистора

можно назвать истоком и стоком, и в зависимости от приложенного к ним напряжения отклоняется вправо или влево. В одном направлении движения сигнал условно будет соответствовать логическому нулю, в другом — логической единице. Ожидается значительный экономический эффект от использования таких устройств в чипах электронных схем.

4.2.5. Успехи и перспективы транзисторостроения

Годовой выпуск транзисторов составляет ~10^{24} штук. Ни одна отрасль промышленности не выпускает столько одноименных качественных изделий. В области микроэлектроники, а также при переходе от микро- к наноэлектронике в зависимости от поставленной задачи конструкторы всегда могут выбрать тип транзистора с нужными характеристиками. Сложнее обстоит дело в области нанотранзисторов. Во-первых, еще нет промышленных интегральных схем на основе нанотранзисторов. Во-вторых, нанотранзисторы пока не выпускаются по групповой технологии, обеспечивающей высокий процент выхода годных изделий и их дешевизну. Но работы в области нанотранзисторостроения идут широким фронтом. Так, фирма «АМД» по обычной промышленной технологии создала транзистор с длиной затвора 10 нм, что позволяет разместить на микропроцессорном кристалле миллиард транзисторов.

Создана транзисторная структура, работающая на частоте 600 ГГц. Разрабатываются оптические транзисторные структуры, молекулярные транзисторы, ДНК-транзисторы и др. В «зонной» инженерии разрабатываются квантовые приборы, основанные вовсе не на принципах транзисторных структур, а на принципе передислокации волновых функций в гетероструктурах. Резерв идей транзисторизации наноэлектроники — идея одноэлектронного транзистора, графенового транзистора на квантовой точке.

Контрольные вопросы к разделам 4.1 и 4.2

1. Как влияет масштабирование на параметры транзисторов и параметры линий межсоединений в микросхемах?
2. Расскажите о КНИ-транзисторах и их параметрах.

3. Что такое транзистор с двойным затвором?
4. Приведите примеры гетеротранзисторов.
5. Расскажите о конструкции HEMT-транзистора.
6. Расскажите о транзисторе на квантовых точках.
7. Какие отличительные черты прослеживаются в современном транзисторостроении?

Литература к разделам 4.1 и 4.2

1. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина*. — М.: Техносфера, 2005.
2. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор *А. Л. Асеев*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. *Драгунов В. П.*, *Неизвестный И. Г.*, *Гридчин В. А.* Основы наноэлектроники: Учебное пособие. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004.
4. *Пул Ч.* (*мл.*), *Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2010.
5. *Неволин В. К.* Зондовые нанотехнологии в электронике. — М.: Техносфера, 2005.
6. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Сб. статей под ред. *П. П. Мальцева*. — М.: Техносфера, 2005.
7. *Орликовский А. А.* Проблемы развития кремниевой транзисторной наноэлектроники // Интеграл. 2006. № 7. С. 27.
8. http://old.nanonewsnet.ru.

4.3. Основы одноэлектроники

4.3.1. Эффект одноэлектронного туннелирования

При уменьшении линейных размеров информационных электронных приборов и устройств возникает проблема манипулирования и определения состояния отдельных носителей заряда. И прежде всего электронов. Это направление развития электроники получило название «твердотельная одноэлектроника». Одноэлектронные устройства представляют собой перспективные наноэлектронные приборы, основанные на эффекте дискретного туннелирования отдельных электронов и обеспечивающие ультранизкие уровни потребляемой энергии при ультранизких рабочих напряжениях.

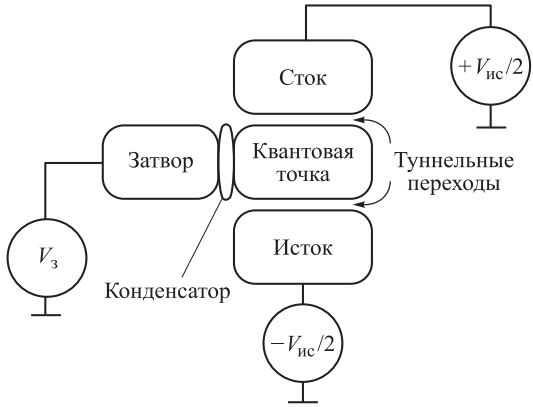


Рис. 4.27. Схема одноэлектронного транзистора с квантовой точкой: $V_з$ — напряжение на затворе, $V_{ис}$ — напряжение на электродах исток–сток

Рассмотрим процесс одноэлектронного туннелирования в типовой транзисторной структуре с использованием квантовой точки (рис. 4.27). Туннельный переход формируется на основе двух проводников малого поперечного сечения, между которыми располагается тонкий слой диэлектрика. С помощью такой конструкции — туннельного перехода — можно управлять движением отдельных электронов. Согласно основным принципам квантовой механики, микрочастицы (в частности электроны) могут переходить через изолятор (диэлектрик) с одного проводника на другой — «туннелировать». В отличие от обычного движения электронов в проводнике, которое зависит лишь от их коллективных свойств, при туннелировании проявляются индивидуальные характеристики каждой частицы. Электроны проходят через слой диэлектрика по отдельности, что позволяет зарегистрировать перемещение с проводника на проводник даже одного из них. С точки зрения радиоэлектроники туннельный переход — это простейший конденсатор, а процесс туннелирования электронов приводит к небольшой перезарядке такого конденсатора и, следовательно, к изменению напряжения на нем. Если площадь и, соответственно, емкость перехода достаточно малы, то перезарядка даже на один элементарный заряд приведет к заметному скачку напряжения.

Теория одноэлектронного туннелирования впервые была предложена профессором Московского государственного университета К. К. Лихаревым. Было показано, что в туннельных пере-

ходах малой площади между металлами, а также вырожденными полупроводниками наблюдается эффект дискретного туннелирования одиночных носителей тока сквозь туннельные барьеры. *Эффект дискретного одноэлектронного туннелирования* состоит в том, что в переходах с малой собственной емкостью C в результате туннелирования одиночного электрона изменяется напряжение на туннельном переходе на величину $\Delta V = q/C$. Следует заметить, что в соответствии с теорией информации энергия электрона $E = q^2/(2C)$ должна быть больше термодинамических флуктуаций kT и тогда $E >> kT$, где k — постоянная Больцмана, T — температура.

Рассмотрим туннельный переход между двумя металлическими контактами и тонким слоем диэлектрика между ними. По существу это устройство представляет собой плоский конденсатор емкостью C с зарядом Q на его обкладках. Изменение емкости такого наноконденсатора происходит дискретно, а минимальное значение изменения энергии определяется элементарным зарядом $\Delta E = q^2/(2C)$. Появление дробного заряда несколько парадоксально. Такой парадокс можно объяснить тем, что если напряжение на обкладках конденсатора можно менять непрерывно, то переход электрона и, соответственно, заряд емкости происходит скачком. В качестве аналога процесса одноэлектронного туннелирования Лихаревым была предложена некоторая аналогия с капающей из крана водой: вода подтекает непрерывно, а срывается сформированной для данных условий каплей. Аналогично в описываемой ситуации: смещение электрона происходит непрерывно, а тунелирование электрона — дискретно.

Заметим, что вследствие нанометровых размеров туннельных переходов электрический заряд в емкости перехода квантуется. Величину квантовых флуктуаций можно оценить из соотношения неопределенности: $\Delta E\tau >> h$, где $\tau = RC$, R — сопротивление перехода. При квантовом переходе $R >> R_Q$, где $R_Q = h/4q^2 =$ = 6,45 кОм — квантовое сопротивление. При определенных условиях процесс туннелирования электронов можно блокировать. Предположим, какой-то из электронов перешел сквозь изолятор незаряженного перехода. При этом на переходе сразу же появится напряжение, препятствующее движению следующих частиц, —

проскочивший электрон своим зарядом отталкивает другие электроны. Этот эффект получил название *кулоновской блокады*. Кулоновская блокада представляет собой явление отсутствия тока из-за невозможности туннелирования электронов вследствие их кулоновского отталкивания при приложении напряжения к туннельному переходу.

Таким образом, вследствие кулоновской блокады очередной электрон пройдет через изолятор только тогда, когда предыдущий удалится от перехода. В результате частицы станут перескакивать с проводника на проводник через определенные промежутки времени, а частота таких перескоков — одноэлектронных колебаний — будет равна величине тока, деленной на заряд электрона. Частота повторения определяется соотношением: $f = I/q$, где I — ток через переход. Это так называемые *одноэлектронные туннельные осцилляции*. Поэтому для обеспечения процесса туннелирования через переход необходимо преодолеть силу кулоновского отталкивания электронов — приложить напряжение $V_{\text{кб}} = q/(2C)$. Эффект кулоновской блокады позволяет управлять процессом туннелирования электронов.

Процесс протекания тока через одиночный туннельный переход происходит в несколько стадий (рис 4.28, *а*). На первой стадии граница между металлом и диэлектриком электрически нейтральна. Для поддержания электрического тока необходимо на одной стороне туннельного перехода накопить определенный заряд. На рис. 4.28, *б* представлен процесс образования капли воды в трубе неплотно закрытого крана (интерпретация Лихарева). На второй стадии процесса к металлическим обкладкам прикладывается электрический потенциал, и на границе раздела накапливается заряд. Этот этап соответствует формированию капли. На третьей стадии происходит накопление заряда до тех пор, пока его величины не будет достаточно для преодоления туннельного перехода через диэлектрик. На аналоговой схеме этот этап соответствует образованию и отрыву капли. На четвертом этапе после акта туннелирования система возвращается в исходное состояние. При сохранении приложенного напряжения цикл повторяется по такому же сценарию.

Значение емкости, необходимое для наблюдения кулоновской блокады при данной температуре T, можно получить, подставив

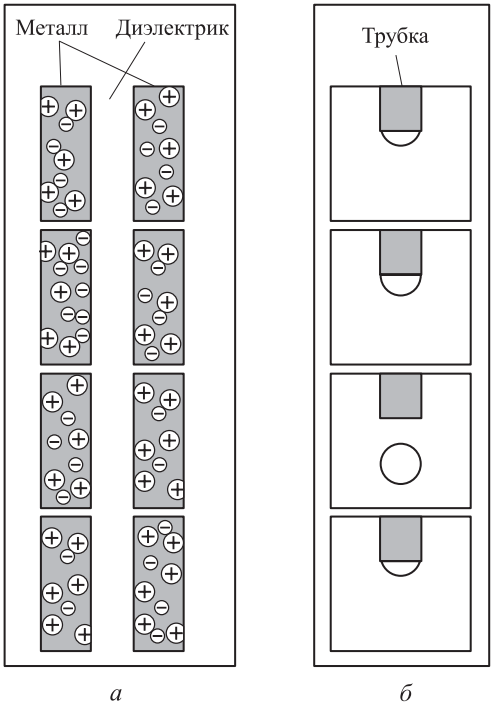


Рис. 4.28. Схема процесса одноэлектронного туннелирования (*а*) и схема процесса образования капли в трубе (*б*)

численные значения q и k. Получим, что для наблюдения эффекта $C << q^2/(2kT)$. Расчеты показывают, что при 4,2 К необходима емкость $<< 2 \cdot 10^{-16}$ Ф, а при 77 и 300 К — $<< 10^{-17}$ и $<< 3 \cdot 10^{-18}$Ф, соответственно. Таким образом, для работы приборов при высоких температурах (выше 77 К) необходима емкость $10^{-18} \div 10^{-19}$Ф, или 0,1 ÷ 1 аФ. Если за счет теплового движения частица приобрела достаточно большую энергию, она может прорвать кулоновскую блокаду. Поэтому для каждого одноэлектронного устройства существует своя критическая температура, выше которой оно перестает работать. Эта температура обратно пропорциональна площади перехода: чем меньше его емкость, тем больше скачок напряжения и тем выше барьер кулоновской блокады.

На рис. 4.29, *а* представлена эквивалентная схема туннельного перехода. Прямоугольником обозначен туннельный переход. Данное графическое обозначение для кулоновского туннельного перехода является общепринятым. Переход характеризуется со-

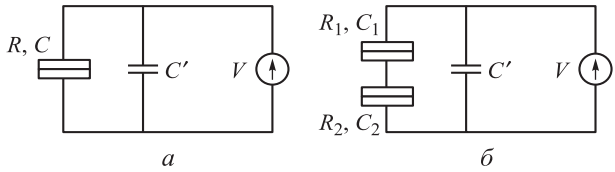


Рис. 4.29. Эквивалентная схема туннельных переходов

противлением R и емкостью C, C' — емкость подводящих контактов. К переходу приложено напряжение V. Из приведенной схемы видно, что если паразитная емкость C' больше емкости перехода, емкость системы будет определяться шунтирующей емкостью C'. В реальных приборах не удается получить шунтирующую емкость менее 10^{-15} Ф, что как минимум на два порядка больше требуемой для наблюдения одноэлектронного туннелирования даже при температурах жидкого гелия.

Таким образом, наблюдение одноэлектронного туннелирования в системе с одним переходом при сегодняшнем развитии технологии проблематично. Для решения данной проблемы была предложена конструкция из двух туннельных переходов, включенных последовательно (рис. 4.29, *б*). В этом случае емкость контактов уже не шунтирует емкость каждого перехода. Общую электростатическую энергию такой системы можно записать в виде $E = Q_1^2/(2C_1) + Q_2^2/(2C_2)$, где 1, 2 — индексы переходов. Физически такая конструкция представляет собой малую проводящую частицу, отделенную туннельными переходами от контактов, поэтому равенство $Q_1 = Q_2 = Q$ соответствует заряду, находящемуся на частице.

Рассмотрим полуклассическую теорию транспорта носителей, в основе которой наряду с классическими кулоновскими эффектами имеет место процесс квантового туннелирования. Представим двухпереходную систему с несимметричными переходами (рис. 4.29, *б*). Темп туннелирования через первый переход соответствует выражению $\Gamma_1 = \delta E_1/(q^2 R_1)$, где $\delta E_1 = qV_1 - q^2/(2C_1)$ — изменение энергии на первом переходе при падении на нем напряжения $V_1 > V_{кб}$. Подставив δE_1 в выражение для Г, получим: $\Gamma_1 = V_1/(qR_1) - 1/2(R_1C_1)$. Аналогичное выражение можно записать для темпа туннелирования через второй переход Γ_2. Видно,

что темп туннелирования зависит от R и C. Если значения параметров переходов R и C равны, то при увеличении напряжения будет происходить плавный рост тока, так как количество пришедших на кулоновский остров (квантовую точку) электронов будет равно количеству ушедших. Увеличение тока, обусловленное переходом с низким темпом туннелирования, будет медленным. В каждый момент времени на островке будет существовать определенное количество электронов, число которых зависит от приложенного напряжения. В результате вольтамперная характеристика двухпереходной системы имеет ступенчатый вид (рис. 4.30). Такая ВАХ получила название «кулоновская лестница».

Ступеньки ВАХ будут тем ярче выражены, чем несимметричнее переходы. Ступеньки исчезают при симметрии переходов или при равенстве R- и C-констант. Семейство кулоновских лестниц, рассчитанное Лихаревым для различных значений Q_0 и для различных значений внешнего заряда ($G_1 << G_2, C_1 = 2C_2$), представлено на рис. 4.30. Величина G называется *кондактансом*, она обратно пропорциональна сопротивлению; $Q = Q_0 + nq$, где n — целое число электронов на кулоновском острове. Заряд Q_0 имеет поляризационную природу, и им можно управлять с помощью затворного электрода, который располагают рядом с кулоновским островом. Условие кулоновской блокады будет пе-

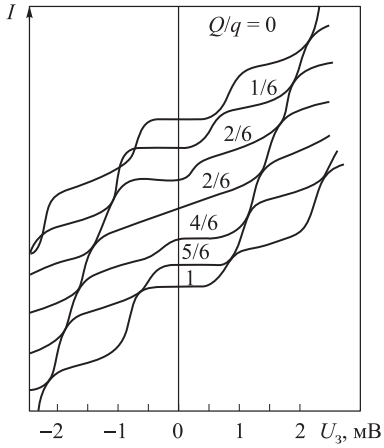


Рис. 4.30. Семейство расчетных вольтамперных характеристик схемы с двумя переходами

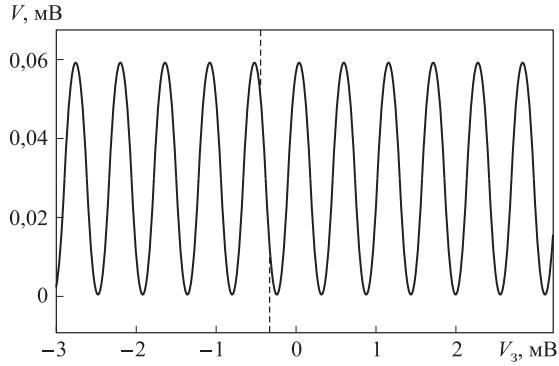


Рис. 4.31. Зависимость напряжения на квантовой точке при постоянном токе через нее (I = 300 нА) от напряжения на затворе $V_з$

риодически выполняться при непрерывном изменении Q_0, так же как при изменении затворного напряжения периодически будет возникать кулоновская блокада. Зависимость тока, протекающего через квантовую точку (или напряжения на ней при постоянном токе), будет носить осцилляционный характер, представленный на рис. 4.31.

В системах с несколькими переходами имеет место процесс *сотуннелирования*, характеризующегося сохранением энергии между начальным и конечным состояниями всего массива переходов. В то же время поведение электрона на каждом отдельном переходе не определено. Было отмечено, что при использовании двух и более переходов между электродами находятся квантовые точки. Эти нуль-мерные объекты имеют энергетический спектр, представляющий собой набор дискретных уровней. На транспортные свойства квантовой точки влияют флуктуации потенциала, которые делают пики кулоновских осцилляций нерегулярными.

4.3.2. Транзисторные структуры одноэлектроники

Теоретически предложены и экспериментально реализованы различные конструкции приборов и устройств на основе одноэлектронного туннелирования. Первым механизмом для создания одноэлектронного транзистора был механизм кулоновской бло-

кады, рассмотренный выше. В дальнейшем были созданы одноэлектронные транзисторы с использованием квантовых точек, в том числе транзисторы на гетероструктурах. С открытием графена был создан одноэлектронный транзистор на квантовой точке из графена размером в 10 нм. События в этой области электроники развиваются стремительно, и вот уже известно о создании даже одноэлектронного механического транзистора.

На сегодняшний день общепринятой классификации транзисторных структур одноэлектроники не существует прежде всего потому, что существует несколько независимых признаков классификации, а промышленного производства и соответствующих стандартов еще нет. Классификацию структур можно провести по независимым признакам: по направлению протекания тока, по количеству и способу формирования квантовых точек, по конструкции и числу туннельных переходов, по технологии изготовления и используемым материалам, по размерности — нуль-мерный элемент (0D), одномерный массив (1D), двумерные матрицы (2D), трехмерный массив туннельных переходов (3D) и, наконец, по функциональному назначению — «электронный насос», модулятор, память. Рассмотрим некоторые базисные элементы одноэлектронных схем.

Кремниевые одноэлектронные приборы появились в результате конструктивного и технологического прорыва при создании МОП-транзисторных структур. На рис. 4.32, *а* представлен кремниевый одноэлектронный транзистор, сформированный на базе инверсионного слоя МОП-транзистора. Затвор состоит из двух частей — верхней и нижней, которые электрически развязаны. При подаче на нижний затвор положительного напряжения в подложке *p*-типа формируется инверсионный *n*-канал. При подаче на верхний П-образный затвор отрицательного напряжения канал разрывается областями обеднения. Возникают потенциальные барьеры и формируется квантовая точка. На рис. 4.32, *б* приведена вольтамперная характеристика тока стока от напряжения на нижнем затворе при различных напряжениях на верхнем затворе для одноточечного транзистора. Отдельные электроны на ВАХ проявляются в виде осцилляций. Если верхний затвор выполнить в Ш-образном виде, то в окнах между пластинами возникнут две

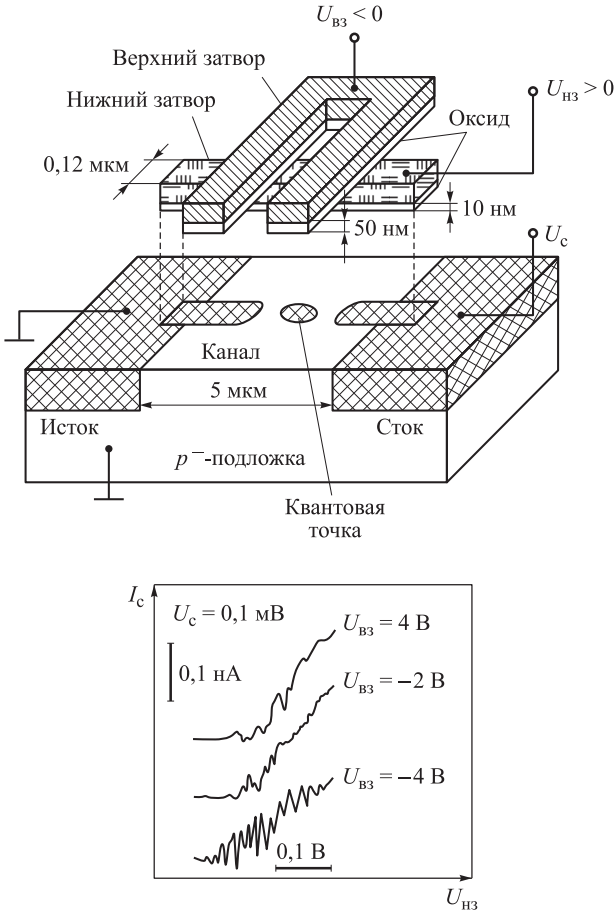


Рис. 4.32. Конструкция кремниевого одноэлектронного транзистора с двумя затворами и одиночной квантовой точкой (*а*) и его вольтамперная характеристика (ток стока — напряжение на нижнем затворе) при различных напряжениях на верхнем затворе (*б*)

квантовые точки. Характер ВАХ в таких транзисторах сохраняется. Транзисторы работают при температуре 4,2 К.

Другая конструкция одноэлектронного транзистора с электронным либо дырочным типом проводимости и его ВАХ представлена на рис. 4.33. Транзистор изготовлен по технологии «кремний на изоляторе». Канал с квантовой точкой сформирован

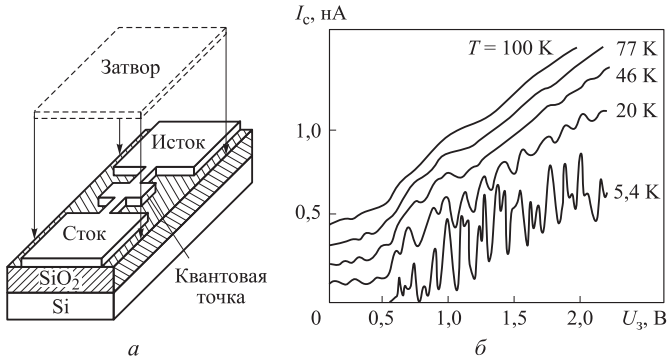


Рис. 4.33. Схема квантово-точечного транзистора с поликремниевым затвором (*а*) и зависимость тока стока от напряжения на затворе для различных температур (*б*)

в верхнем кремниевом слое подложки. С помощью процесса термического подзатворного окисления удалось уменьшить размеры квантовой точки и одновременно увеличить высоту потенциальных барьеров между квантовой точкой и контактами. В зависимости от нужного типа проводимости исток, сток и канал изготовляли из кремния электронного (*n*-Si) или дырочного (*p*-Si) типов. Затвор выполняли из поликремния, который располагался над каналом. В зависимости от типа канала рабочая температура лежала в пределах от 80 К (*p*-Si) до 100 К (*n*-Si). На основе таких транзисторных структур можно реализовать комплементарные пары и соответствующие электронные схемы. Осцилляции тока ВАХ обусловлены процессом одноэлектронного туннелирования. Транзисторы этого типа отличает малое энергопотребление ($\sim 10^{-10} \div 10^{-12}$ Вт). В настоящее время разработано много типов кремниевых одноэлектронных транзисторов.

Одноэлектронные транзисторы на основе гетероструктур созданы при формировании квантовых точек и области двумерного электронного газа (ДЭГ). Двумерный электронный газ можно создать в гетероструктуре типа GaAs/AlGaAs. В таких структурах осуществляются ограничение ДЭГ и формирование островков различными методами. ДЭГ образуется на границе раздела слоев GaAs и AlGaAs, его плотность контролируется напряжением, приложенным к проводящей подложке. При подаче отрицательных напряжений на затвор происходит обеднение ДЭГ

под ними. В результате в ДЭГ формируется канал с малыми сегментами (островками) между обедненными участками (барьерами). Рабочая температура прибора ~0,5 К. Формирование квантовых точек в гетероструктурах GaAs/AlGaAs, а также областей затворов, истока, стока и канала можно осуществлять путем электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления канавок в исходной пластине. В результате таких технологических процессов происходит ограничение ДЭГ в этих областях. В гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками в проводящем канале перенос электронов осуществляется туннельным механизмом по локализованным состояниям. Эти состояния формируются в результате размерного квантования электронного энергетического спектра в квантовых точках Ge.

Одноэлектронные транзисторные металлические структуры — один из видов одноэлектронных транзисторов. В такого типа транзисторах используются структуры типа $Me/Me_xO_y/Me$, которые получают, используя технологические процессы электронно-лучевой литографии, напыления и локального окисления с помощью сканирующего туннельного микроскопа. В качестве металла (Me) чаще используют Al, Ni, Ni, Cr. Транзистор на основе туннельных переходов в структуре $Ti/TiO_x/Ti$ представлен на рис. 4.34, *а*. Транзисторную структуру формируют методом окисления с помощью туннельного микроскопа. После нанесения пленки металла (Ti) ее поверхность окисляется анодированием с использованием острия СТМ в качестве катода. Конфигурация затвора у транзисторов различная: один из них имеет встречно-гребенчатую конфигурацию, другие — вид параллельных плоскостей. Такой транзистор может работать при комнатной температуре.

Существует конструкция транзисторов на основе туннельных переходов $Al/AlO_x/Al$, сформированных методом линейного самосовмещения. Основная идея метода заключается в том, что туннельные переходы формируются по краям базового электрода (островка), ограничивая один из размеров переходов его толщиной. Формируя очень узкую полоску базового электрода распылением и взрывной литографией, второй из размеров туннельных переходов получают также малым. Транзистор на основе туннельных переходов $Cr/Cr_2O_3/Cr$, изготовленный методом ступен-

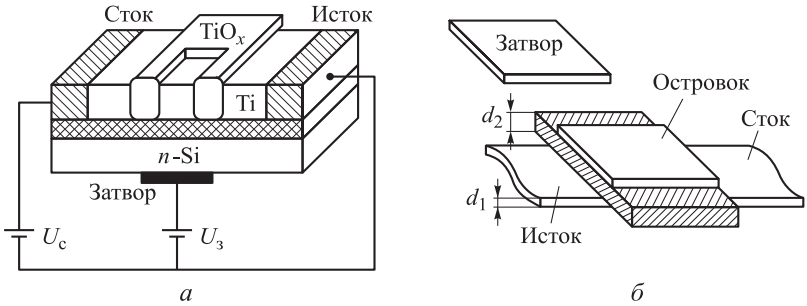


Рис. 4.34. Структура металлического одноэлектронного транзистора на основе туннельных переходов (*а*) и структура транзистора на основе ступенчатого среза (*б*)

чатого торцевого среза, представлен на рис. 4.34, *б*. Основная идея метода заключается в том, что пленка проводника толщиной d_1 напыляется на предварительно изготовленную ступеньку диэлектрического материала толщиной d_2. При $d_1 < d_2$ электроды не имеют контакта на торцах ступеньки, а ток через структуру течет за счет процесса туннелирования (рис. 4.34, *б*). Рабочая температура такого транзистора составляет ~15 К. Все описанные выше транзисторные структуры можно также отнести к разновидности пленочных структур.

К другому типу металлических одноэлектронных структур относятся приборы на основе цепочек коллоидных частиц золота с молекулярными связями. Частицы золота формируют островки, а связывающие их органические молекулы служат туннельными барьерами. Частицы золота осаждаются на подложку с использованием аминосиланового адгезионного средства с предварительно изготовленными металлическими (Au) электродами истока, стока и затвора. В результате соответствующей обработки образуются органические молекулы, связывающие осаждаемые коллоидные частицы и электроды истока и стока. Электронный транспорт в такой структуре осуществляется за счет туннелирования электронов через цепочку коллоидных частиц. Таким образом, данный прибор представляет собой многоостровковую цепочку. Рабочая температура прибора ~4,2 К, хотя при 77 К нелинейность ВАХ сохраняется.

Молекулярный одноэлектронный транзистор. Большая часть экспериментов по изучению одноэлектронных структур выполнялась с помощью литографии. Для повышения рабочей температуры необходимо уменьшить характерный размер структуры $d \leq 3$. В этом случае удается понизить типичное значение емкости C (для работы при $T = 300$ К требуется $C \leq 10^{-18}$ Ф). Однако технологически это довольно трудно осуществить. Низкие значения емкости для исследования одноэлектронного туннелирования при высоких температурах можно получить с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Игла СТМ, малая проводящая частица и подложка представляют собой простейшую одноэлектронную цепь из двух последовательных туннельных переходов. Для достаточно малых металлических частиц одноэлектронное заряжение сохраняется вплоть до комнатной температуры. Недостаток указанной технологии — отсутствие управляющего электрода, с помощью которого можно было бы воздействовать на электронный транспорт. С помощью этой технологии создан действующий макет молекулярного одноэлектронного транзистора с металлическим затвором, который управляет туннелированием единичных электронов (рис. 4.35). Истоком служит графитовая подложка, а стоком — игла сканирующего микроскопа.

Монослои стеариновой кислоты (пленка Ленгмюра–Блоджетт) с внедренными в них металлоорганическими кластерами осажда-

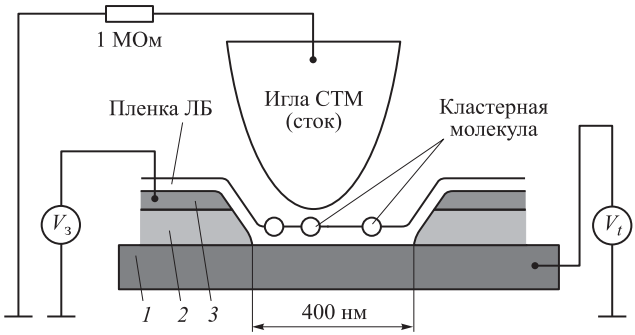
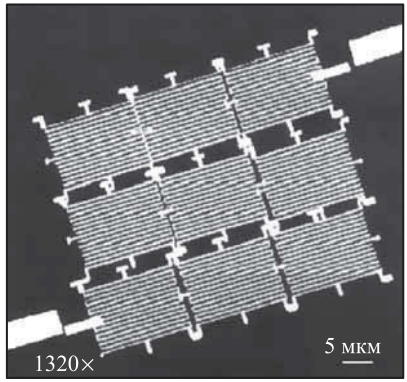
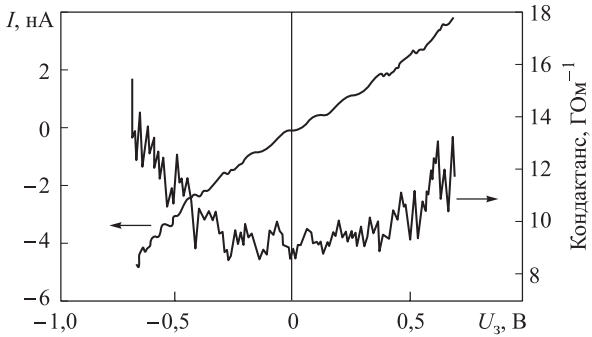


Рис. 4.35. Схема одноэлектронного транзистора на основе единичной кластерной молекулы: *1* — графитовая подложка; *2* — изолирующая прослойка (Al_2O_3), *3* — золотой электрод затвора



а



б

Рис. 4.36. Изображение золотого электрода затвора, сформированного перед осаждением монослоя (*а*), вольтамперная характеристика и дифференциальный кондактанс при 300 К (*б*)

лись на подложку из пиролитического графита с заранее сформированным управляющим электродом (рис. 4.36). Электрод изготовлен с помощью стандартной техники электронной литографии и представляет собой систему тонких и узких (50 × 400 нм) золотых полосок, отстоящих друг от друга на расстоянии 400 нм (рис. 4.36, *а*). Все полоски соединены последовательно и отделены от подложки изолирующей прослойкой (Al_2O_3) толщиной 50 нм. Среднее расстояние между кластерами составляло ~20 нм. Размер и форма не были абсолютно воспроизводимыми, что мо-

жет объясняться, например, различной ориентацией кластерных молекул в монослое.

Типичная ВАХ для случая туннелирования через кластерную молекулу показана на рис. 4.36, *б*. Она имеет четко выраженную лестничную форму (кулоновская лестница), которая отсутствует в случае, когда игла СТМ находится далеко от кластера. Ступеньки на характеристике соответствуют туннелированию отдельных электронов. На характеристике различаются шесть ступенек, которые с хорошей точностью эквидистантны с периодом по напряжению ~130 мВ. Также приведены результаты измерений дифференциального кондактанса (как функция напряжения смещения *V*) молекулярного одноэлектронного транзистора, полученные с помощью метода синхронного детектирования.

Зависимость туннельного тока *I* от напряжения на затворе $U_з$ в случае, когда игла СТМ расположена над кластером, находящимся на расстоянии ~100 нм от управляющего электрода, представлена кривой *1* на рис. 4.37. Эта зависимость имеет период ~0,8 В. Аналогичную зависимость получали для образцов стеариновой кислоты (кривая *2*). Когда игла СТМ расположена над плоским участком поверхности без кластеров, эффект периодичности на кривых ВАХ не наблюдается.

В предположении, что каждый период осцилляции кривой *1* соответствует одному дополнительному электрону, можно оце-

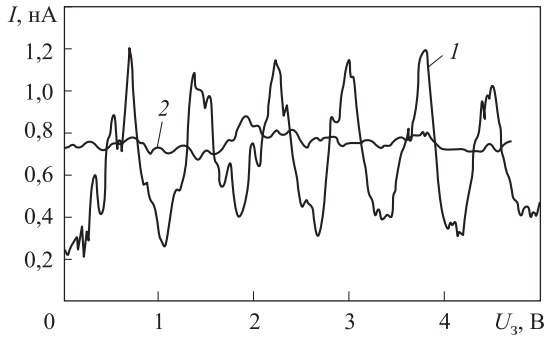


Рис. 4.37. Зависимости тока через молекулярный одноэлектронный транзистор от напряжения на затворе (*1*) и через иглу без кластера (*2*) при 300 К

нить зарядовую чувствительность молекулярного одноэлектронного транзистора как $10^{-3}\,q$ Гц$^{-1/2}$ (ширина частотной полосы измерительной системы составляет 16 кГц).

4.3.3. Устройства на одноэлектронных транзисторах

Аналоговые устройства. Создание стандарта постоянного тока — одно из первых применений явления одноэлектронного туннелирования. В устройство на основе одиночного перехода, который вводится в режим одноэлектронных колебаний, подается высокочастотный сигнал с частотой $f \le 0{,}1\tau^{-1}$, где $\tau = RC$ — постоянная времени одноэлектронного перехода с сопротивлением R и емкостью C. Синхронизация осуществляется основной частотой f или одной из ее гармоник nf. Синхронизация проявляется на вольтамперной характеристике перехода в виде серии горизонтальных «ступенек постоянного тока» при значениях генерируемого тока $I = I_n = nqf$, где n — целое число. Стандарт постоянного тока строится на анализе ступенек на вольтамперной характеристике при условии точного задания частоты внешнего сигнала. Одноэлектронные туннельные транзисторы могут служить в качестве электрометрических усилителей, чувствительность которых ограничивается флуктуациями напряжения. Оценки показывают, что чувствительность такого усилителя по напряжению U может составить 10^{-9} В · Гц$^{-1/2}$, а по заряду ($Q = C_0 U$) быть равной $4 \cdot 10^{-6}\,q$ Гц$^{-1/2}$ при $C_0 \approx 6 \cdot 10^{-8}$ Ф.

Цифровые устройства. Явление дискретного одноэлектронного туннелирования может быть использовано в цифровых вычислительных устройствах. На основе одноэлектронных транзисторов созданы элементы как логических устройств, так и запоминающих. На рис. 4.38 приведены принципиальные схемы инверторов, реализованных на одноэлектронных туннельных переходах с емкостным (*а*) и резистивным (*б*) входами. При значении входного напряжения $U_{\text{вх}}$, соответствующего логическому нулю, явление кулоновской блокады запирает одноэлектронные переходы. На выходе устанавливается напряжение, соответствующее логической единице. При увеличении входного напряжения до уровня логической единицы кулоновская блокада снимается. Через одноэлектронные переходы протекает ток, выходное напряжение уменьшается, и устанавливается логический

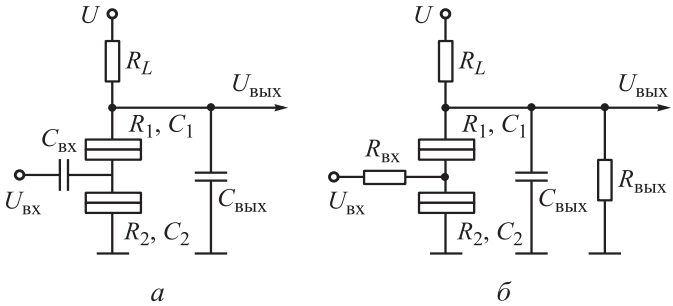


Рис. 4.38. Схемы одноэлектронных инверторов: *а* — емкостного; *б* — резистивного

нуль. Расчет статических и динамических характеристик производится методом Монте-Карло. Разработаны схемы одноэлектронных инверторов, в которых в цепи смещения вместо резистора используется туннельный переход.

На рис. 4.39 приведена схема логического элемента И-НЕ, собранная на одноэлектронных кластерных транзисторах. На основе этого логического элемента можно построить любую вычислительную схему. Пример практической реализации одноэлектронных логических элементов — прибор на МТП-переходах (рис. 4.40). В арсенидгаллиевой подложке методом металлоорганического химического осаждения формируется δ-легированный слой Si. Затем на поверхности подложки на глубину 120 нм травится арсенид галлия, и одновременно формируются область с квантовыми точками и боковой затвор. Этот затвор может быть использован для управления процессом кулоновской блокады.

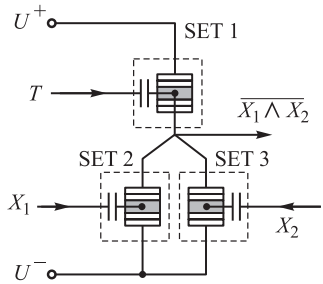


Рис. 4.39. Гипотетическая схема логического элемента И-НЕ, собранного на основе кластерных транзисторов

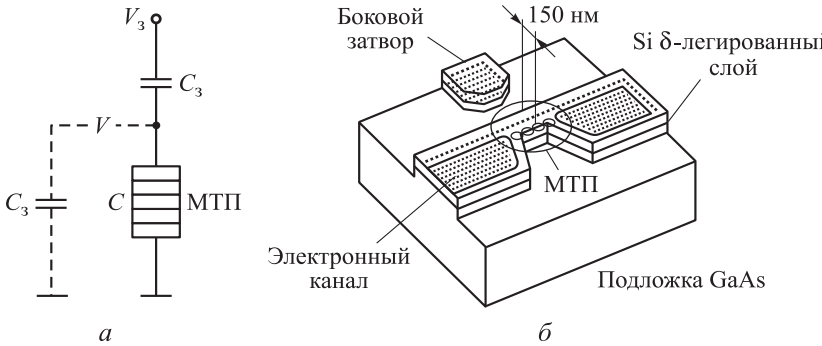


Рис. 4.40. Схема одноэлектронной ячейки памяти (*а*) и конструкция прибора на многотуннельных переходах (*б*)

На основе прибора на многотуннельных переходах разработана ячейка памяти, схема которой представлена на рис 4.40, *а*. При подаче положительного импульса напряжения $V_з$, величина которого достаточна для преодоления кулоновской блокады, конденсатор $C_з$ заряжается до соответствующего напряжения. При уменьшении значения $V_з$ с последующим обращением в ноль емкость $C_з$ начинает разряжаться до тех пор, пока процесс разрядки не прервет кулоновская блокада. В этот момент на приборе МТП будет находиться избыточное количество электронов, а напряжение V будет меньше нуля. Вблизи напряжении кулоновской блокады $V_{кб}$ при условии $V \geq -V_{кб}$ происходит запись логического нуля. В случае подачи отрицательного импульса напряжения значение $V > 0$ и будет находиться вблизи положительного напряжения кулоновской блокады, другими словами, $V \leq V_{кб}$, и происходит запись логической единицы. На рис. 4.41 приведены временные характеристики процессов записи логических «0» и «1». На верхней осциллограмме кулоновская блокада отсутствует. Нижняя осциллограмма дает представление об эффекте памяти. Различие логических уровней составляет ~6 мВ. Все измерения проводятся при температуре $T = 1{,}8$ К.

Для реализации 128-мегабитового модуля были использованы одноэлектронные запоминающие устройства. Эти устройства были реализованы на основе термически полученных нанокристаллов. Основная проблема развития этой технологии — переход

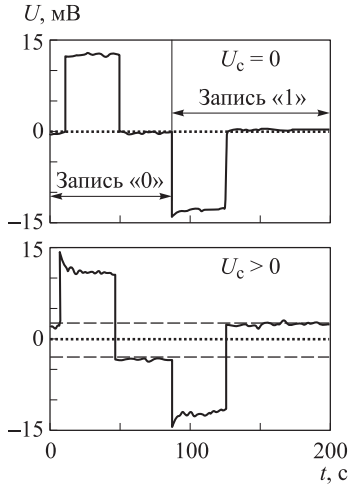


Рис. 4.41. Временны́е характеристики записи логического нуля и единицы в одноэлектронную ячейку памяти

от случайным образом полученной структуры к структуре со строго определенными параметрами, изготовленной по заданному технологическому процессу. Чтобы яснее понять отличия между структурами, полученными искусственным и естественным путем, а также связанные с этим проблемы, обратимся к рис. 4.42, где показано семейство одноэлектронных или квантовых устройств, на которых в настоящее время сконцентрированы главные усилия разработчиков. Все три типа устройств используют квантовые точки. Структура квантовых транзисторов подобна обычному МОП-транзистору. Область между истоком и затвором представляет собой очень тонкую нанокристаллическую кремниевую пленку. Вещество пленки первоначально осаждается

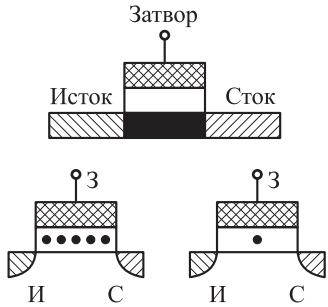


Рис. 4.42. Семейство квантовых транзисторов

в аморфном состоянии, а затем кристаллизуется под воздействием высокой температуры. Естественным или искусственным образом сформированные нанокристаллы могут работать как сверхмалые области проводимости, где электроны могут накапливаться и образовывать вокруг этой области кулоновский барьер или блокаду, которая может управлять амплитудой тока, протекающего между истоком и стоком устройства, в зависимости от параметров смещения.

Действие устройства и его способность работать в качестве энергонезависимой ячейки памяти зависит от случайного формирования нанокристаллов, локализирующихся на потенциальной поверхности между истоком и стоком настолько близко к каналу протекания тока, что они могут влиять на проводимость этого канала. В представленном прототипе для подавления некоторых статистических эффектов, связанных со спецификой технологии изготовления, была использована комбинация методов эталонных ячеек и проверки записи. Из преимуществ устройств на основе нанокристаллов следует отметить высокую скорость записи/считывания, высокую плотность расположения ячеек и совместимость с существующими технологическими процессами.

Каковы ожидаемые пути развития приборов одноэлектроники? Во-первых, это традиционное направление — построение обычных схем на основе одноэлектронных транзисторов. Во-вторых, особенности совокупности туннельных переходов позволяют рассчитать соединение проводников и транзисторов таким образом, что появляется возможность создания процессора, а также распределенной памяти. В-третьих, создание транзисторных структур на основе отдельных молекул. Одноэлектроника может предложить реальные и надежные механизмы обработки информации в молекулярных транзисторных структурах.

Контрольные вопросы к разделу 4.3

1. В чем состоит эффект одноэлектронного туннелирования?
2. Что такое «кулоновская блокада»? Расскажите о стадиях процесса одноэлектронного туннелирования.

3. Что такое «кулоновская лестница»? Поясните.
4. Приведите схему кремниевого одноэлектронного транзистора и дайте его характеристику.
5. Расскажите об одноэлектронном гетеротранзисторе.
6. На чем основан принцип работы молекулярного одноэлектронного транзистора?
7. Расскажите об одноэлектронных цифровых устройствах.
8. Как реализовать одноэлектронную ячейку памяти?
9. Одноэлектронные инверторы.

Литература к разделу 4.3

1. *Аверин Д. В.*, *Зорин А. Б.*, *Лихарев К. К.* Блоховские осцилляции в джозефсоновских переходах малых размеров // ЖЭТФ, 1985. Т. 88. № 2. С. 692.
2. *Драгунов В. П.*, *Неизвестный И. Г.*, *Гридчин В. А.* Основы наноэлектроники: Учебное пособие. — Новосибирск: НГТУ, 2004.
3. Наноэлектроника. Ч. 1. Введение в наноэлектронику / Под ред. *А. А. Орликовского*. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
4. Нанотехнологии в электронике / Под ред. *Ю. А. Чаплыгина*. — М.: Техносфера, 2005.
5. *Рынков Д. О.*, *Чеча В. В.*, *Щука А. А.* Одноэлектронные приборы // Нано- и микросистемная техника, 2005. № 4. С. 8.
6. http://www.nanonewsnet.ru.
7. http://www. nanometer.ru.
8. http://www. nanoevolution.ru.
9. http://perst.isssph.kiae.ru.

4.4. Спинтроника

4.4.1. Свойства магнитоупорядоченных структур

Рассмотренные выше электронные устройства основаны на электрических свойствах вещества и управлении электронными потоками с помощью электрических полей. Такой подход характерен прежде всего для приборов и устройств микроэлектроники, а также приборов наноэлектроники, развивающихся в соответствии со стратегией «сверху–вниз».

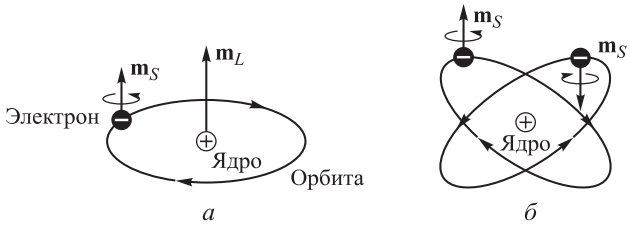


Рис. 4.43. Магнитные моменты $\mathbf{m}_L$ и спиновые моменты $\mathbf{m}_S$ в одноэлектронном (*а*) и двухэлектронном (*б*) атоме

В соответствии с квантово-механическим представлением, элементарная частица в атоме характеризуется собственным или спиновым и орбитальным механическими моментами (рис. 4.43). Спиновой момент имеет квантовую природу, и собственные значения проекции спинового момента **S** частицы на некоторую ось квантуются: $S_z = \hbar S, \hbar(S-1), \ldots, (-\hbar S)$, где $\hbar = h/2\pi$, h — постоянная Планка, S — спиновое квантовое число (спин) данной частицы. Запишем для электрона значения S_z в единицах S: $S_z = \pm 1/2$.

Орбитальный механический момент **L** имеет классическую природу, однако подчиняется законам квантования и поэтому может принимать значения L, $L-1$, ... , $-L$. Со спиновым механическим моментом связан спиновый магнитный момент — $\mathbf{m}_S = -\gamma_s \hbar \mathbf{S}$, где γ_s — магнитомеханическое отношение, $\gamma_s = g_s q/(2mc)$, константа $g_s = 2{,}0023$; q и m — заряд и масса электрона; c — скорость света. (Векторы в формулах помечены жирным шрифтом.) С орбитальным механическим моментом связан орбитальный магнитный момент — $\mathbf{m}_L = -\gamma_L \hbar L$, где $\gamma_s = g_L q/(2mc)$, а $g_L = 1$. Полный механический момент электрона есть векторная сумма спинового и орбитального моментов: $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$, а полный магнитный момент: $\mathbf{M} = \mathbf{m}_S + \mathbf{m}_L$.

Таким образом, магнитный момент атома складывается из орбитальных и спиновых моментов всех электронов, входящих в атом, и спинового магнитного момента ядра. Механические спиновые моменты электрона и ядра имеют один и тот же порядок величины. Спиновый магнитный момент ядра мал, и поэтому влияние магнитных моментов ядер на магнитные свойства атомов можно считать малым. Таким образом, механический (**M**) и магнитный (**L**) моменты атома — векторные суммы полных

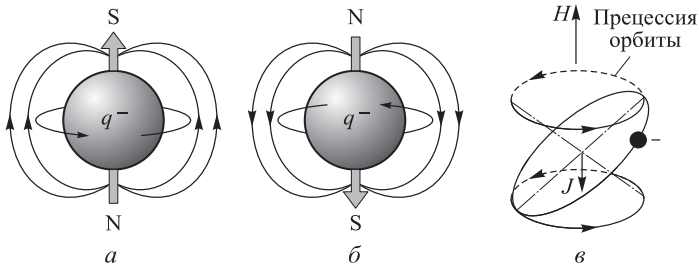


Рис. 4.44. Мажорная (*а*) и минорная (*б*) ориентации спинов; прецессия орбиты в магнитном поле (*в*)

моментов. Если в атоме несколько электронов, то полный или собственный магнитный момент атома определяется векторной суммой орбитальных и спиновых моментов. Орбитальные и спиновые моменты могут иметь одно из двух возможных направлений — согласное или противоположное. Если магнитные моменты пары электронов направлены в противоположные стороны, то они взаимно компенсируются. Собственный момент такого атома в отсутствие внешнего поля равен нулю.

Спины электронов могут быть ориентированы в направлениях, которые принято называть «спин-вверх» (мажорные спины) и «спин-вниз» (минорные спины) — рис. 4.44, *а*, *б*.

В магнитном поле спины выстраиваются в направлении поля. В этом поле одновременно происходит *прецессирование*, заключающееся в том, что орбита электрона определенным образом вращается вокруг силовых линий (рис. 4.44, *в*). При выключении поля прецессия спина прекращается, при этом фиксируется ориентация спина. Другими словами, спиновое состояние электрона можно менять с помощью магнитного поля. Если мажорному состоянию спина присвоить значение логической «1», то минорному состоянию спина присваивается значение логического «0». В двоичной системе исчисления верно и наоборот. В этом случае спин выступает в роли динамической неоднородности, принятой за единицу информации в функциональной электронике.

Это простое открытие дало толчок к возникновению спиновой электроники — спинтроники. *Спинтроника* объединяет области исследований и разработок на эффектах переноса спинов в качес-

тве носителей информации. К этому направлению в электронике проявляется повышенный интерес. Ожидается, что спинэлектронные приборы и устройства будут обладать высоким быстродействием, поскольку переориентация спина происходит за несколько пикосекунд. Резко сократится потребление энергии, так как перенос спина энергетически выгоднее переноса заряда. При изменении положения и состояния электрона не происходит ни изменения кинетической энергии электрона, ни выделения тепла. Ясно, что такие устройства весьма перспективны для цифровой обработки сигналов.

Появление термина «спинтроника» относят к концу прошлого века. Однако ранее существовало понятие «спинволновая электроника», в основе которой лежала идея переноса и обработки информационного сигнала магнитостатическими волнами. *Спинволновая электроника* — это направление в наноэлектронике, в котором изучаются эффекты и явления в магнитоупорядоченных континуальных средах, а также принципы создания приборов и устройств обработки и хранения информации.

В твердом теле атомы (ионы) находятся в узлах кристаллической решетки. Между ними происходит электрическое и магнитное взаимодействие. Электрическое (или кулоновское) взаимодействие более сильное, его энергия составляет $|q|^2/a \approx 10^{-11}$ эрг, где a — постоянная кристаллической решетки. Энергия магнитного или диполь-дипольного взаимодействия равна $\mu_B^2/a^3 \approx 10^{-16}$ эрг, где $\mu_B = q\hbar/(2mc)$ — магнетон Бора. Другими словами, энергия электрического взаимодействия на пять порядков больше, чем магнитного. Оба типа взаимодействия подчиняются закону обратных квадратов и являются дальнодействующими.

Кроме указанных взаимодействий в многоэлектронных системах имеет место сильное обменное взаимодействие. Обменное взаимодействие носит чисто квантовый характер. Энергия обменного взаимодействия минимальна либо при параллельной ориентации спинов всех атомов вещества у ферромагнетиков, либо при антипараллельной ориентации у антиферромагнетиков. Известно, что система всегда стремится к состоянию с минимальной свободной энергией. Этим и обусловлено явление магнитной упорядоченности в магнитных кристаллах. В равновесном состоянии

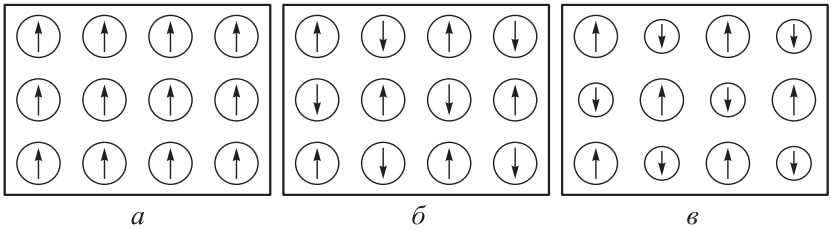


Рис. 4.45. Спиновые упорядочения в ферромагнетике (*а*), антиферромагнетике (*б*) и ферримагнетике (*в*) при $T = 0$ К. Магнитные ионы с разной величиной спина имеют разный диаметр кружков

спины стремятся выстроиться либо параллельно, либо антипараллельно.

Энергия обменного взаимодействия по порядку величины значительно больше энергии магнитного взаимодействия, поэтому магнитное взаимодействие играет сравнительно малую роль в магнитной упорядоченности. Заметим однако, что обменные силы являются короткодействующими и действуют на значительно меньших расстояниях, чем магнитные. Магнитное упорядочение заключается в существовании определенной закономерности расположения элементарных магнитных моментов атомов, ионов, электронов.

Известны вещества, обладающие в отсутствие внешнего магнитного поля упорядоченной магнитной структурой — ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (ферриты) (рис. 4.45). *Ферромагнетики* обладают спонтанной параллельной ориентацией элементарных магнитных моментов, приводящей к намагниченности. Ответственны за эту ориентацию так называемые обменные силы. К ферромагнетикам относятся переходные металлы (железо, никель, кобальт) и гадолиний, а также их сплавы и ряд оксидов. Атомы таких элементов имеют незаполненные электронами внутренние оболочки. В незаполненной оболочке возникает нескомпенсированный магнитный момент. Спиновая часть этого момента сохраняется при вхождении элемента в состав вещества, орбитальная часть сильно подавляется и не играет заметной роли. Это — вещества со спиновым магнетизмом.

В *антиферромагнетиках* имеет место «шахматная» упорядоченность. В этом случае каждый магнитный момент окружен антипараллельными моментами. В итоге суммарный магнитный момент будет мал. К антиферромагнетикам относятся металлы — хром, марганец, германий и их сплавы. Среди антиферромагнетиков известно также большое количество диэлектриков и полупроводников.

Ферриты, или ферримагнетики, обладают аналогичной спонтанной «шахматной» упорядоченностью. Вследствие различия моментов, направленных в разные стороны, имеет место значительный результирующий магнитный момент. Диамагнетики обладают свойством намагничиваться навстречу приложенному магнитному полю. В отсутствие магнитного поля эти соединения магнитным моментом не обладают. Классическими диамагнетиками являются инертные газы в жидком и кристаллических соединениях, галогены в любом состоянии, некоторые металлы (Cu, Ag, Zn, Au, Hg). Эти вещества также называют магнитными диэлектриками. К ним относят прежде всего иттриевый феррит со структурой граната ($Y_3Fe_5O_{12}$) или железо-иттриевый гранат. К этому классу относят также гексаферриты $BaFe_{12}O_{19}$.

В магнитоупорядоченных кристаллах спины взаимодействуют между собой двояким образом: или это обычное магнитное диполь-дипольное взаимодействие, или обменное взаимодействие. Два типа взаимодействия вызывают два рода упругих сил в магнитном диэлектрике — магнитные и обменные силы. Первые являются дальнодействующими. Во взаимодействии принимают участие сразу много узлов кристаллической решетки и его часто называют коллективным. В ближнем порядке между соседними атомами имеет место обменное взаимодействие. Обменные силы являются короткодействующими и хорошо описывают коротковолновые возмущения узлов кристаллической решетки. В этом случае смещения соседних узлов кристаллической решетки достаточно велики, и обменные силы выступают на первый план.

Таким образом, за длинноволновые возмущения ответственны магнитные силы или магнитная упругость, а за коротковолновые возмущения — обменные силы или обменная упругость. Наличие двух типов возмущения порождает возможность генерации и рас-

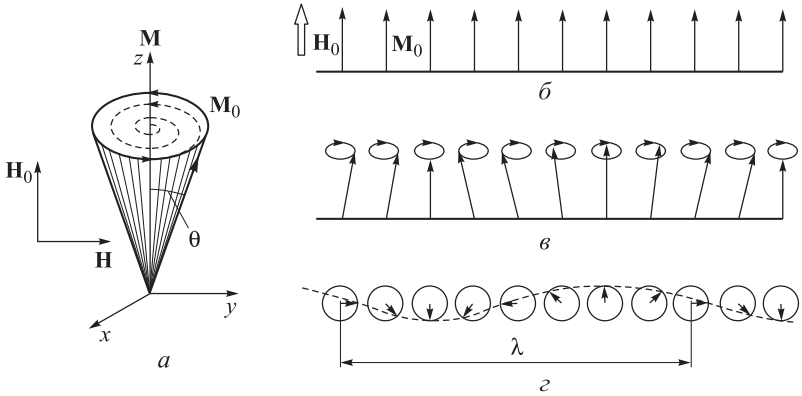


Рис. 4.46. Прецессия вектора намагниченности **M** под действием поля **H** (*а*), схема формирования спиновой волны (*б*, *в*), вид спиновой волны (*г*)

пространения двух видов волн — спиновых магнитостатических и спиновых обменных. Волны первого типа называют магнитостатическими, а второго типа — спиновыми. Деление спиновых волн на два типа весьма условно, и необходим одновременный учет вклада обоих типов взаимодействий.

Намагниченность отдельных ионов представим магнитным вектором **M**, величина которого имеет максимальное значение $\mathbf{M_s}$ и называется намагниченностью насыщения. Например, для железо-иттриевого граната при комнатной температуре $4\pi M_s$ = = 1750–1760 Гс. Магнитный момент иона пропорционален его механическому моменту с коэффициентом пропорциональности γ, называемым гиромагнитным отношением. Если отклонить вектор **M** от равновесного состояния, то он будет совершать прецессию подобно механическому волчку (рис. 4.46, *а*).

Рассмотрим ситуацию, когда в основном состоянии все магнитные моменты атомов $\mathbf{M_0}$ параллельны и направлены в одну сторону вдоль внешнего магнитного поля $\mathbf{H_0}$ (рис. 4.46, *б*). Если вывести крайний вектор $\mathbf{M_0}$ из положения равновесия, то локализации возмущения на отдельном атоме не произойдет. В этом случае магнитный момент атома начнет прецессировать вокруг магнитного поля $\mathbf{H_0}$ с частотой $\omega = \gamma H_0$. При этом возникнет

высокочастотное магнитное поле, которое будет воздействовать на следующий магнитный момент, понуждая его к прецессии, и т. д. Магнитные моменты будут прецессировать по поверхностям конусов. Каждый следующий магнитный момент будет иметь определенный фазовый сдвиг по сравнению с предыдущим. Фазовый сдвиг будет оставаться постоянным при переходе от одного момента к другому моменту (рис. 4.46, *в*). В результате вдоль цепочки магнитных векторов побежит фазовая волна возмущения. На рис. 4.46, *г* она изображена линией, проходящей через концы магнитных векторов (вид сверху). Длина спиновой волны определена величиной λ.

Различают несколько типов волн. Если длина волны значительно больше размеров кристаллической решетки ($\lambda >> a$), то в магнитоупорядоченных структурах могут распространяться медленные волны. Они обусловлены дальнодействующим диполь-дипольным взаимодействием. Волны этого типа называют *магнитостатическими волнами* (МСВ). Эти волны способны переносить энергию в результате диполь-дипольного взаимодействия. Если длина волны возмущений $\lambda \geq a$, то такие волны обусловлены обменным взаимодействием и носят название *спиновых волн* (СВ). Энергия в такого типа волнах переносится благодаря обмену. Существуют дипольнообменные волны, для которых дипольный и обменный механизмы переноса одинаково существенны.

Итак, спиновая волна представляет собой волну нарушения магнитной упорядоченности или элементарное возбуждение. Квазичастицы, соответствующие спиновой волне, называются *магнонами*. Магноны, как и все квазичастицы, обладают энергией $E = \hbar\omega$, квазиимпульсом $\mathbf{p} = \hbar\,\mathbf{k}$ и магнитным моментом $\mu_i = \partial\,\hbar\,\omega_i / \partial H$. В простейшем случае магнитный момент магнона равен магнитному моменту атома и направлен против равновесной намагниченности. Практический интерес представляет поверхностная магнитодипольная волна или поверхностная магнитостатическая волна (ПМСВ). Ее групповая скорость совпадает по знаку с фазовой скоростью, их энергия и фаза перемещаются в одну и ту же сторону. Для пленки железо-иттриевого граната частота колебаний составляет ~10 ГГц при скорости распространения $v_{\text{гр}} = 4 \cdot 10^6$ см/с.

4.4.2. Приборы на магнитостатических волнах

Уникальные свойства магнитостатических волн (МСВ) широко используются в элементах и приборах СВЧ-диапазона длин волн. Наибольшее распространение получили линии задержки на магнитостатических волнах. *Линии задержки* представляют собой устройства для временной задержки электрических сигналов при несущественных искажениях их формы. Теоретически могут быть разработаны линии задержки в широкой полосе частот с различным законом изменения времени задержки, например, постоянная задержка, линейная задержка и др.

Одна из конструкций линий задержки СВЧ-сигналов представлена на рис. 4.47. Линия задержки монтируется на подложке из оксида алюминия (искусственный сапфир, корунд). Управляющий экран служит одновременно основанием возбуждающей микрополосковой линии. Входной и выходной СВЧ-сигналы проходят по копланарным волноводам, которые формируются в экране методом травления.

На управляющий экран наносится стеклянная подложка толщиной ~20 мкм. Микрополоски размещаются на стеклянной подложке и соединяются с проводниками копланарных линий. Вход-

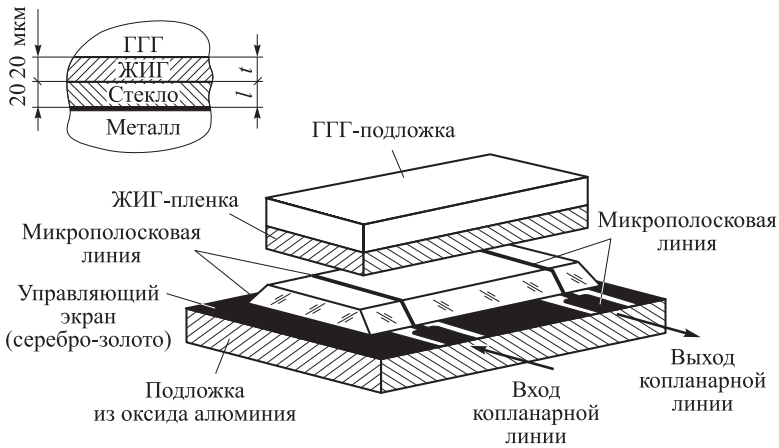


Рис. 4.47. Структура линии задержки на пленке железо-иттриевого граната (ЖИГ). ГГГ — галлий-газолиниевый гранат

ная и выходная микрополоски делаются достаточно узкими (до 50 мкм) для обеспечения необходимой ширины полосы возбуждения. Отдельно готовится пленка железо-иттриевого граната (ЖИГ, $Y_3Fe_5O_{12}$) на подложке из галлий-гадолиниевого граната (ГГГ, $Gd_3Ga_5O_{12}$). Такое сочетание позволяет получить пленки высокой степени структурного совершенства, с небольшими потерями на частотах СВЧ-диапазона. «Сэндвич» ЖИГ–ГГГ помещается сверху на стеклянную подложку. Таким образом сформированная линия задержки на поверхностных МСВ работает в диапазоне ~10 ГГц, с полосой 200 МГц, задержкой в полосе ~100 нс/см при вносимых потерях ~10 дБ.

Одно из направлений, связанных с разработкой бездисперсионных перестраиваемых линий задержки на МСВ в широкой полосе частот, — использование каскадных схем. Для этого последовательно включаются две линейно перестраиваемые линии задержки со взаимнообратными характеристиками. С этой целью используются линии задержки на поверхностных или прямых объемных МСВ с нормальной дисперсией или ЛЗ на обратных объемных МСВ с аномальной дисперсией. Такие конструкции позволяют в определенных пределах модулировать по величине полную задержку сигнала.

Длина когерентности спиновых волн составляет доли сантиметра. Амплитуда волны быстро затухает вследствие магнон-фононного и магнон-магнонного рассеяния. Созданы усилители спиновых волн. Типовая конструкция такого усилителя приведена на рис. 4.48. На кремниевую подложку наносится пленка проводящего ферромагнитного материала, например, CoFe или NiFe. Затем формируется слой пьезоэлектрика, например, титан-цирконат свинца. Наносится затвор, на который подается напряжение, вызывающее деформацию как пьезоэлектрика, так и связанного с ним ферромагнетика. Вследствие магнитострикции ось анизотропии может меняться на 90°. Меняя напряжение на затворе синхронно с колебаниями спиновой волны, можно достигнуть резонанса и усилить магнитостатическую волну, увеличить длину ее затухания.

Весьма интересное применение МСВ нашли в фильтрах СВЧ-сигналов. Такие фильтры имеют верхнюю частотную границу

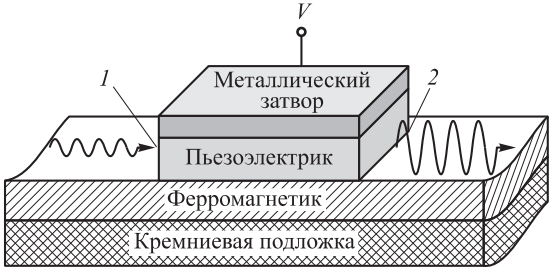


Рис. 4.48. Усилитель спиновой волны, реализованный на слоистой структуре, *1* и *2* — входной и выходной сигналы спиновой волны соответственно

в области выше 50–60 ГГц и работают в реальном масштабе времени. Фильтры на МСВ способны легко перестраиваться по спектральному диапазону за счет изменения внешнего магнитного поля. На МСВ разработаны эффективные линии передачи, шумоподавители, полосковые замедляющие структуры, а также другие устройства СВЧ-диапазона.

В области наноэлектроники существует много идей использования спинов электронов в качестве носителей информационного сигнала в приборах и устройствах обработки и хранения информации.

4.4.3. Приборы спинтроники

Существуют разные интепретации термина «спинтроника» и соответственно широкий круг приборов спинтроники. Например, в англоязычной литературе различают направления Spin Based Electronics — электроника, основанная на спине, и Spin Transport Electronics — электроника переноса спина. Можно сформулировать так: *спинтроника* — направление в микро- и наноэлектронике, в котором исследуются процессы и явления преобразования информации в форме намагниченности в электрическое напряжение, а также создание приборов и устройств на основе управления спинами с помощью электрического поля.

Если в предыдущем разделе были рассмотрены в основном аналоговые приборы и устройства с использованием динамичес-

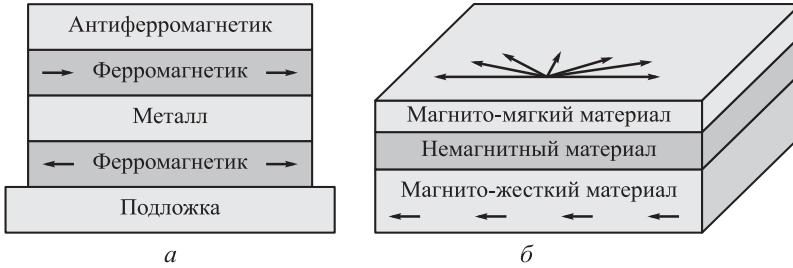


Рис. 4.49. Слоистые структуры спинового клапана (*а*) и головка считывания жестких дисков (*б*)

ких неоднородностей типа магнитостатических волн, то в настоящем разделе рассмотрим приборы и устройства, использующие непосредственно спин для кодировки битов в двоичной системе исчисления, другими словами приборы и устройства цифровой обработки информации.

Спиновый клапан. Работа спинового клапана основывается на явлении гигантского магнетосопротивления. Мера магнетосопротивления (%) определяется как $(R_{\text{пр}} - R_{\text{со}}) / R_{\text{со}}$, где $R_{\text{пр}}$ — сопротивление при противонаправленном расположении намагниченности в слоях, $R_{\text{со}}$ — сопротивление при сонаправленном расположении намагниченности в слоях (рис. 4.49, *а*). Конструктивно спиновой клапан представляет собой слоистую структуру, размещенную на подложке. Первый слой ферромагнетика из сплава никеля, железа и кобальта отделен от второго слоя ферромагнетика тонким слоем немагнитного хорошо проводящего металла (медь). Первый слой ферромагнетика может менять свою намагниченность под воздействием внешнего магнитного поля. Во втором слое ферромагнетика магнитное поле «закреплено» с помощью слоя антиферромагнетика. Это необходимо для того, чтобы намагниченность второго слоя ферромагнетика была нечувствительна к изменениям внешнего магнитного поля благодаря границе раздела.

Если немагнитный проводящий слой заменить слоем диэлектрика, то можно наблюдать туннельное магнитное сопротивление. В достаточно тонком слое диэлектрика наблюдается туннельный эффект, который сильно зависит от взаимной ориентации намагни-

ченных слоев. Спин-зависимое туннелирование обеспечивает получение больших значений магнетосопротивления.

На эффектах магнетосопротивления и туннельного магнитного сопротивления работают головки считывания жестких дисков (рис. 4.49, *б*). Головка представляет собой слоистую структуру из магнито-мягкого, немагнитного и магнито-жесткого материалов. Намагниченность магнито-жесткого материала зафиксирована, в то время как у магнито-мягкого материала она может меняться в зависимости от внешнего поля. Внешнее магнитное поле, заданное в определенном направлении, кодирует бит информации. Считывающие головки на основе гигантского магнетосопротивления и туннельного магнитного сопротивления в настоящее время используются практически во всех жестких дисках. Вместе с тем сфера применения приборов на основе гигантского магнетосопротивления постоянно расширяется.

На основе явления гигантского магнетосопротивления созданы сенсоры магнитного поля, датчики углового вращения, считывающие головки жестких дисков, магниторезистивное оперативное запоминающее устройство.

Магнитная оперативная память. В основе работы магнитной резистивной памяти лежит магнитный туннельный переход. Разработан еще один тип спинового клапана, схема работы которого представлена на рис 4.50, *а*. Клапан состоит из закрепленного и магнитного слоев, разделенных тонким слоем изолятора. Сопротивление клапана изменяется с помощью внешнего магнитного поля на величину до 40%. Это позволяет кодировать бит информации в двоичной системе. На основе туннельного спинового клапана создано магниторезистивное оперативное запоминающее устройство (Magneto Resistive Random Access Memory — MRAM). Как и микроэлектронное запоминающее устройство, оно выполнено на основе матрицы с набором адресных и разрядных шин. Ячейка для хранения двоичной информации представляет собой описанный ранее магнитный туннельный клапан и расположена на пересечении токоведущих шин. В процессе операции записи по шинам пропускается электрический ток. При этом индуцированное им поле меняет направление намагниченности в ферромагнетике с изменяемым магнитным полем и магнитомягкий слой перемагничивается.

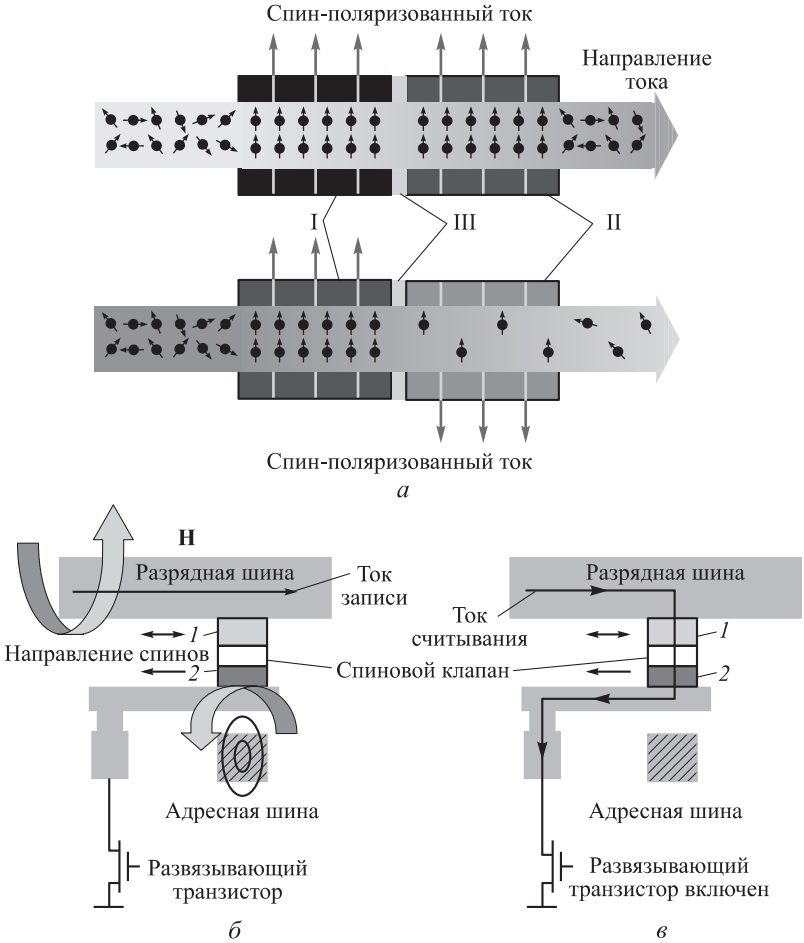


Рис. 4.50. Магнитный туннельный спиновой клапан (*а*) и ячейка памяти на его основе: режим записи (*б*), режим считывания информации (*в*); I — ферромагнетик с закрепленным магнитным полем, II — ферромагнетик с изменяемым магнитным полем, III — немагнитный изолирующий барьер

При операции считывания открывается развязывающий транзистор, и ток проходит через структуру магнитного спинового клапана. Величина этого тока зависит от ориентации векторов намагничивания слоев структуры. При параллельной конфигурации

сопротивление клапана минимально, что соответствует логическому «0». При антипараллельной ориентации намагниченностей магнетосопротивление туннельного перехода велико, туннельный ток мал. Такое состояние интерпретируется как логическая «1». Быстродействие такой памяти на три порядка превосходит электрически стираемую известную микроэлектронную память. Нет ограничений по числу циклов перезаписи информации. Ячейка MRAM имеет размер ~200 × 200 нм.

Магнитоэлектрическое запоминающее устройство может быть реализовано на мультиферроиках — материалах, в которых одновременно существуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение. Эти материалы обладают свойствами, характерными для каждого из двух классов веществ в отдельности. Перечислим основные из них: спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация, пьезоэлектрический эффект. Вместе с тем возникают и новые свойства, такие как магнитоэлектрический эффект, переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем, изменение диэлектрической постоянной под действием магнитного поля (магнитодиэлектрический эффект). Ячейка магнитоэлектрической оперативной памяти представляет собой слоистую структуру, состоящую из мультиферроидного и ферромагнитного слоев. В такой структуре намагниченность ферромагнитного слоя переключается за счет обменного взаимодействия на границе раздела ферромагнетик–антиферромагнетик. В свою очередь антиферромагнетик является мультиферроиком и способен переключаться электрическим полем. Следует отметить, что такое переключение происходит при низких значениях рабочего напряжения.

Перспективные направления. В процессе развития наноспинтроники ожидаются интенсивные исследования многослойных структур на основе металлов, мультиферроиков, сегнетоэлектриков. Перспективны исследования полупроводниковых ферромагнитных наноструктур. Успехи в этих областях во многом зависят от фундаментального исследования явлений на атомном уровне, связанных со спином электрона и спиновых возбуждений.

В соответствии с теорией относительности, движущийся электрон в электромагнитном поле атома реагирует на магнитную составляющую (спин-орбитальное взаимодействие). При этом элек-

трон прецессирует и сохраняет неизменным угол относительно «внутреннего» магнитного поля. Если поле направлено перпендикулярно спину, то его ориентация меняется. Речь идет о релятивистской спинтронике. Релятивизм будет играть ключевую роль в электронных устройствах нового поколения. Для необходимой ориентации спинов всех электронов твердотельного образца существует несколько методов. Например, в тонком (2 мкм) кристалле GaAs между контактами на расстоянии 300 мкм прикладывается напряжение ~100 В/см. Кристалл располагается на подложке из $Ga_{0,6}Al_{0,4}As$, распирающей образец GaAs вследствие несоответствия постоянной решеток. Под действием электрического поля электроны приобретают одинаковую среднюю скорость, при этом спины прецессируют одинаково. Однако благодаря различию размеров элементарных ячеек эффективное магнитное поле становится больше, и наблюдается когерентный поворот спинов всех электронов. Такое явление может быть использовано в квантовых вычислительных устройствах.

Большие возможности ожидают в направлении создания устройств обработки и хранения информации, основанных на использовании электронных спинов в качестве носителей информационного сигнала. Но здесь есть определенные трудности, которые, тем не менее, можно преодолеть. Рассмотрим некоторые из них. Состояние одиночного спина можно определить по его магнитному полю с помощью субмикронного холловского магнетометра, несмотря на то, что поле мало. Для управления спинами электронов в полупроводниках с магнитными примесями можно использовать неоднородное магнитное поле абрикосовских вихрей в сверхпроводящей пленке. Локальные поля вихрей выстраивают спины магнитных примесей вдоль поля и формируют спиновую текстуру. Расположение вихрей можно изменять, меняя ток через пленку, использовать приемы наноинженерии для удаления определенных вихрей.

В квантовых точках время релаксации спина составляет микросекунды, по прошествии которого спин теряет свою первоначальную ориентацию. Время релаксации может быть увеличено на несколько порядков, если поместить квантовые точки во внешнее магнитное поле.

Весьма перспективным для использования в приборах и устройствах может стать движение уединенных спиновых волн или магнитных солитонов в некоторых магнетиках. На их основе можно создать фильтры, широко используемые в сотовых телефонах.

Анализ показывает, что существует большое число малоисследованных физических явлений и эффектов, которые могут быть положены в основу перспективных устройств обработки и хранения информации.

Контрольные вопросы к разделу 4.4

1. Что такое спинтроника? Как спин может выполнять функции носителя информационного сигнала?
2. Что такое магнитное упорядочение? Как возникает спиновая волна?
3. Что такое магнон? Какими параметрами он обладает?
4. Расскажите о конструкции и работе линии задержки на МСВ.
5. Как устроен усилитель спиновой волны?
6. Как устроен спиновой транзистор и как он работает?
7. Расскажите о гигантском магнетосопротивлении.
8. Как работает спиновой клапан?
9. Как устроена оперативная магнитная память?

Литература к разделу 4.4

1. *Гуляев Ю. В., Зильберман П. Е., Панас А. И., Эпштейн Э. М.* Спинтроника: обменное переключение ферромагнитных металлических переходов при малой плотности тока // УФН, 2009. Т. 179. С. 359.
2. *Аплексин С. С.* Основы спинтроники . — М.: Лань, 2010.
3. *Никитов В. А., Никитов С. А.* Исследования и разработка устройств на магнитостатических спиновых волнах // Зарубежная радиоэлектроника, 1981. № 2.
4. *Щука А. А.* Функциональная электроника. Учебник для вузов: — М.: МИРЭА, 1998.
5. http://perst.aaisssph.kiae.ru.
6. http://www.peakw.com.
7. http://www.amtc.ru.
8. http://www.nanometer.ru.

4.5. Квантовые компьютеры

4.5.1. От битов к кубитам

Вначале было слово… Так мир начался с информации. Что такое информация, каждый знает на интуитивном уровне, каждый воспринимает ее по-своему, каждый знает меру этой информации. У философа свое понимание информации, у математика — свое, по-своему информацию понимает биолог и химик, физик ломает голову, как преобразовать энергию в информацию и наоборот. Ведь предложил же Эйнштейн преобразовывать вещество в энергию по формуле $E = mc^2$. Значит, существует в природе зависимость между материей и информацией, энергией и информацией. Прежде всего необходимо определять количество информации, знать ее меру.

Первым, кто в 1948 г. ввел понятие количества информации I, был Клод Шеннон. Он проанализировал текст, передаваемый с помощью азбуки Морзе. Как известно, в этой азбуке всего два символа — точка и тире. Было установлено, что $I = -\Sigma p_i \ln p_i$, где p_i — вероятность появления символа с номером i, а суммирование проводится по всем i. В выражении для I используется натуральный логарифм, а единицу информации в этом случае назвали «нат». Если известна величина информации для одного знака, то для текста из N знаков информация увеличивается в N раз. При использовании логарифма по основанию два объем информации будет выражен так: $I_{\text{В}} = -\Sigma p_i \log_2 p_i$. Если все варианты равновероятны, то $p_i = 1/n$ и $I_{\text{В}} = \log_2 n$. В этом случае единица информации называется «бит» (binary digits = = bits). Поскольку для любого числа N справедливо соотношение $N = 2^{\log_2 N} = e^{\ln N}$, то $I_{\text{В}} = I/\ln 2 \sim 1{,}44I$. Другими словами, в информационном сообщении число «бит» равно 1,44 «нат».

Формула для $I_{\text{В}}$ очень похожа на формулу Больцмана для энтропии $S = k \ln W$, где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Вспомним, что статистическая энтропия S служит мерой неопределенности случайных величин при известной вероятности их появления p_i. Таким образом, энтропия — это информация, которой недостает для полного определения случайного объекта. Численное значение энтропии в битах дается выражением:

$k \ln 2 = 0{,}96 \cdot 10^{-23} \sim 10^{-23}$ Дж/К. Для системы, в которой происходят случайные события, сумма информации I и энтропии S — величина постоянная, или $I + S = \text{const}$. Другими словами, чем больше известно о событии (частице, физической системе), тем меньше ее энтропия. Уменьшение энтропии — своеобразная плата за знания. В качестве бита информации в классической традиционной теории информации используются символы «0», «1» — «да», «нет» и др. В традиционной теории информация всегда имеет физическое воплощение. Например, единицей информации в микроэлектронных запоминающих устройствах единице соответствует наличие заряда в емкости ячейки памяти, а нулю — отсутствие заряда. В схемах логики, например, в инверторе наличие напряжения на выходе схемы соответствует единице при условии, что на входе напряжение отсутствует и наоборот.

Успехи вычислительной техники сегодняшнего дня впечатляют: вычислительные устройства, реализованные на микроэлектронных интегральных схемах, способны развить производительность $\sim 10^{12}$ операций в секунду. Это очень много, но и недостаточно. Например, для отыскания простых сомножителей 300-значного числа необходимо сделать $5 \cdot 10^{24}$ шагов. При производительности современной вычислительной техники на это потребуется 150 тысяч лет! Если бы эту задачу решать на квантовом компьютере, то пришлось сделать всего $5 \cdot 10^{10}$ шагов и затратить на все операции меньше секунды. Идея квантовых компьютеров родилась в 80-х годах прошлого столетия. Впервые возможность квантовых вычислений предположил наш соотечественник Ю. А. Манин. Однако эта идея овладела массами после публикации работы американского физика, лауреата Нобелевской премии Р. Фейнмана.

Успехи квантового компьютера лежат в развитии идей квантовой физики и квантовой информатики. На квантовом уровне микромир может быть математически описан уравнением Шредингера:

$$i\hbar\, \partial|\Psi\rangle / \partial t = \widetilde{\mathrm{H}}|\Psi\rangle,$$

где линейный оператор обладает свойством суперпозиции состояний

$$\widetilde{\mathrm{H}}(a|\Psi_1\rangle + b|\Psi_2\rangle) = a\widetilde{\mathrm{H}}|\Psi_1\rangle + b\widetilde{\mathrm{H}}|\Psi_2\rangle.$$

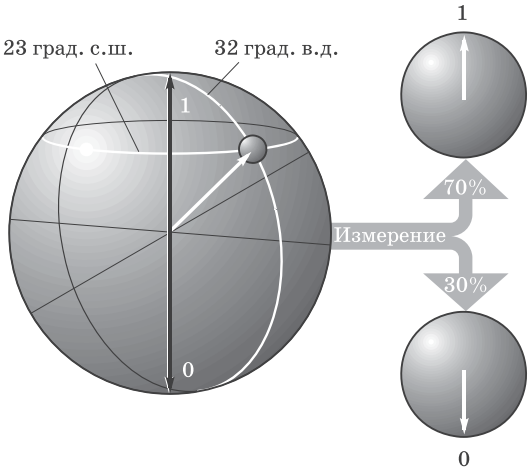


Рис. 4.51. Модель квантового бита информации

Другими словами, если система может существовать в состояниях $a|\Psi_1\rangle$ и $b|\Psi_2\rangle$, то она может существовать и в состоянии $a|\Psi_1\rangle + b|\Psi_2\rangle = \Psi$, где a и b — комплексные амплитуды, так что

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{4.1}$$

Этот принцип лег в основу построения элементной базы квантовых вычислительных устройств. В основе квантовых вычислений лежит понятие кубита (quantum bit), который является квантовой версией бита. *Кубит* представляет собой когерентную суперпозицию двух базисных состояний $|\Psi_1\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$. Кубит — единица количества квантовой информации. Амплитуды определяют вероятность нахождения системы в одном из базисных состоянии, удовлетворяющих условию нормировки (4.1).

Наглядной интерпретацией бита может служить модель, представленная на рис. 4.51. Представим себе сферу, в которой направление по радиусу на север представлено единицей, а направление на юг — нулем. Это обычные биты. Любые другие положения соответствуют квантовым суперпозициям «0» и «1». Например, белой стрелкой обозначен кубит, имеющий конкретные координаты, которые могут кодировать бесконечную после-

довательность цифр. Заметим, что это не соответствует бесконечному количеству информации, которую содержит кубит. Квантовая механика требует, чтобы информация из кубита была извлечена путем измерения. Как и классический бит, кубит представляет единицу или ноль. Однако особенностью кубита, как и любого объекта квантовой механики, является диапазон суперпозиций. В этом диапазоне содержатся в различных соотношениях оба исходных состояния. Другими словами, в кубите содержится континуум состояний между 0 и 1. Поэтому кубит — базовый ресурс квантовой теории информации.

Зададимся вопросом: сколько классической информации можно хранить в кубите? Ответ на поверхности: указывая широту и долготу координаты вектора кубита, можно кодировать длинную строку битов. Но этот ответ неверен. Хотя в одном кубите можно закодировать бесконечное количество классической битовой информации, извлечь ее обратно нельзя. Определение состояния кубита с помощью прямого измерения дает в результате ноль или единицу. Важнейшая особенность при этом — вероятность нуля или единицы зависит от широты исходного состояния. Итак, у кубита можно прочесть только один бит с определенной вероятностью. Кубит необходимо рассматривать как единицу квантовой информации, а не как бесконечное число квантовых битов.

Кубит обладает рядом уникальных особенностей. В квантовой системе состояние квантовой частицы или квантового кубита выражается через суперпозицию базисных состояний $|0\rangle$ и $|1\rangle$, имеющих матрицы плотности. Сами квантовые состояния объединяются при помощи умножения тензоров, в результате которого образуется пространство состояний из n квантовых частиц с размерностью 2^n. Это означает, что если один кубит может быть в двух супепозиционных состояниях ($|0\rangle$ и $|1\rangle$), то два кубита — уже в четырех (00, 01, 10, 11).

На k кубитах можно провести математические операции с 2^k числами одновременно. Именно такое заключение способствует развитию работ в области квантовых вычислений. Действительно, имея в распоряжении сотню кубитов, можно оперировать с количеством чисел, превосходящим число атомов во Вселенной. Отсюда следует принцип квантового параллелизма. Кванто-

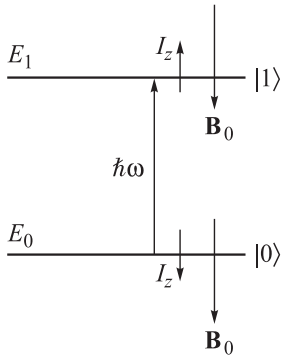


Рис. 4.52. Уровни энергии ядерного спина $I_z = \pm\frac{1}{2}$ в магнитном поле $\mathbf{B_0}$ ($\hbar\omega = \hbar\gamma B_0$, где γ — гиромагнитное отношение), а также логические состояния кубита

вый параллелизм представляет собой вычислительный процесс, при котором в квантовом компьютере определяются выходные значения всех входных состояний.

В современной вычислительной технике, реализованной на микроэлектронной элементной базе, идея предельного распараллеливания массива информации еще далека от эффективной реализации. Для создания реального квантового компьютера необходимо получить реальные результаты по нескольким направлениям исследований. Одно из них — создание ансамблей кубитов или, как принято в традиционной вычислительной технике, регистров кубитов. В качестве кубита может быть выбрана, например, любая квантовая система. Естественно выбрать, например, двухуровневые квантовые ячейки со спином, равным 1/2. Это могут быть электронные или ядерные спины. На рис. 4.52 приведены уровни энергии ядерного спина (+1/2, –1/2) в магнитном поле $\mathbf{B}_0$.

Возможны другие реализации состояния кубита. Например, выбирают орбитальные состояния электрона в квантовых ямах или квантовых точках. Состояния «0» и «1» электрона в квантовых точках возможно разделить потенциальным барьером. Управление динамикой кубита можно осуществлять лазерными импульсами через возбужденные уровни энергии электрона.

Одиночный фотон может также служить кубитом. Любые два состояния фотона с ортогональными поляризациями могут интерпретироваться как состояния кубита $|0\rangle$ и $|1\rangle$. В качестве кубита можно использовать два фотонных состояния, различаю-

щихся фазой π. Заметим, что квантовая система, используемая в качестве кубита, может быть макроскопической, как, например, сверхпроводники, бозе-газ, а также отдельная атомная частица или колебательная мода. Помимо двухуровневой реализации кубитов можно осуществить их реализацию в трехуровневой системе. Биты в таких системах получили название *кутриты* (q-trits). В многоуровневых системах единицы информации получили название *кудиты* (q-dits).

4.5.2. Квантовые вычисления

В основе работы квантовых компьютеров лежат свойства квантового бита информации. Если в вычислительных процессах используется n кубитов, то гильбертово пространство состояний квантовой системы имеет размерность, равную 2^n. Под гильбертовым пространством понимают n-мерное векторное пространство, в котором скалярное произведение определено при условии стремления значения n к бесконечности. В нашем случае это означает, что имеется 2^n базовых состояний, а компьютер может оперировать суперпозицией из этих 2^n базовых состояний. Заметим, что воздействие на какой-либо кубит немедленно приводит к одновременному изменению всех 2^n базовых состояний. Это свойство называется *квантовым параллелизмом*.

Квантовые вычисления являются унитарными преобразованиями. Это означает, что осуществляется линейное преобразование с комплексными коэффициентами, сохраняющее неизменной сумму квадратов преобразуемых переменных. Унитарное преобразование — ортогональное преобразование, при котором коэффициенты образуют унитарную матрицу. Под унитарной матрицей будем понимать квадратную матрицу $\|a_{ik}\|$, произведение которой на комплексную сопряженную и транспонированную матрицу $\|a_{ki}\|$ дает единичную матрицу. Числа a_{ik} и a_{ki} — комплексные числа. Если числа a_{ik} — действительные числа, то унитарная матрица будет ортогональной матрицей.

Некоторое число кубитов формируют квантовый регистр компьютера. В такой цепочке квантовых битов можно проводить одно- и двухбитовые логические операции, подобно тому как

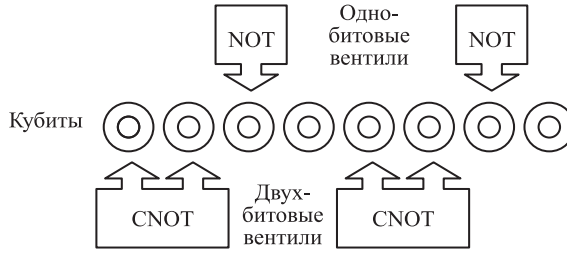


Рис. 4.53. Квантовый регистр из цепочки кубитов и квантовых вентилей: NOT — булевское НЕ, CNOT — контролируемое НЕ

в классическом регистре проводятся операции НЕ, И-НЕ, ИЛИ-НЕ и т. д. (рис. 4.53).

Определенное число N регистров формируют по существу квантовый компьютер. Работа квантового компьютера осуществляется в соответствии с разработанными алгоритмами вычислений:

— алгоритм Гровера позволяет найти решение уравнения $f(x)=1$ для $0 \le x < N$;
— алгоритм Шора позволяет разложить натуральное число n на простые множители;
— алгоритм Дойча–Джоза позволяет за один цикл вычисления определить, является ли функция двоичной переменной $f(n)$, постоянной ($f_1(n)=0, f_2(n)=1$ независимо от n) или «сбалансированной» ($f_3(0)=0, f_3(1)=1;\ f_4(1)=1, f_4(0)=0$);
— алгоритм телепортации реализует точный перенос состояния одного кубита на другой. При этом заметим, что в результате первоначальное состояние кубита разрушится в соответствии с принципом невозможности клонирования. Этот принцип не позволяет создать точную копию квантового состояния, не разрушив оригинал. Выход из этой ситуации нашли не в копировании произвольного состояния, а в замене этой операции телепортацией. С помощью алгоритма телепортации можно передавать квантовое состояние системы с помощью обычных каналов связи. В свою очередь любой квантовый алгоритм может быть разложен на последовательность преобразований состояний как отдельных кубитов, так и комбинаций кубитов (одно-, двухкубитовые преобразования).

В классических вычислительных устройствах существуют элементы логики и элементы памяти. В них обрабатывается и хранится информация в виде битов «0» и «1». В квантовых компьютерах используют кубиты, для которых прменимы совсем другие правила обработки и хранения информации, чем в традиционных компьютерах. Кубиты, как носители информации, обладают рядом интересных свойств, совершенно отличающих их от классических битов. Одним из главных тезисов квантовой теории информации является запутывание состояний. Предположим, что имеются два двухуровневых кубита A и B, реализованных в виде атома с электронным или ядерным спином, молекулы с двумя ядерными спинами. Вследствие взаимодействия двух подсистем A и B возникает нелокальная корреляция, имеющая чисто квантовый характер. Такая корреляция может быть описана матрицей плотности смешанного состояния:

$$\hat{p} = p_1|00\rangle\langle 00| + p_2|10\rangle\langle 10| + p_3|01\rangle\langle 01| + p_4|11\rangle\langle 11|,$$

где p_i — населенность или вероятность i-го состояния так, что $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$.

Свойство когерентных квантовых состояний иметь сумму вероятностей, равную единице, называется запутыванием, или сцеплением состояний. Запутанные (или сцепленные) квантовые объекты связаны между собой независимо от того, насколько далеко они расположены друг от друга. Если измеряется состояние одного из сцепленных объектов, то немедленно получаются сведения о состоянии других объектов. Если два кубита сцеплены между собой, то они лишены индивидуальных квантовых состояний. Они зависят друг от друга так, что измерение для одного типа дает «0», а для другого — «1» и наоборот (рис. 4.54). В этом случае говорят, что максимально сцепленная пара несет один *е-бит* сцепленности.

Запутанные состояния — ресурс устройств квантового вычислителя, и для пополнения их числа необходимо разработать методы надежной генерации сцепленных кубитов. Один из методов — алгоритмический способ получения запутанных кубитов на ионах в ловушках, на ядерных спинах или на паре фотонов.

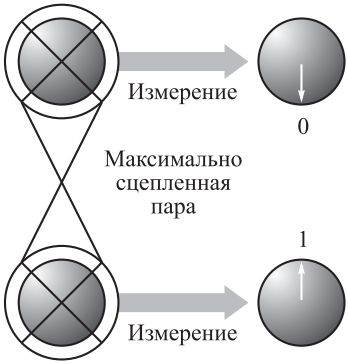


Рис. 4.54. Схема максимально сцепленной пары кубитов, несущих один е-бит сцепленности

Весьма эффективным может быть процесс распада частицы в синглетном состоянии на две частицы. В этом случае генерируются пары частиц, запутанные по координате, импульсу или спину. Разработка всеобъемлющей теории запутанности — ключевая задача квантовой теории информации. С ее помощью можно будет приблизиться к решению проблем телепортации, сверхплотному кодированию, криптографии, сжатию данных. С этой целью разрабатываются квантовые алгоритмы, среди которых квантовые преобразования Фурье.

Алгоритм факторизации Шора позволит определить для простых множителей a и b заданное целое число $M = a \times b$ путем использования соответствующей квантовой схемы. Этот алгоритм позволяет находить сомножители k-значного целого числа. С его помощью можно оценить время вычислительного процесса. Одновременно алгоритм Шора можно интерпретировать как пример процедуры определения энергетических уровней квантовой вычислительной системы. Быстрый квантовый алгоритм Гровера предназначен для поиска в базе данных. Важны разработки алгоритма дискретного логарифма, алгоритма по квантовой коррекции ошибок.

Алгоритм коррекции ошибок позволяет повысить помехоустойчивость квантовой вычислительной системы, подверженной разрушению хрупких квантовых состояний. Суть алгоритма квантовой коррекции ошибок заключается в том, что не требуется клонирования кубитов и выяснения их состояния. Формиру-

ется квантовая логическая схема, которая способна фиксировать ошибку в любом кубите без фактического считывания индивидуального состояния. Проходящий через такое устройство, например, триплет 010 обнаруживает неправильный средний бит. Устройство переворачивает его, не определяя конкретные значения ни одного из трех битов. Таким образом, на основе теории информации и квантовой механики возник один из фундаментальных алгоритмов — квантовая коррекция ошибок.

Перечисленные проблемы важны для создания квантового компьютера, однако они относятся к компетенции квантовых программистов.

4.5.3. Элементная база квантовых компьютеров

Вычислительный процесс в квантовом компьютере носит интерференционный характер прежде всего потому, что амплитуды базисных состояний являются комплексными числами. Именно создание интерференции состояний позволит приумножить вычислительную мощь квантового компьютера. На рис. 4.55 приведена примерная структура квантового компьютера. Проведение однолибо двухкубитовых операций осуществляется под управлением обычного компьютера.

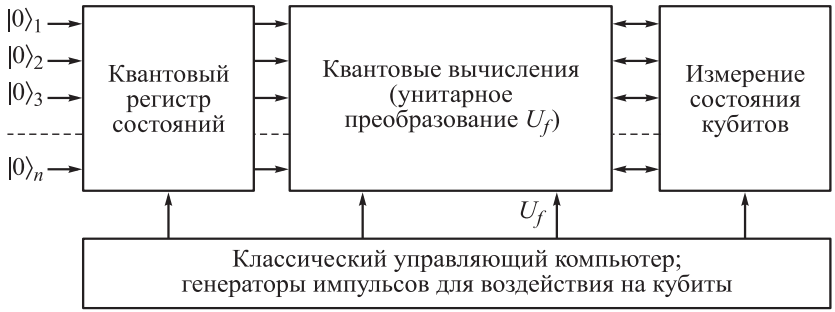


Рис. 4.55. Схема квантового компьютера

Для физической реализации квантового компьютера сформулированы следующие требования.

1. Необходимо выделить и зафиксировать в пространстве континуальную среду, содержащую определенное число кубитов, например, из двухуровневых частиц. В ходе вычислительного процесса должна быть реализована возможность воздействия на каждый кубит либо на любую их пару с целью осуществления заданного алгоритма.
2. Необходимо технически реализовать возможность приготовления необходимого числа кубитов входного регистра в исходном базисном состоянии $|0_1, 0_2, 0_3, ..., 0_L\rangle$, другими словами, начать процесс инициализации.
3. В процессе квантовых вычислений необходимо исключить помехи и, прежде всего, эффекты декогерентизации. Эти эффекты связаны с разрушением квантовой когерентности и квантовых состояний при взаимодействии с внешней средой. В этом случае необходимо, чтобы время декогерентизации превышало время основных квантовых операций в 10^4 раз.
4. Физические свойства континуальной среды, в которой используются выбранные кубиты, должны обеспечить нелинейные взаимодействия для выполнения одно- и двухкубитовых операций.
5. На выходе квантового компьютера должно быть обеспечено надежное и точное измерение состояний квантовой вычислительной системы. Это — наиболее трудная, но и одновременно принципиальная задача при создании квантового компьютера.

Под континуальной средой квантового компьютера понимают физическую среду в любом агрегатном состоянии, в которой должно быть сосредоточено достаточное число кубитов, могут быть введены данные и на выходе измерено состояние кубитов.

Рассмотрим некоторые возможные варианты реализации квантовых компьютеров на основе различных идей создания континуальных сред с кубитами.

Квантовые компьютеры на основе ядерного магнитного резонанса. Такие устройства представляют собой континуальную среду с ядерными спинами-кубитами. Реализовать ЯМР-компью-

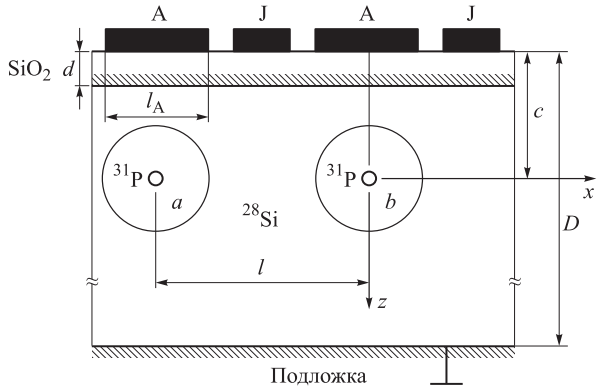


Рис. 4.56. Схема ЯМР-компьютера на МОП-структуре

тер возможно, если число кубитов в ансамблевом компьютере $L > 10^3$. Производится считывание лишь средних значений по ансамблю наблюдаемых состояний, а не с отдельных ядерных спинов.

В твердотельном варианте квантового компьютера можно использовать практически неограниченное число хорошо изолированных ядерных спинов-кубитов. С этой целью применяют полупроводниковую структуру типа металл–оксид–полупроводник (рис. 4.56). Материал подложки выполняют из бесспинового изотопа кремния ^{28}Si. В подложку в приповерхностный слой внедрены донорные атомы фосфора ^{31}P, замещающие атомы кремния в узлах кристаллической решетки. Такие доноры обладают ядерными спинами $I = 1/2$. Спины не взаимодействуют с окружающими атомами кремния, но могут взаимодействовать между собой за счет частичного перекрывания электронных волновых функций.

Регулярно расположенные в полупроводниковой структуре донорные атомы с ядерными спинами могут быть использованы в качестве кубитов. Глубина залегания доноров ~20 нм. Кубиты располагают на расстоянии l (~20 нм) друг от друга, а над ними формируют решетку из управляющих затворов с периодом l. Решетка из A-затворов служит для управления резонансной частотой ядерно-спинового кубита. Подобная решетка из J-затворов

служит для управления взаимодействием электронов соседних ядерных спинов. Достигается полная спин-поляризованность электронов, а также упорядоченность ядерных спинов при взаимодействии с электронами. Время релаксации электронного спина в такой системе составляет ~10^3 с, в то время как время релаксации ядерного спина более 10 ч. Такая система вполне пригодна для квантовых вычислений. Необходимая рабочая температура составляет 0,1 К в магнитных полях порядка $B = 2T$.

Между спинами электронов и ядром существует сверхтонкое взаимодействие, определяемое контактным взаимодействием Ферми:

$$h\nu_\alpha = 2g_n\mu_n B_0 + 2\alpha + 2\alpha^2/(\mu_B B_0),$$

где α — энергия сверхтонкого взаимодействия, $\alpha = (8\pi\mu_B g_n/3) \times \times x\mu_n|\psi(0)|^2$; ν_α — резонансная частота; $|\psi(0)|^2$ — плотность вероятности волновой функции электрона. Таким образом, резонансная частота зависит от энергии сверхтонкого взаимодействия, величины магнитного поля. Приложенное к системе электрическое поле сдвигает волновую функцию электрона от ядра к барьеру, ближе к границе раздела полупроводник–оксид, что влечет за собой сдвиг резонансной частоты. Спины доноров могут быть селективно приведены в резонанс, одновременно это вызывает вращение каждого ядерного спина. Данный процесс можно рассматривать как однокубитовые операции.

Двухкубитовые операции типа «контролируемое НЕ» вполне осуществимы при условии взаимодействия соседних кубитов. Практически такая процедура возможна при приложении напряжения к затворам J (см. рис. 4.56). Напряжение на этих затворах способствует изменению перекрывания волновых функций электронов. В этом случае поворот спина одного из электронов зависит от состояния спина другого электрона, что позволяет производить двухкубитовые операции.

Одна из важных проблем в полупроводниковых квантовых компьютерах — определение индивидуальных состояний ядерных спинов, а также детектирование спинового состояния электрона. На первом этапе путем адиабатического изменения энергии обменного взаимодействия электронов с помощью электрического

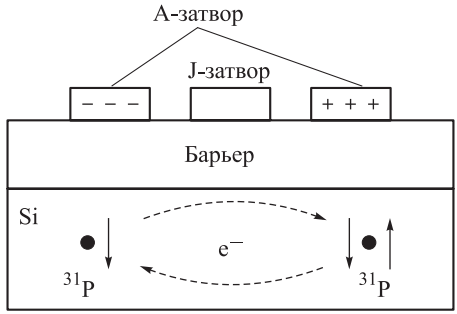


Рис. 4.57. Метод детектирования спинового состояния электрона

потенциала затвора J производится переход электрон-ядерной системы из одного состояния в другое. При этом сохраняется проекция полного спина и происходит передача информации от ядерной спиновой подсистемы к электронной спиновой подсистеме. В дальнейшем определение состояния ядерного спина сводится к определению состояния электронного спина.

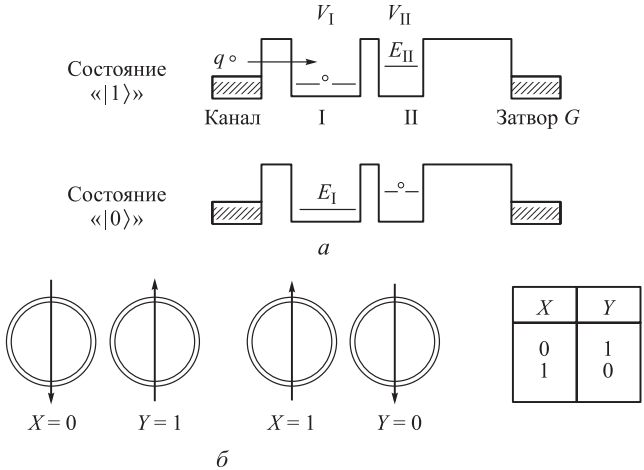
На втором этапе производится определение электронного состояния. Для этого предложен метод детектирования спинового состояния электрона, схема которого приведена на рис. 4.57. При приложении на затворы A соответствующего напряжения электроны оказываются связанными на нейтральном доноре (D^--состояние). Если электроны располагаются вблизи ионизированного донора, то формируется D^+-состояние. В соответствии с принципом Паули, который гласит, что две тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном состоянии, электроны с антипараллельными спинами могут совершать определенные переходы. Если энергия связи электрона с нейтральным донором больше, чем энергия притяжения к соседнему ионизированному донору, то электрону будет энергетически выгодно поменять D^+-состояние на D^--состояние. В этом случае оба электрона в синглетном состоянии будут находиться в окрестности одного из доноров. Произойдет перенос заряда с одного донора на другой. Таким образом, дифференциальное напряжение, приложенное к A-затворам, вызовет движение заряда между донорами. Если электроны находятся в различном спиновом состоянии, то они переносят заряд $2q$. В противном случае переносится заряд q.

Проблема измерения заряда отдельных электронов не является простой. Один из путей — использование высокочувствительных одноэлектронных емкостных методов. Весьма перспективными могут стать электрометрические методы на основе одноэлектронного транзистора. Предложены и другие прецизионные методы, которые пока далеки от промышленной реализации.

Квантовые компьютеры на квантовых точках. Квантовые точки для квантовых компьютеров представляют собой искусственно созданные атомоподобные нуль-мерные наноструктурные элементы с конечным числом дискретных энергетических уровней, в которых происходят размерное квантование электронных состояний и удержание электронов во всех трех измерениях. Удержание электронов в полупроводниковых гетероструктурах можно осуществить с помощью электрических затворов, а также путем избирательного травления в области двумерного электронного газа. В качестве отдельной ячейки можно использовать несимметричную пару квантовых точек разного размера. Между собой точки разделены прозрачным потенциальным барьером.

Полная локализация электрона на одной квантовой точке *a* соотносится с логическим состоянием единицы $|1\rangle = |1_{\mathrm{I}}, 0_{\mathrm{II}}\rangle$, а локализация электрона на другой квантовой точке *b* интерпретируется как логическое состояние нуля $|0\rangle = |0_{\mathrm{I}}, 1_{\mathrm{II}}\rangle$ (рис. 4.58, *а*). Этим двум состояниям квантовых точек соответствуют собственные энергии E_{I} и E_{II}. При совмещении этих уровней ($E_{\mathrm{I}} = E_{\mathrm{II}}$) происходят резонансное туннелирование электрона и его перемещение из точки I в точку II. Выбирая длительность импульса напряжения на затворе, можно осуществлять логические операции с кубитами. При помощи внешнего электрического потенциала можно менять относительное положение минимумов потенциала и положение энергетических уровней в квантовых точках. Две квантовые точки представляют собой логический вентиль типа НЕ. Если спин электрона в одной квантовой точке (например, *X*) направлен вниз, то спин электрона во второй квантовой точке (*Y*) направлен вверх и наоборот. В этом случае реализуется таблица истинности вентиля типа НЕ (рис. 4.58, *б*).

В одном из конструктивных решений квантового компьютера на квантовых точках предполагается формировать кубиты на



X	Y
0	1
1	0

Рис. 4.58. Локализованные состояния электрона на паре квантовых точек (*а*), спиновой логический вентиль на большой (I) и малой (II) квантовых точках и таблица истинности (*б*). Квантовые точки обозначены кружками

основе цепочки пар квантовых точек. Для этого цепочка квантовых точек формируется в подзатворном диэлектрике кремниевого МОП-транзистора. При этом необходимо минимизировать перенос заряда между различными парами точек-кубитов. С целью индивидуального управления кубитами наряду с общим затвором внутри диэлектрика создается система индивидуальных управляющих затворов G_i, действующих непосредственно на каждый кубит (рис. 4.59).

Квантовые вычисления могут производиться в следующей последовательности. При приложении к общему верхнему затвору большого напряжения происходит заполнение состояний квантовых точек и унифицируются состояния кубитов. Входные и выходные сигналы поступают через индивидуальные затворы каждого кубита. Систему кубитов в МОП-транзисторе можно рассматривать как последовательный ряд МОП-структур, которые соответствуют связанным квантовым точкам. При приложении напряжения между истоком и стоком начнет формироваться обедненная область, ширина которой будет увеличиваться в сто-

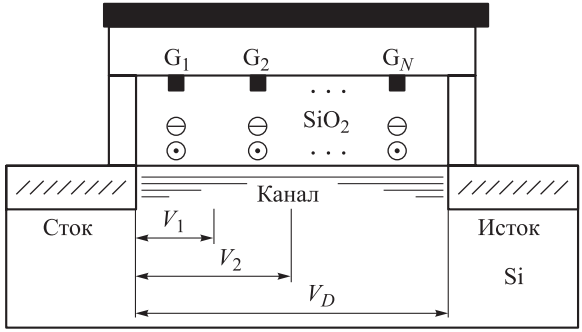


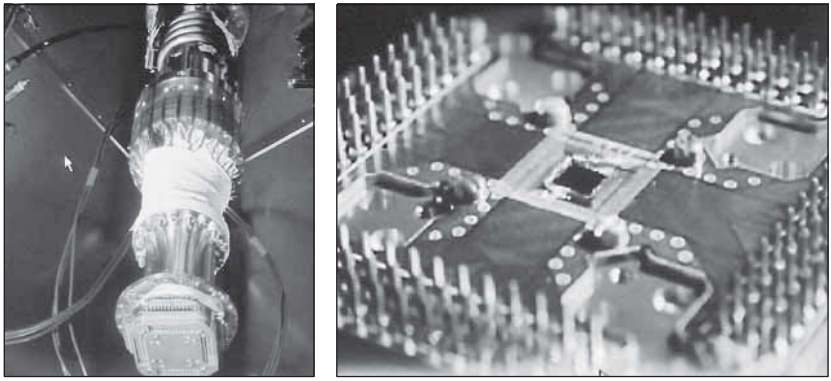
Рис. 4.59. Схема МОП-структуры с кубитами на квантовых точках

рону стока. Из условия непрерывности следует, что токи на разных участках должны быть равны. Если напряжение на первом кубите равно V_1, а на втором — V_2, то, вычисляя ток, можно определить перераспределение зарядов и сдвиг порогового напряжения.

Разрабатываются идеи создания квантовых компьютеров на квантовых точках с электронными спиновыми состояниями, на квантовых точках с электронными спинами в электродинамическом резонаторе, компьютеры на квантовых точках с несколькими электронными и одним ядерным спином. Пока это только задумки. Плодотворными могут стать идеи создания квантовых компьютеров на следующих новых технологиях:

- двумерный электронный кристалл в потенциальной яме вблизи поверхности жидкого гелия, кубитами в котором могут служить спины одиночных электронов в кристалле;
- двумерная решетка атомов в оптической ловушке, образованной стоячей волной интерферирующих лазерных пучков;
- анионы в двумерном электронном газе в полупроводниках в условиях дробного квантового эффекта Холла;
- квантовые клеточные автоматы в ферромагнитных структурах.

Конструкция квантового компьютера с ансамблевым обращением к кубитам предложена в Физико-технологическом институте им. А. Ф. Иоффе РАН. Подобно конструкции квантового



а *б*

Рис. 4.60. Процессор «Ориона» в сборе с криогенной системой охлаждения (*а*) и обычный кремниевый процессор (*б*). Фото J. Chung, «D-Wave Systems» с сайта www.dailytech.com

твердотельного компьютера Кейна, состоящего из квантовых вентилей на донорных атомах изотопа фосфора ^{31}P в матрице бесспинового ^{28}Si, ансамблевый вариант на 100 кубитов состоит из 5000 ячеек длиной 100 мкм. В отличие от прототипа ансамблевая модель позволяет управлять кубитами с помощью радиочастотной техники ЯМР-спектроскопии. Когда идей много, то где-то обязательно должен произойти технологический прорыв. Так и случилось.

Коммерческий квантовый компьютер. Канадская компания «D-Wave Systems» презентовала коммерческий жизнеспособный квантовый компьютер по имени «Орион». Его основой стал технологичный, достаточно надежный процессор, работающий с криогенной системой охлаждения (рис. 4.60). В качестве кубитов были использованы бозоны — куперовские электроны в сверхпроводнике. Заметим, что если бы использовались фермионы, то по законам квантовой физики из них не удалось бы сформировать кубиты в одинаковом для них квантовом состоянии. Другими словами, невозможно было бы приготовить необходимое число кубитов входного регистра в исходном базисном состоянии $|0_1, 0_2, 0_3, \ldots, 0_L\rangle$, или начать процесс инициализации. Все

16 кубитов представляли собой элементы из алюминия и ниобия, охлажденные жидким гелием до –73,145 °С. Воздействие на кубиты осуществлялось с помощью переменных магнитных полей. Кремниевый процессор (рис. 4.60, *б*) управлял состоянием кубитов и производил измерения их состояния, извлекал из квантового процессора результаты вычислений и преобразовывал в конечный результат. Согласно принципу квантового параллелизма, 1 квантовая операция — аналог 65536 обычных операций. По мнению конструкторов, квантовый компьютер станет на этом этапе только дополнением к обычным компьютерам с целью расширения их вычислительной мощности. О замене существующих компьютеров говорить пока рано.

Несколько слов о некоторых областях применений квантовых компьютеров. В области квантовой криптографии о перехвате посланного сообщения сразу же становится известно. Сообщение может быть более надежно как зашифровано, так и расшифровано. С помощью квантового компьютера может быть взломан любой шифр. Гигантская вычислительная мощность квантовых компьютеров позволит использовать их в осуществлении интеллектуальной деятельности различного характера, например, на их основе создать экспертную систему. В памяти такой экспертной системы может хранится огромное количество научных и технических сведений — стандартов, патентов, образцов промышленного оборудования и др.; экспертная система под контролем специалистов будет способна выдавать готовые чертежи экспериментальных разработок. И таких примеров можно привести огромное множество. Прекрасные перспективы возникнут у квантового интернета. Специалисты считают, что несмотря на блестящие перспективы квантовых компьютеров классические компьютеры найдут свою сферу применения. Вопросы приоритета на рынке обсуждать не будем.

Контрольные вопросы к разделу 4.5

1. Что такое бит информации?
2. Как можно выразить энтропию в битах?
3. Что такое кубит? Расскажите о модели кубита.
4. Какими особенностями обладает кубит?

5. Приведите примеры физических систем в качестве кубитов.
6. Что подразумевается под квантовым параллелизмом?
7. Как вы понимаете термины «запутанные состояния» и «сцепленные кубиты»?
8. Расскажите о структуре квантового компьютера.
9. Сформулируйте требования для физической реализации квантового компьютера.
10. Как можно реализовать квантовый компьютер на ЯМР?
11. Как можно реализовать квантовый компьютер на квантовых точках?

Литература к разделу 4.5

1. *Манин Ю. И.* Вычислимое и невычислимое. — М.: Советское радио, 1980.
2. *Фейнман Р.* Моделирование физики на компьютерах. Пер. с англ.: Сб. «Квантовый компьютер & квантовые вычисления». Т. 2. — Ижевск: НИЦ РХД, 1999.
3. *Валиев К. А.* Квантовая информатика, компьютеры, связь и криптография // Вестн. РАН. 2000. Т. 70. № 8. С. 688–695.
4. *Валиев К. А.* Квантовые компьютеры и квантовые вычисления // УФН. 2005. Т. 175. № 1.
5. *Кокин А. А.* Твердотельные компьютеры на ядерных спинах. — Москва, Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004.
6. *Кадомцев Б. Б.* Динамика и информация. — М.: Изд. Редакции журнала «Успехи физ. наук», 1997.
7. *Нильсен М.* Правила для сложного квантового мира // В мире науки. 2003. № 3.
8. *Драгунов В. П.*, *Неизвестный И. Г.*, *Гридчин В. А.* Основы наноэлектроники: Учебное пособие. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004.
9. *Орликовский А. А.* Проблемы развития кремниевой транзисторной наноэлектроники // Интеграл. 2006. № 7. С. 27.
10. *Щука А. А.* Технология информации: от битов к кубитам. Информационные технологии. — М.: Машиностроение. 2002. № 2.
11. http://wiki.miem.edu.ru.
12. http://www.kv.by/index2000.

4.6. Молетроника

4.6.1. Молекулярный подход в наноэлектронике

Молекулярная электроника, или молетроника, представляет собой направление в электронике, в котором изучаются молекулярные системы, а также разрабатываются молекулярно-инженерные технологии для создания приборов и устройств обработки и хранения больших объемов информации. Молетроника — междисциплинарная область науки на стыке электроники и нанотехнологий, объединяющая физику твердого тела, молекулярную физику, органическую и неорганическую химии. Перед молекулярной электроникой ставится задача перевода электронных устройств на новую элементную базу, в которой биомолекулы и реализованные в них принципы обработки и передачи информации используются для создания элементов электронных устройств. Молекула представляет собой идеальную квантовую структуру, состоящую из отдельных атомов, движение электронов по которой задается квантово-химическими законами. Вместе с тем молекула — естественный предел миниатюризации в наноэлектронике. Важной особенностью молекулярной технологии является процесс создания квантовых структур на основе принципа самосборки. Синтез молекулярной системы в процессе самосборки позволяет создавать идентичные по размерам и свойствам элементы и структуры. Молекулярные комплексы с их дискретными уровнями энергии и возможностью переключать молекулярную систему из одного состояния в другое служат прообразом идеальной элементной базы вычислительных устройств.

Идеи микроэлектроники по созданию устройств обработки и хранения информации на первом этапе становления молетроники были определяющими. Поэтому появились молекулярные транзисторы, логические схемы на молекулах, сильный акцент был сделан на поиске и создании бистабильных молекул, имитирующих триггерные свойства. Интенсивно ведутся разработки концепций развития молекулярной электроники, а также формирование основ построения базовых элементов, физических принципов функционирования устройств и систем. Целесообразно рассмотреть как традиционный схемотехнический

путь развития молетроники на основе транзисторных структур, так и пути создания приборов и устройств обработки и хранения информации на новых принципах (например, задача создания универсального элемента памяти, как наиболее важной части любого информационно-вычислительного устройства). Потенциальные возможности молекулярной электроники будут раскрыты в большей мере при создании нейронных сетей. Создание средствами молекулярной электроники искусственных нейронов, различного типа сенсоров, объединенных в систему, позволит реализовать возможности нейрокомпьютерной идеологии, создать принципиально новый тип информационно-вычислительных систем и вплотную приблизиться к решению проблемы создания искусственного интеллекта. Молекулярная элементная база способна обеспечить:

— характеристики молекулярных элементов, не подверженные разбросу параметров из-за технологических погрешностей;
— трехмерную архитектуру, обеспечивающую на уровне молекулярных размеров увеличение на несколько порядков производительности вычислительных устройств;
— свободные от шумов одноэлектронные процессы.

4.6.2. Молекулярные транзисторы и элементы логики

Инженерные идеи молекулярной электроники коренным образом отличаются от идей микроэлектроники. В частности, процесс создания и микроминиатюризации приборов микроэлектроники происходит с помощью технологических процессов, связанных с локальным изменением типа проводимости, удалением лишнего материала, нанесением материала с целью создания физических барьеров и переходов. В молекулярной электронике развиваются методы конструирования органических молекул с заданными свойствами, метод агрегации молекул нескольких типов. Такая технология получила название *молекулярная инженерия*, с ее помощью разработана концепция создания молекулярного электронного прибора.

Концепция молекулярного электронного прибора приобрела практическое применение только после того, как разработчики изготовили «переключатели» и «инверторы» на молекулярном

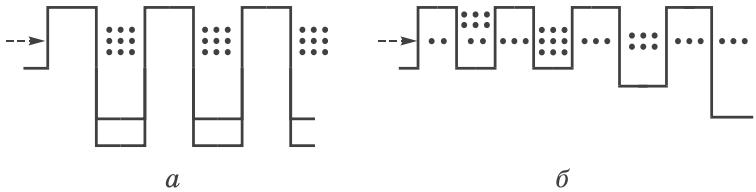


Рис. 4.61. Туннелирование электронов сквозь периодическую молекулярную решетку

уровне. Проводниками, линиями межсоединений в таких структурах служат одномерные полимеры типа *транс*-полиацетилена $(CH)_x$. Электрически механизм переключения на молекулярном уровне эквивалентен изменению валентности молекул. Валентность же связана с туннелированием электронов через неширокие периодические решетки, образованные молекулами (рис. 4.61). Электрон способен преодолеть периодическую молекулярную решетку только в том случае, если его энергия равна энергетическому барьеру внутри решетки или превышает его по величине. Электроны не могут преодолеть молекулярную периодическую решетку, если их энергия соответствует высоте каждого энергетического барьера внутри решетки (рис. 4.61, *а*). Если же их энергия больше энергии псевдостационарного уровня, то электроны свободно проходят через систему потенциальных барьеров (рис. 4.61, *б*).

Процесс переключения в подобных структурах может осуществляться за счет регулирования высоты барьера или глубины ямы внешними факторами. К ним относятся перемещение положительного или отрицательного заряда внутри молекулярной цепочки, переключение потока туннелирующих электронов путем смещения высоты псевдоэнергетических барьеров. Этот метод развивает схемотехнические принципы обработки информации и ее хранения. Управление молекулярными устройствами на основе туннелирования электронов впервые было предложено Картером и им же были разработаны молекулярные логические элементы.

Гипотетическая логическая ячейка типа И-НЕ строится на базе тетрамерной производной с диазосвязями (рис. 4.62). Периодический потенциал формируется четвертичными атомами азота,

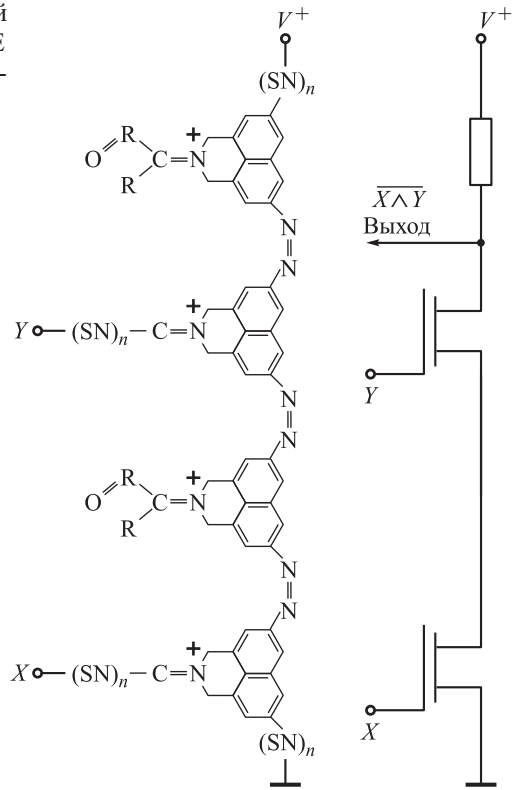


Рис. 4.62. Молекулярный элемент Картера типа И-НЕ (*а*) и его эквивалентная схема (*б*)

входящими в структуру. Две из четырех контрольных групп могут быть потоками заряда через цепочки $(CH)_x$. Прохождение электрона можно прервать двумя способами: 1) изменением высоты потенциального барьера; 2) глубиной потенциальной ямы. Оба способа изменяют положение уровня. Глубина потенциальной ямы определяется зарядом атома азота. Из четырех управляющих группировок в первой и третьей заряд на азоте не меняется. Во второй и четвертой группировке возможны перестройка структуры и изменение заряда. Молекулярные фрагменты различной структуры можно использовать в качестве управляющих группировок. Заметим, что воздействие на управляющие группировки можно осуществлять с помощью фотонов или путем оптического ввода информации.

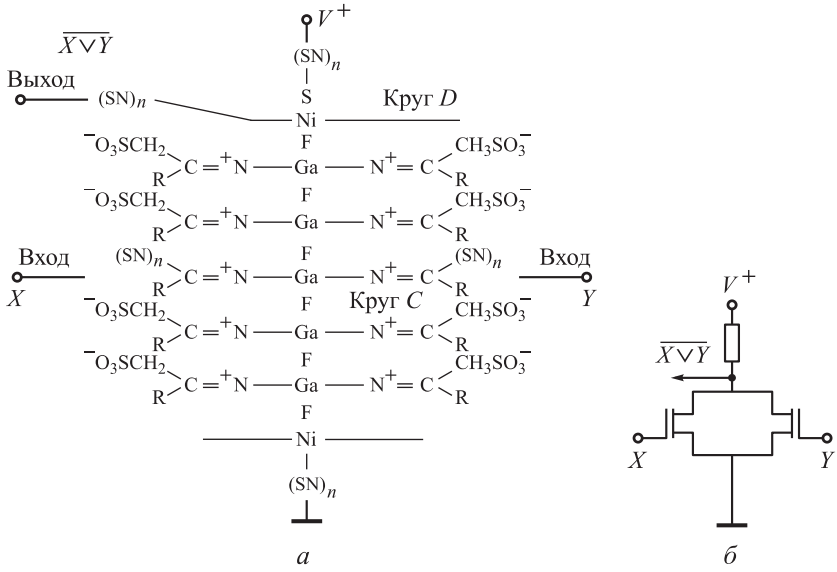


Рис. 4.63. Молекулярный элемент Картера типа ИЛИ-НЕ (*а*) и его эквивалентная схема (*б*)

Молекулярная ячейка типа ИЛИ-НЕ представляет собой набор кругов фталоцианина галлия, связанных фтором (круг *C*, круг *D*). Связи N–S обеспечивают заземление и связь с отрицательным потенциалом, а также с выходом (рис. 4.63). Потенциальные барьеры создаются за счет атомов фтора. Полимерная цепочка $(SN)_n$ служит входом. Проходящий по ней электрон нейтрализует заряд группы $C{=}N^+$. При этом изменяется форма потенциальной ямы и одновременно прекращается туннелирование электронов вдоль цепочек молекул. Вход сигнала *X*, *Y* осуществляется через круг *C*, выход $\overline{X \vee Y}$ через круг *D*.

Приведенные конструкции основаны на использовании молекулярных элементов, выполняющих функции управления за счет перестройки электронной структуры и, соответственно, регулирования тока в цепи. Эти базовые элементы могут стать составными частями биологических компьютерных систем. Размеры структур логических ячеек могут составлять менее одной сотой размера полупроводниковой логической ячейки. Ожидаемая

плотность размещения — 10^{18} см$^{-3}$. При всей привлекательности идеи молекулярных логических схем в них содержится врожденный порок схемотехники: это те же схемные решения, провода в виде молекулярных цепочек. Поэтому есть вероятность возникновения традиционных для схемотехнических решений недостатков, как, впрочем, и новых, специфика которых состоит в налаживании надежных контактов между отдельными соединениями.

В молекулярной системотехнике используются процессы переноса электронов по цепочкам различных циклических молекул, даже разделенных зазором до 1 нм. Электроны туннелируют по молекулам, переходя в соседние молекулы за время ~10^{-10}– 10^{-12} с. Как результат — быстрое резонансное и одновременно однонаправленное туннелирование за счет того, что уровень для лишнего электрона в каждой последующей молекуле на 0,1–0,2 эВ ниже, чем в предыдущей. Эффект быстрого резонансного туннелирования проявлялся в континуальных молекулярных средах, молекулы которых в цепочке подобраны так, что энергия электрона, поляризующего одну молекулу, равна энергии электронного уровня в другой, не поляризованной молекуле. Другими словами, цепочка молекул должна быть построена так, чтобы энергии уровней для лишнего электрона снижались на 0,1–0,2 эВ. Принципиально новым является использование в качестве динамической неоднородности одного электрона. Это позволяет достичь энергетического предела, минимизировать энергию на одну информационную операцию.

Помимо электронного механизма транспорта информационного сигнала в молекулярных системах имеет место солитонный механизм. *Солитон* представляет собой возбуждение среды, которое распространяется, например, в виде структурно устойчивой уединенной волны. Возможна форма солитона в виде частицеподобной волны, которая при взаимодействии с другой волной или с некоторыми другими возмущениями не разрушается, а двигается, сохраняя свою структуру неизменной. Солитоны могут использоваться для передачи данных без помех на большие расстояния. В молекулярных структурах передача информационного сигнала осуществляется с помощью топологических солитонов. В центре солитона существует движущаяся «межфазная» или «междолинная» граница между эквивалентными фазами А и В

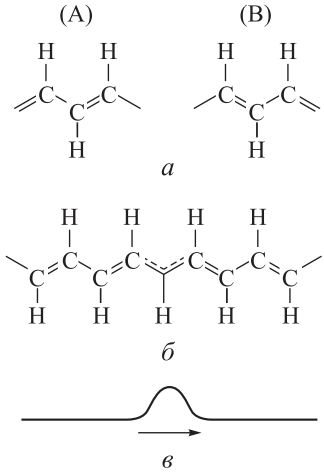


Рис. 4.64. Генерация и распространение солитона по цепочке полиацетилена (*а*, *б*); интепретация солитона в виде волны возмущения среды (*в*)

(рис. 4.64, *а*). Прохождение солитона через сопряженную систему приводит к переходу между фазами А и В и к обмену одинарных и двойных связей. Другими словами, топологические узлы валентной π-электронной системы могут быть интерпретированы как солитон. Дефект, который возникает на границе двух фаз, также интерпретируется как солитон.

Если на границе фаз находится неспаренный электрон, то такая ситуация представляется как нейтральный солитон. При добавлении или удалении электрона в полимерную цепь путем локального легирования образуются заряженные солитоны и нейтральные антисолитоны. Нейтральные солитоны и антисолитоны связывают один электрон и потому обладают нулевым зарядом и полуцелым спином. Заряженные солитоны связывают два электрона с противоположными спинами и несут заряд, а также обладают нулевым спином. Эффективная масса заряженного солитона составляет $6m_e$,скорость перемещения близка к скорости звука и составляет 10^6 см/с при комнатной температуре при длине делокализации $14a$, где a — параметр структуры. Солитоны могут свободно перемещаться вдоль цепи сопряжений подобно плотности π-электронов вследствие вырожденности основного состояния электропроводящих полимеров.

Солитон обладает свойствами квазичастицы, имеет определенную энергию, форму, момент импульса. На молекулярном уровне

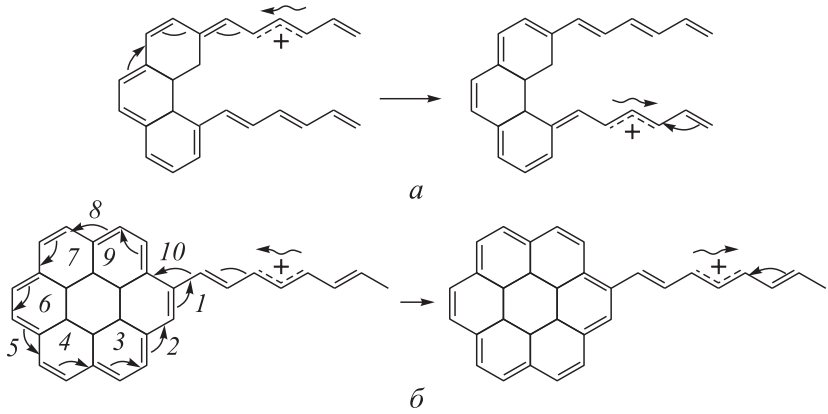


Рис. 4.65. Реверсирование солитонов в молекулах пентаина (*а*) и каротина (*б*)

также наблюдается реверсирование солитонов. Различают два режима обращения солитонов. Две *транс*-полиацетиленовые цепочки сопрягаются с трициклическим пентаином. Солитон проходит, отражаясь от пентаина словно от стенки (рис. 4.65, *а*). Другой вариант предусматривает использование гидрированного каротина в качестве реверсивной среды (рис. 4.65, *б*). В этом случае солитон обходит молекулу по часовой стрелке. Движение валентных π-электронов происходит по пронумерованному порядку. Движение электрона со стрелкой под номером 10 может произойти только после того, как завершится движение со стрелкой *1*. Таким бразом, солитон дважды проходит по одной цепочке.

Наряду с солитонами носителем информационного сигнала в полимерах может служить полярон. *Полярон* — это квазичастица, состоящая из электрона, находящегося в зоне проводимости ионного кристалла, и сопровождающего ее поля поляризации. Образование полярона можно объяснить, допустив, что образованию локального уровня, занимаемого электроном, сопутствует возникновение локальной деформации ионной решетки, т. е. поляризация. Электрон своим полем поляризует окружающую среду, причем поляризация, связанная со смещением ионов, создает потенциальную яму, в которую попадает сам электрон. При

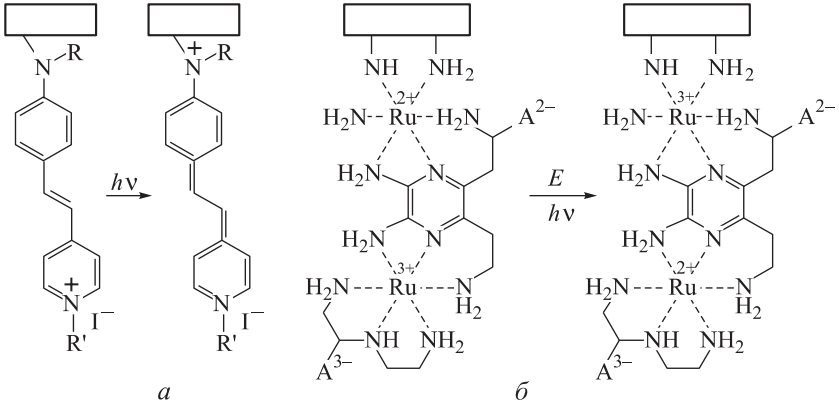


Рис. 4.66. Перестройка молекулярной структуры за счет механизмов фотопереноса (*а*) и электрического поля и светового излучения (*б*)

этом из-за поляризации поле электрона экранируется, и электростатическая энергия электрона понижается. За счет того, что электрон связан с окружающими его атомами, он становится как бы тяжелее, его масса увеличивается в 6 раз. Именно эту комбинацию электрона с окружающим его состоянием поляризации и назвали поляроном.

Поляроны могут перемещаться и являются носителями тока в ионных кристаллах. Их подвижность в кристалле по сравнению со многими другими дефектами достаточно высока. Это происходит потому, что сам электрон достаточно легко движется по кристаллу, при этом в том месте, из которого он удалился, решетка восстанавливается, а вблизи того места, куда он пришел, — деформируется. Впервые на возможность образования поляронов указал Л. Д. Ландау, а теорию поляронной проводимости развил С. И. Пекар.

Итак, полярон представляет собой электрон, окруженный облаком виртуальных фононов, который перемещается по кристаллу или полимеру. Квантово-химические расчеты позволяют оценить размеры полярона величиной до 10 элементарных ячеек или до 40 Å. Энергия связи относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны лежит в пределах 30 МэВ. Эффектив-

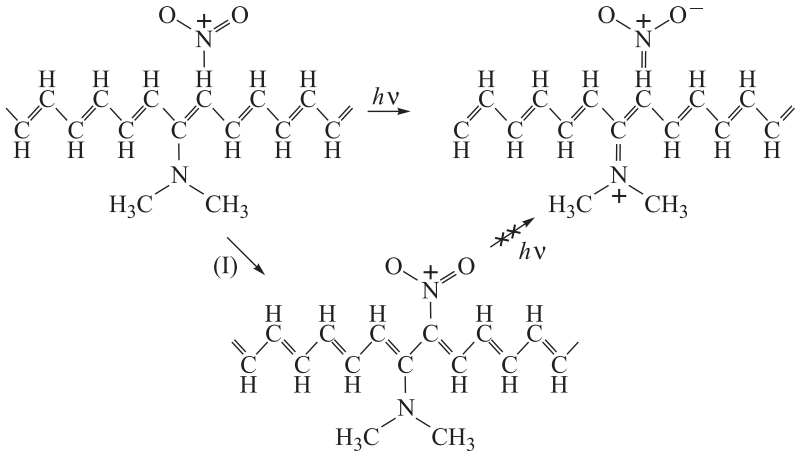


Рис. 4.67. Схема молекулярного детектора солитонов (I — прохождение солитона)

ная масса полярона оценивается несколькими массами электронов при спине 1/2. Время перемещения по молекулярной цепи определяется дефектом этой цепи.

Возможно формирование спаренных поляронов — биполяронов — с зарядом, равным заряду двух электронов, и с нулевым значением спина. Биполяроны образуются только из уже существующих поляронов.

В ряде молекулярных цепочек наблюдается внутримолекулярный фотоперенос зарядов, обусловленный действием светового излучения (рис. 4.66, *а*) или комбинации внешнего электрического поля и светового излучения (рис 4.66, *б*). В основе механизма солитонного переключения лежит перестройка электронной структуры молекулярной системы. Распространение солитона связано с заменой двойных связей на одинарные и наоборот. Этот эффект используется, в частности, в переключающих элементах, детекторах солитонов (рис. 4.67). В результате фотоактивации включается перенос электронов, при прохождении солитона по нижней цепочке фотоактивационный процесс становится невозможным.

Солитонные механизмы переключения могут обеспечить реализацию логических устройств с выполнением сложных логичес-

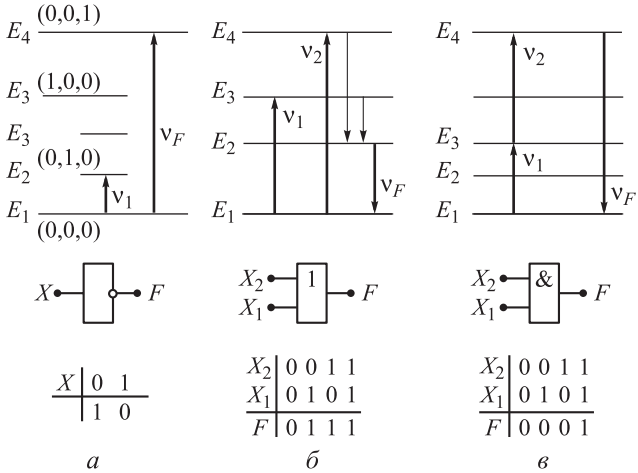


Рис. 4.68. Принципы построения логических элементов на молекулярных системах: жирные стрелки соответствуют излучательным переходам, тонкие стрелки — безызлучательным переходам

ких функций. Основой таких устройств являются элементы трех типов НЕ, ИЛИ-НЕ, И-НЕ. Для этих целей подходят атомные или молекулярные системы с дискретными уровнями энергии. Рассмотрим некоторые примеры таких систем, в которых соответствующие переходы разрешены (рис. 4.68).

Функцию НЕ можно реализовать на молекуле CO_2, находящейся в основном колебательном состоянии E_1 (0,0,0). Возбуждение молекулы в состояние E_2 (0,1,0) или в E_4 (0,0,1) — взаимоисключающиеся процессы в течение всего времени жизни молекулы в возбужденном состоянии. Этот процесс может быть интерпретирован как логическая операция НЕ. Соответствующее схемотехническое обозначение и таблица истинности приведены на рис 4.68, *а*.

В кристалле рубина можно возбудить ионы хрома. Это можно сделать при переходах $E_1 \to E_3$ или $E_1 \to E_4$ за счет поглощения соответственно квантов излучения ν_1 или ν_2. Вследствие малого времени жизни на возбужденных уровнях E_3 и E_4 атомы хрома безизлучательно переходят на метастабильный уровень E_2. С метастабильного уровня происходит излучательный переход на исходный уровень E_1, тем самым реализуется логическая опера-

ция ИЛИ. Ниже схемы энергетических переходов приведено условное обозначение элемента ИЛИ и таблица истинности (рис. 4.68, *б*).

В молекуле родамина, относящегося к ксантеновым красителям, возможен процесс двухступенчатого возбуждения основного синглетного электронного состояния с уровня E_1. Возбуждение молекулы родамина происходит по схеме $E_1 \to E_3$ и $E_3 \to E_4$ путем совместного действия двух ультракоротких импульсов. Переход $E_4 \to E_1$ может быть интерпретирован как реализация логической функции И.

Ясно, что молекулярные системы могут стать перспективными элементами устройств обработки и хранения информации. Прослеживается тенденция перехода от идеологии устройств на отдельных молекулах к устройствам на основе химических сред.

4.6.3. Молекулярная память

Одна из рациональных конструкций молекулярной памяти — прототип системы памяти, использующей в качестве ячеек памяти молекулы протеина. Особенно привлекателен для исследователей бактериородопсин. *Бактериородопсины* — семейство мембранных светочувствительных белков, в которых осуществляется перенос протона через плазматическую мембрану. Такой протонный насос управляется световым потоком. Установлено, что на каждый поглощенный фотон через мембрану переносятся два протона — фотоцикл, который представляет собой последовательность структурных изменений молекул при реакции со светом. При этом молекула выполняет функции логического элемента с запоминанием типа И или бистабильной ячейки типа триггера. Логические значения «0» и «1» соответствуют промежуточным состояниям молекулы и годами могут оставаться стабильными. Вместе с тем указанные два состояния имеют заметно отличающиеся спектры поглощения, что делает возможной их идентификацию. Бактериородопсин стал основой создания запоминающего устройства с использованием трехмерной матрицы. Матрица представляет собой прозрачную кювету размером $1 \times 1 \times 2$ дюйма, заполненную полиакридным гелем и протеином. Протеин, который находится в состоянии логического нуля (*bR*-состояние), фиксируется в пространстве при полимеризации геля.

Световой модулятор представляет собой жидкокристаллическую панель, на которой информация отображается в виде матрицы из светлых и темных пикселей. Информационный массив макета состоял из 4096 × 4096 бит. Для записи и считывания информации на базе прибора с зарядовой инжекцией формируется детектор (Charge Injection Device — CID) (рис. 4.69). На первом этапе активации массива зажигается зеленый «страничный» лазер, который переводит молекулы бактериородопсина в состояние логической единицы, или *Q*-состояние. На этапе записи информации с помощью записывающего лазера красного света, располагающегося под прямым углом по отношению к лазеру желтого света, освещается световой модулятор. С его помощью на пути луча создается транспорант, и поэтому облучению подвергаются только определенные точки страницы. В этих местах молекулы в *Q*-состоянии и будут представлять двоичную единицу. Оставшаяся часть страницы возвратится в первоначальное *bR*-состояние и будет представлять нули двоичной логики.

Информация считывается с помощью «страничного» лазера. В этом случае информация переводится в *Q*-состояние, что позволит в дальнейшем идентифицировать двоичные нули и единицы с помощью различия в спектрах поглощения. Через 2 мс после этого страница облучается красным лазером низкой интенсивности излучения. Низкая интенсивность необходима для того, чтобы предупредить переход молекул в *Q*-состояние. Молекулы, представляющие двоичный нуль, поглощают красный свет, а представляющие двоичную единицу не реагируют на него. Формируется рисунок из светлых и темных пятен на жидкокристаллической матрице.

На этапе стирания молекулы из *Q*-состояния возвращаются в исходное *bR*-состояние с помощью короткого импульса синего лазера или с помощью обыкновенной ультрафиолетовой лампы. Для обеспечения целостности данных при выборочном стирании страниц применяется кэширование нескольких смежных страниц. При операциях чтения-записи для защиты от ошибок используется код с общей проверкой на четность. Возможно более 5000 циклов запись-чтение. Каждая страница отслеживается счетчиком, и если происходит 1024 чтения, то страница регенерируется

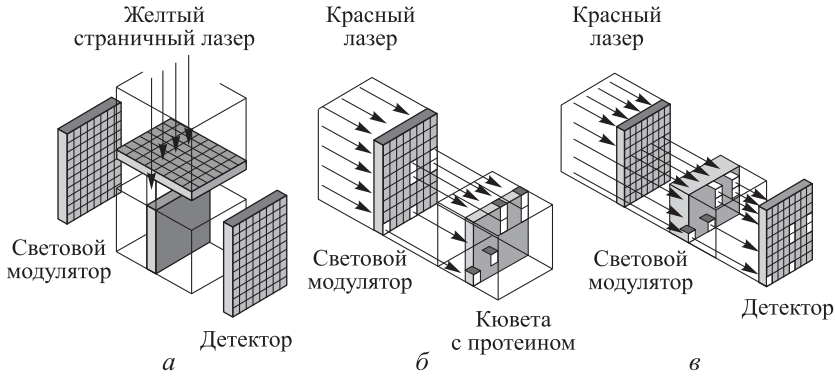


Рис. 4.69. Молекулярное запоминающее устройство на бактериородопсине: *а* — этап активизации устройства, *б* — этап записи; *в* — этап считывания информации

с помощью новой операции записи. Суммарное время выполнения операции чтения или записи составляет ~10 мс. Рассматриваемая система по быстродействию близка к полупроводниковой памяти. Объем памяти кюветы с протеином оценивается величиной порядка одного терабита данных. Информационная емкость ограничена проблемами линзовой системы и качеством протеина. К преимуществам перед полупроводниковой памятью следует отнести малую стоимость протеина, который производится в большом количестве благодаря достижениям генной инженерии. Молекулярная память может функционировать в более широком диапазоне температур, чем полупроводниковая память, она энергонезависима, не содержит движущихся частей, и архив такой памяти весьма информационно емок (~3 Гбит/см^2).

Другим подходом к созданию молекулярной памяти является *память на углеродных нанотрубках*, состоящих из миллионов атомов. Конструкция нанотрубки прочнее стали и обладает электрическими свойствами меди и кремния одновременно. Такой дуализм — идеальное сочетание в процессах формирования наноэлементов вычислительной техники. Геометрические комбинации нанотрубок показали идентичность их свойств диодам, транзисторам, ключевым элементам и другим элементам традиционной кремниевой технологии.

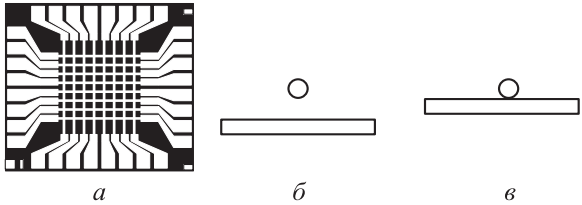


Рис. 4.70. Запоминающее устройство на матрице нанотрубок (*а*), исходное состояние (*б*) и после подачи электрического потенциала (*в*)

Простым и эффективным решением стало использование прямоугольной сетки нанотрубок одновременно в качестве матрицы ячеек памяти и устройств ввода-вывода. В некотором смысле это известная кроссбар-архитектура вычислительных устройств. Такая структура обеспечивает бистабильное электростатически переключаемое состояние в каждом пересечении сетки нанотрубок. Детальный анализ показал, что сила упругости, возникающая в момент, когда верхняя нанотрубка максимально удалена от нижней, и силы Ван-дер-Ваальса, возникающие при сближении трубок в точке их пересечения, определяют два ярко выраженных энергетических состояния ячейки памяти (рис. 4.70).

В первом состоянии переходное сопротивление между нанотрубками велико, во втором — мало. Обеспечивая электрически притягивающие и отталкивающие силы между нанотрубками в определенных координатах, можно вводить данные. Проблемой является заданная ориентация нанотрубок и их соединение. Эта задача решается химическим путем так, что на нанотрубках закрепляются химические «бирки», которые самоорганизуют нанотрубки в необходимые конструкции. Эта красивая, но пока не реализованная идея названа избирательной функциональностью. Бирки притягивают или отталкивают концы нанопроводников и нанополупроводников, создавая функциональные цепи. Реального решения этой проблемы пока нет. Однако для начала достаточно дополнить существующие предельные кремниевые технологии нанотехнологиями на основе нанотрубок.

Определенные перспективы открывает голографическая запись информации на ниобате лития. При этом плотность записи информации может достигать ~1 Тбит/см^3. Технология гологра-

фической записи информации была разработана более трех десятилетий тому назад, однако в полной мере еще не реализована, и поэтому ее детальное рассмотрение опустим.

Контрольные вопросы к разделу 4.6

1. Что такое молекулярная электроника?
2. Какова роль процессов туннелирования электронов в молекулярных системах?
3. Что такое солитон в молекулярных системах?
4. Как построены элементы логики в молекулярных системах?
5. Что представляет собой молекулярная память на бактериородапсине?

Литература к разделу 4.6

1. Molecular Electronic Devices / Ed. by *Carter Forrest* — N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc., 1982.
2. Molecular Electronic Devices II / Ed. by *Carter Forrest* — N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc., 1987.
3. *Рамбиди Н. Г.* Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. — М.: Физматлит, 2007.
4. *Пети М.* Молекулярная электроника. Пер. с англ. — Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008.
5. *Щука А. А.* Функциональная электроника: Учебник для вузов — М.: МИРЭА, 1998.
6. *Пул Ч.*, *Оунс Ф.* Нанотехнологии — М.: Техносфера, 2004.
7. http://www.nanotodae.com.
8. http://www.compitech.ru.
9. http://www.mavicanet.com.
10. http://edu.ioffe.ru.

4.7. Политроника

Политроника (произошло от сочетания слов polimer и electronics) представляет собой направление в наноэлектронике, основанное на использовании электропроводящих полимеров при создании электронных приборов и устройств. К настоящему времени полу-

чено множество полимерных материалов с весьма широким диапазоном электрических и других характеристик. Было предложено считать в полимерных системах аналогом уровней в зонной теории полупроводников энергетические состояния носителей, соответствующие уровням молекулярных орбиталей.

В полупроводниках при их легировании происходит изменение потенциала ионизации и электронного сродства и соответствующее смещение уровня Ферми. В полимерных материалах уровни молекулярных орбиталей можно задавать путем определенного изменения первичной структуры полимера. Это позволяет изменить ширину запрещенной зоны полимера, если пользоваться терминологией полупроводниковой электроники. Таким образом, возможно получение полимерных квазикристаллических материалов с высокой анизотропией электрических характеристик. Подвижность носителей в них составляет 5000–6000 см^2 /(В · с). Важно отметить, что в качестве носителей зарядов в полимерах выступают отнюдь не электроны и дырки, как в полупроводниках. Заряженными частицами в полимерах служат солитоны и поляроны, способные свободно перемещаться по полимеру. Они имеют несколько меньшую подвижность и у них отсутствует спин.

4.7.1. Органические транзисторы

Транзисторы этого класса формируются на основе органических полупроводников или других органических материалов. К органическим полупроводникам относятся органические красители (например, метиленовый голубой, фталоцианины), ароматические соединения (нафталин, антрацен, виолантрен и др.), полимеры с сопряженными связями, некоторые природные пигменты (хлорофилл, β-каротин и др.), молекулярные комплексы с переносом заряда, а также ион-радикальные соли. Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и пленок. Молекулярный характер структуры определяет особенности органических полупроводников:

— поглощение света вызывает возбуждение молекул, которое может мигрировать по кристаллу в виде экситонов;

— образование носителей тока под действием света связано с распадом экситонов на поверхности кристалла, дефектах его структуры, с автоионизацией возбужденных молекул;
— зоны проводимости узки (~0,1 эВ), а подвижность носителей тока мала (~1 см^2/(В · с));
— наряду с зонным механизмом электропроводности существует прыжковый механизм.

Межмолекулярное взаимодействие сильно анизотропно, что приводит к высокой анизотропии оптических и электрических свойств и позволяет рассматривать этот класс как квазиодномерные системы.

Большинство органических полупроводников имеет *p*-тип проводимости. Если к затвору не приложено напряжение, то в органическом полупроводнике отсутствуют носители зарядов. Прямая инжекция из электродов исток–сток является единственным способом создания тока в органическом полупроводнике, который будет относительно мал благодаря высокому сопротивлению органического полупроводника и большому расстоянию между указанными электродами. При приложении отрицательного напряжения на границе органического полупроводника и прилегающего к диэлектрику затвора индуцируются положительные заряды и формируется проводящий канал *p*-типа. При приложении к затвору положительного напряжения на границе диэлектрика индуцируются отрицательные заряды и образуется канал *n*-типа. Если уровень Ферми металлических электродов исток–сток близок к уровню в органическом полупроводнике, то отрицательные заряды могут быть инжектированы и экстрагированы электродами с помощью приложенного к ним напряжения. Такой органический полупроводник, способный проводить только носители отрицательных зарядов, называется полупроводником *n*-типа.

На рис. 4.71 приведены структуры полевых транзисторов, реализованных на органических полупроводниках. На кремниевую подложку (субстрат) помещается электрод затвора из высоколегированного кремния. На слой изолятора из диоксида кремния толщиной 20 нм осаждаются электроды исток–сток. В структуру методом отливки монтируется слой органического полупровод-

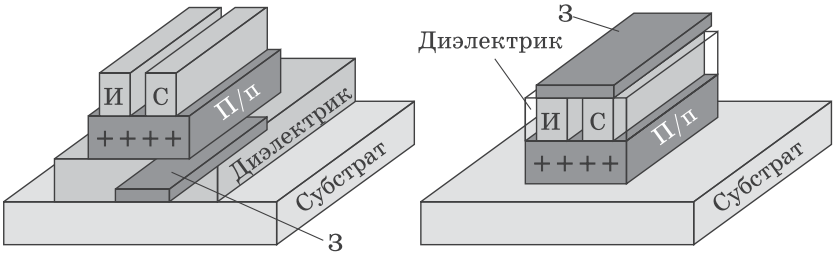


Рис. 4.71. Структура полевых транзисторов на органических полупроводниках: И — исток, С — сток; З — затвор; П/п — органический полупроводник

ника. Затвор может иметь нижнее расположение (рис 4.71, *слева*) или верхнее (4.71, *справа*).

В системе приборов и устройств политроники важное место занимают тонкопленочные транзисторы. С их помощью в рамках технологии органических материалов удается создать целостные системы политроники. На рис. 4.72 приведена конструкция тонкопленочного транзистора, реализованного на органическом полимере пентацене по топологии Corbino. Отличительная особенность этой топологии — возможность формирования электрода истока в виде замкнутого кольца вокруг активной области транзистора. В центре кольца располагается электрод стока. Такая конструкция позволяет эффективно управлять током от истока к стоку.

Тонкопленочный транзистор реализован на подложке из терефталата полиэтилена. Активная область транзистора формируется на основе полупроводникового полимера пентацена толщиной 25 мкм. Исток и сток образуются на основе пленки палладия толщиной 0,2–0,4 мкм. Затвор выполнен из никеля толщиной 0,1–0,3 мкм, ширина затвора — от 5 до 500 мкм. Подзатворный диэлектрик имеет толщину ~140 нм, что позволяет работать при пороговом напряжении 10 В. Транзистор обеспечивает отношение токов во включенном и выключенном состояниях $\sim 10^8$, а также малые токи утечки.

Весьма популярная флеш-память, реализованная на полупроводниковой основе, может быть заменена такой же энергонеза-

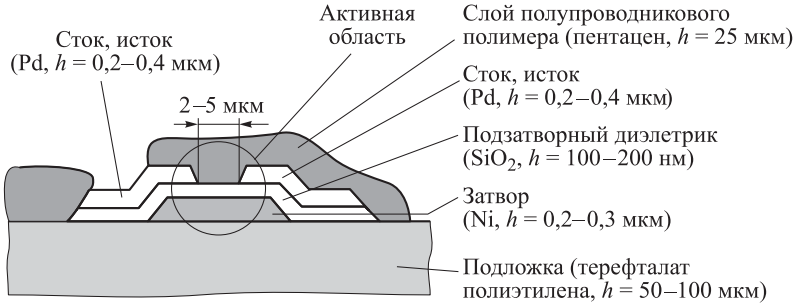


Рис. 4.72. Структура тонкопленочного транзистора

висимой памятью на основе гибких органических транзисторов с плавающим затвором. Плавающий затвор транзистора полностью внедрен в изолирующий материал. При небольшой толщине слоя изолятора приложение высокого значения электрического потенциала позволяет перенести к плавающему затвору электрический заряд как у обычной флешки. Изолированные плавающие затворы могут сохранять заряд в течение длительного времени, пока заряд не будет «стерт» приложением противоположного по знаку электрического потенциала. Локализация заряда в плавающем затворе влияет на электронные свойства транзистора.

Сложность в создании органических систем заключается в необходимости сформировать достаточно тонкий диэлектрический слой для переноса заряда к плавающему затвору. При этом необходимо проводить технологические процессы при относительно низкой температуре, чтобы не расплавить полимерный субстрат-подложку. Например, слой диэлектрика состоит из двух компонентов — самоорганизующийся монослой *н*-октадецилфосфористой кислоты толщиной 2 нм и слой оксида алюминия 4 нм, полученный окислением поверхности алюминия, который, собственно, представляет собой плавающий затвор. Таким образом, толщина слоя диэлектрика, изолирующего плавающий затвор, составляет 6 нм. Такая толщина слоя диэлектрика позволяет программировать и удалять память с помощью потенциала 6 В, что сравнимо с электронными устройствами, созданными на основе кремния.

4.7.2. Органические светоизлучающие диоды

Органические светоизлучающие диоды (Organic Light Emitting Diodes, OLED) — это светодиоды, в которых слой излучающего электролюминесцентного материала формирует пленка органического соединения. В основе их работы лежит явление генерации излучения молекулами полимера под воздействием электрического поля за счет рекомбинации. Органические светоизлучающие диоды обладают рядом достоинств: отсутствие подсветки, широкий угол обзора, малая потребляемая мощность. Эти светодиоды нашли применение в портативных устройствах — сотовых телефонах, видеокамерах, карманных компьютерах, ноутбуках, MP3 и DVD-плеерах. Кроме того, все большее внимание уделяется разработке телевизионных экранов на их основе и приборов, пригодных для создания осветительных устройств.

К основным элементам органического светодиода относятся:

- подложка (пластмассовая, стеклянная, фольга);
- анод (из прозрачного материала), который при прохождении тока инжектирует дырки;
- слои органических материалов, один из которых проводит дырки, инжектируемые анодом (в качестве материала этого слоя может применяться, например, полианилин), а второй проводит электроны, инжектируемые катодом (в этом слое и происходит излучательная рекомбинация носителей заряда);
- катод, инжектирующий при прохождении тока электроны в излучающий слой; катод может быть как прозрачным, так и непрозрачным.

Органические светодиоды могут иметь разные конструкции. Соответственно, различают несколько типов ОСИД (рис. 4.73).

1. Пассивно-матричные (Passive-Matrix OLED, PMOLED). Элементы изображения (пикселы) формируются в точках пересечения перпендикулярных друг другу анодных и катодных полос (рис. 4.74, *а*). Управление осуществляется внешней схемой. Яркость свечения каждого пиксела пропорциональна силе проходящего тока. PMOLED просты в изготовлении, но потребляют наибольшую по сравнению с другими типами OLED мощность. На базе PMOLED целесообразно выполнять устройства отображения малых размеров (2–3" или 5–7,5 см) для сотовых телефонов, карманных компьютеров и MP3-плееров;

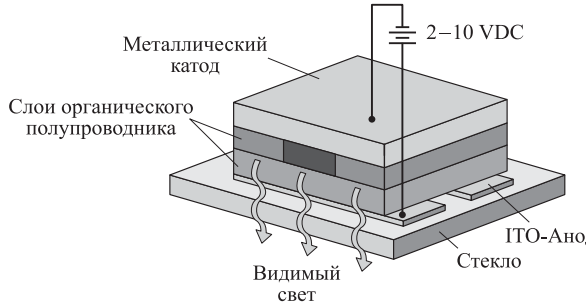


Рис. 4.73. Типовые структуры органических светодиодов

2. Активно-матричные (Active-Matrix OLED, AMOLED). Управление осуществляют тонкопленочные полевые транзисторы (ТПТ), формируемые в виде матрицы, располагаемой под анодной пленкой (рис. 4.74, *б*). Потребляемая мощность активно-матричных диодов меньше, чем пассивно-матричных, поэтому они пригодны для создания дисплеев больших размеров. К тому же, частота обновления данных у них больше, благодаря чему AMOLED пригодны для воспроизведения видеосигналов. Основные области применения — дисплеи портативных устройств, компьютерные мониторы, в будущем на их основе прогнозируют выпуск больших телевизионных экранов, электронных вывесок или рекламных щитов.

3. PHOLED (Phosphorescent OLED). Эта технология использует принцип электрофосфоресценции. Электрический ток подводится к органическим молекулам, которые испускают яркий свет. Если традиционные флуоресцентные OLED преобразовывают в свет ~25–30% электрической энергии, то PHOLED могут преобразовать до 100% электрической энергии в свет. PHOLED изучаются для потенциального использования в больших дисплеях типа телевизионных мониторов или экранов для освещения, например, при покрытии стены гигантскими дисплеями. Это позволило бы всем комнатам освещаться равномерно, вместо использования лампочек, которые распределяют свет неравномерно по комнате.

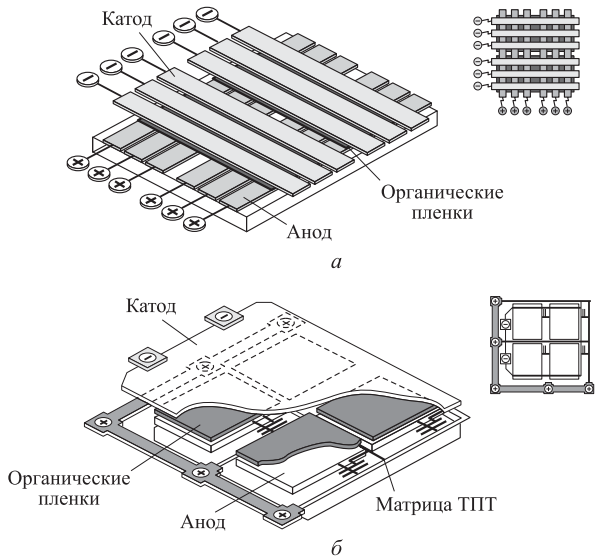


Рис. 4.74. Структуры матричного органического светодиода: *а* — пассивного, *б* — активного типов

4. TOLED (Transparent and Top-emitting OLED — прозрачные светоизлучающие устройства, TOLED). Технология, позволяющая создавать прозрачные дисплеи, а также достигать более высокий уровень контрастности. Направление излучения света может быть только вверх, только вниз или в оба направления (рис. 4.75). TOLED может существенно улучшить контраст, что облегчает чтение дисплея при ярком солнечном свете. Так как TOLED на 70% прозрачны при выключении, то их можно крепить прямо на лобовое стекло автомобиля, на витрины магазинов или для установки в шлеме виртуальной реальности. Также прозрачность TOLED позволяет использовать их с металлом, фольгой, кремниевым кристаллом и другими непрозрачными подложками для дисплеев с отображением вперед (могут использоваться в будущих динамических кредитных картах). Прозрачность экрана достигается при использовании прозрачных органических элементов и материалов для изготовления электродов. TOLED могут быть как пассивно-матричными, так и активно-матричными.

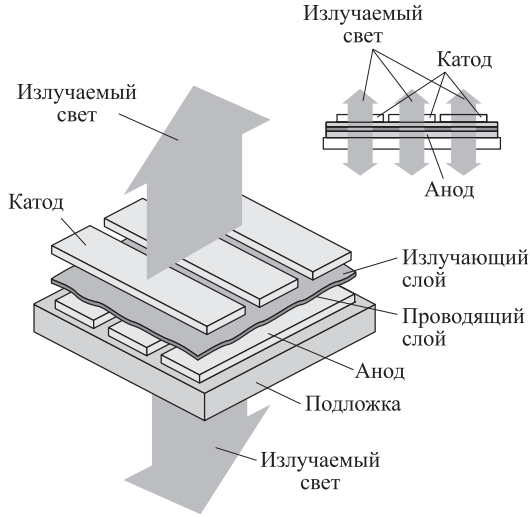


Рис. 4.75. Структура прозрачного органического светодиода

5. FOLED (Flexible OLED). Главная их особенность — гибкость. Используется пластик или гибкая металлическая пластина в качестве подложки с одной стороны, и OLED-ячейки в герметичной тонкой защитной пленке — с другой. Преимущества FOLED: ультратонкость дисплея, сверхнизкая масса, прочность, долговечность и гибкость, которая позволяет применять OLED-панели в самых неожиданных местах.
6. Staked OLED (SOLED). Технология экрана использует сложение подпикселов (красные, синие и зеленые элементы в каждом пикселе) вертикально. Обычно их располагают, как например, в ЖК-дисплее или электронно-лучевой трубке. В SOLED каждым элементом подпиксела можно управлять независимо. Цвет пиксела может быть отрегулирован при изменении тока, проходящего через три цветных элемента. Яркостью управляют, меняя силу тока. Преимущества SOLED: высокая плотность заполнения дисплея органическими ячейками, посредством чего достигается хорошее разрешение, а значит, высококачественное изображение.

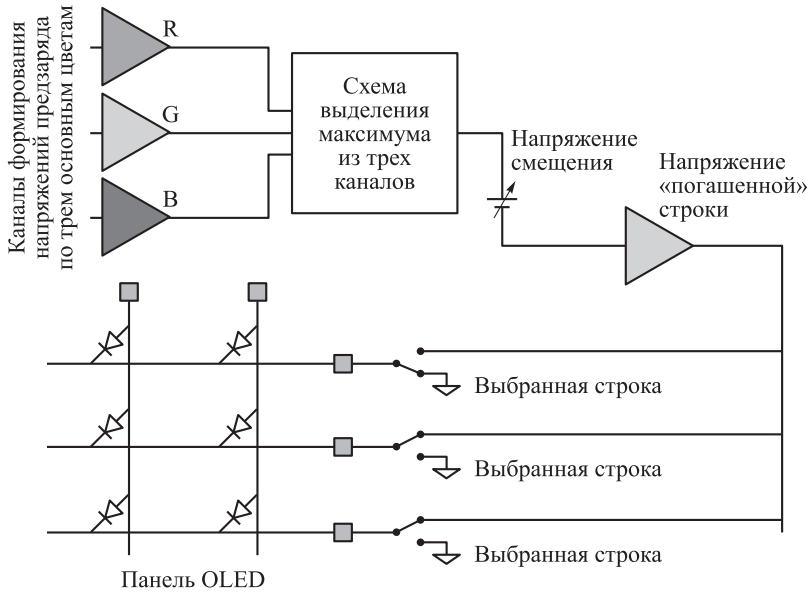


Рис. 4.76. Схема формирования напряжения предзаряда для трех цветных каналов OLED

Для сохранения точности передачи яркости разработаны схемы подстройки уровня напряжения заряда в зависимости от цвета и яркости пиксела. Адекватность управления зависит от точности передачи токовых сигналов, от баланса фаз предзаряда, заряда и разряда. На рис. 4.76 приведена схема формирования напряжения предзаряда для цветных каналов OLED.

Применение органических светодиодов и изделий на их основе постоянно расширяется. Вот один из примеров. Сотрудникам компании «Sony» удалось изготовить гибкие дисплеи на основе органических светодиодов. Основное достоинство устройств заключается в их гибкости — дисплеи можно буквально свернуть в трубочку радиусом 4 мм и они все равно сохраняют свою работоспособность. Процедуру сворачивания можно повторять до тысячи раз без ущерба для работоспособности дисплея. Экстрагибкие OLED-дисплеи имеют длину диагонали в 4,1 дюйма, поддерживаемое разрешение составляет 432 × 240 пикселей (разрешение

121 пиксел на дюйм), толщину всего 80 мкм. Очень гибкие дисплеи были созданы на новейших органических материалах при изготовлении управляющих органических тонкопленочных транзисторов и изолирующих слоев. Например, для формирования управляющей логики на основе органических транзисторов использовалось соединение 3,9-дифенил-пери-ксантеноксантин (Ph-PXX). Результаты исследований показали высокую стойкость соединения ко внешним воздействиям: ультрафиолетовому излучению, температуре, агрессивным веществам (в частности, кислороду), влажности. Во-вторых, Ph-PXX имеет отличные электронные характеристики: высокую подвижность носителей заряда, высокий уровень инжекции носителей, т. е. он является наилучшим органическим материалом для создания на его основе электронных устройств.

Отметим также применение мягкого органического материала для формирования изолирующего слоя. Органические светодиоды все активнее заявляют о своих правах на рынке портативных устройств и плоских телевизоров. Революционной новинкой они могут стать на рынке высокоэффективных источников белого света. Эффективность излучения света лучших моделей флуоресцентных ламп составляет 15%, а ламп накаливания всего 5%, для OLED этот показатель может достигать ~100%. Лампы накаливания используют до 30% вырабатываемой электроэнергии. Срок службы OLED-лампы равен 100 тыс. ч, тогда как лампочка накаливания перегорает через 1 тыс. ч работы. Поскольку органические светодиоды могут изготавливаться на подложках больших размеров, они становятся серьезным конкурентом флуоресцентных осветительных ламп. Ожидается, что к 2014 году продажи OLED белого света достигнут 1,4 млрд. долл., так как они найдут применение в осветительной аппаратуре, в светящихся бытовых приборах и стенах помещений, в системах освещения транспортных средств, вывесках и т. п.

4.7.3. Нанопроводники

Осуществление гальванической связи между отдельными приборами и устройствами политронных систем может быть осуществлено проводниками наноскопического размера. Если *транс-*

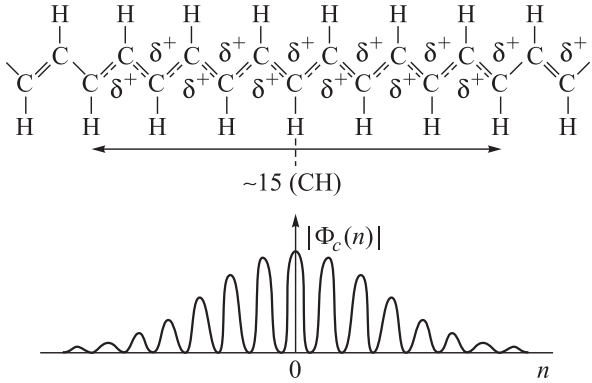


Рис. 4.77. Солитонная проводимость *транс*-полиацетиленового нанопроводника

полиацетилен обработать парами иода, то обеспечивается его металлическая проводимость (~103 Ом/м). В этом случае говорят о допировании проводника или придании ему свойства проводника. На рис. 4.77 представлен простой механизм проводимости полиацетилена на основе топологического солитона.

Солитон в *транс*-полиацетиленовом нанопроводнике — топологический дефект, который преобразует одну структуру в другую. Поглощение кванта света молекулой может привести к возникновению парных дефектов — солитона и антисолитона. При разрыве одной из двойных связей в *транс*-полиацетилене образуются расходящиеся в разные стороны солитон и антисолитон. Если солитон и антисолитон движутся навстречу друг другу, происходит их рекомбинация.

Комбинируя проводящие (допированные) и непроводящие (полупроводниковые или изоляторы — недопированные) участки полимеров, можно формировать электрические контуры с заданными свойствами. Существуют и другие более сложные способы создания нанопроводов. Удалось создать ДНК-нанопроволоку. С этой целью молекулу ДНК помещают в раствор, содержащий магнитные наночастицы из керамического оксида железа с характерным размером ~4 нм. Молекула ДНК имеет большой отрицательный потенциал, и поэтому наночастицы в процессе само-

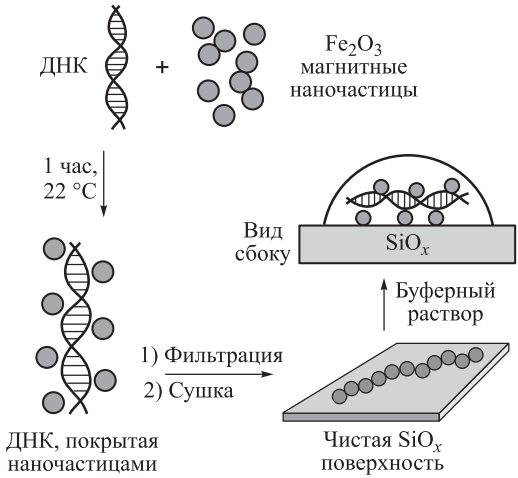


Рис. 4.78. Процесс металлизации молекулы ДНК и создания магнитной нанопроволоки

сборки присоединяются к поверхности ДНК и металлизируют ее (рис. 4.78). Длина проволоки составляла десятки микрометров при ширине 2 нм. Разработана также технология резки проволоки на участки нужной длины. Возможна металлизация молекулы ДНК медью, золотом либо платиной.

4.7.4. Вычислители на основе ДНК

Достаточно условно на этом этапе развития к компетенции политроники можно отнести природные полимеры — белковые структуры и двойные спирали ДНК. В живых клетках генетическая информация закодирована в молекуле ДНК. ДНК — это полимер, состоящий из субъединиц, нуклеотидов. Нуклеотид состоит из дезоксирибозы, фосфата и одного из четырех входящих в состав ДНК азотистых оснований: аденина (A), тимина (T), гуанина (G) и цитозина (C). Молекула ДНК образует двойную спираль, состоящую из двух цепей, притягивающихся посредством водородных связей. При этом основание A одной цепи может соединяться водородными связями только с основанием T другой цепи, а основание G — только с основанием C. Зная строение

одной из цепей ДНК, всегда можно восстановить строение второй. Благодаря этому фундаментальному свойству ДНК, получившему название комплементарности, генетическая информация может точно копироваться и передаваться от материнских клеток к дочерним.

Репликация молекулы ДНК происходит за счет работы специального фермента — ДНК-полимеразы. Этот фермент скользит вдоль ДНК и синтезирует на ее основе новую молекулу, в которой все основания заменены на соответствующие комплементарные. Фермент начинает работать только тогда, когда к ДНК прикрепляется коротенький кусочек-затравка (праймер). В клетках существует также родственная молекуле ДНК молекула матричной рибонуклеиновой кислоты (мРНК), выполняющая роль промежуточного чертежа, или матрицы. Новое продолжение мРНК синтезируется специальным ферментом, использующим в качестве образца одну из цепей ДНК. Именно на молекуле мРНК в клетке, как на матрице, с помощью специальных ферментов и вспомогательных факторов происходит синтез белков. Молекула мРНК химически устойчивее, чем ДНК, поэтому экспериментаторам с ней работать удобнее. Последовательность нуклеотидов в цепи ДНК/РНК определяет генетический код. Единицей генетического кода — кодоном — служит последовательность из трех нуклеотидов.

Решение некоторых задач возможно с помощью ДНК-компьютера, представляющего собой вычислительную систему на основе молекул ДНК. Молекулы ДНК и компьютеры, — казалось бы, совершенно не связанные между собой понятия. Однако природа заключила в спиралевидной молекуле ДНК генетическую информацию о будущих поколениях организма. В одном кубическом сантиметре ДНК может находиться больше информации, чем на триллионе CD. ДНК-компьютер способен работать с производительностью 10^{19} операций/с. Информационный потенциал ДНК-компьютеров составляет 10^{21} бит/г или 1 бит/нм^3. У современного компьютера этот показатель составляет 1 бит /10^{12} нм^3.

Были проведены очень тонкие эксперименты по использованию молекул ДНК для хранения и обработки информации, а также решения некоторых типовых задач.

Задача 1. Гамильтонов путь: коммивояжеру необходимо составить маршрут движения от старта до финиша, пройдя заданные города (*пункты*), *в каждом из которых можно побывать только один раз.*

По существу такая дорожная сеть является однонаправленным графом. Эта классическая задача была решена Л. Эдлменом из Университета Южной Калифорнии. Он идентифицировал каждый город специфической последовательностью из 20 нуклеотидов. Тогда путь между любыми двумя городами будет состоять из второй половины кодирующей последовательности для точки старта и первой половины кодирующей последовательности для точки финиша (молекула ДНК, как и вектор, имеет направление). Современная молекулярная аппаратура позволяет очень быстро синтезировать такие последовательности. В итоге последовательность ДНК с решением составит 140 нуклеотидов (7×20). Остается только синтезировать и выделить такую молекулу ДНК. Для этого в пробирку помещается ~100 трлн. молекул ДНК, содержащих все возможные 20-нуклеотидные последовательности, кодирующие города и пути между ними. Далее за счет взаимного притяжения нуклеотидов A–T и G–C отдельные цепочки ДНК сцепляются друг с другом случайным образом, а специальный фермент (лигаза) сшивает образующиеся короткие молекулы в более крупные образования. При этом синтезируются молекулы ДНК, воспроизводящие все возможные маршруты между городами; необходимо выделить лишь те из них, которые соответствуют искомому решению.

Л. Эдлмен решил эту задачу биохимическими методами, последовательно удалив сначала цепочки, которые не начинались с первого города (точки старта) и не заканчивались местом финиша, затем те, которые содержали более семи городов или не содержали хотя бы один. Стало понятно, что любая из оставшихся после такого отбора молекула ДНК представляет собой решение задачи. При масштабировании задачи возникают трудности. ДНК-компьютер Эдлмена искал оптимальный маршрут для семи узлов. Но чем больше городов надо объехать коммивояжеру, тем больше ДНК-материала требуется биологическому компьютеру. Было подсчитано, что если увеличить количество узлов до 200, то потребуется ДНК-цепочка, масса которой превысит массу Земли.

Задача 2. Необходимо доставить четыре сорта пиццы по четырем адресам.

Эту задачу на ДНК-компьютере решил Л. Смит из Университета штата Висконсин.

Задача 3. Пусть имеется логическое выражение, которое включает в себя ***n*** *логических переменных. Необходимо найти все комбинации значений переменных, делающих выражение истинным.*

Р. Липтон из Принстонского университета решил эту задачу. Задачу можно решить только перебором $2n$ комбинаций. Все эти комбинации были закодированы с помощью ДНК, а поиск решения осуществлялся по методике Эдлмена (см. задачу 1). Липтон предложил также способ взлома американского криптографического шифра, трактуемого как своеобразное логическое выражение.

Это — далеко не полный перечень задач, уже решенных с помощью компьютеров на ДНК. Появились и реальные конструкции таких компьютеров. Первую модель биокомпьютера в 1999 г. создал И. Шапиро из Вейцмановского института естественных наук (Израиль). Модель имитировала работу «молекулярной машины» в живой клетке, собирающей белковые молекулы по информации с ДНК, используя РНК в качестве посредника между ДНК и белком. Удалось реализовать модель в реальном биокомпьютере, который состоял из молекул ДНК, РНК и специальных ферментов. Молекулы фермента выполняли роль аппаратного, а молекулы ДНК — программного обеспечения. При этом в одной пробирке помещалось около триллиона элементарных вычислительных модулей. В результате скорость вычислений могла достигать миллиарда операций в секунду, а точность — 99,8%. Биокомпьютер Шапиро может применяться лишь для решения самых простых задач, выдавая всего два типа ответов: «истина» или «ложь». В проведенных экспериментах за один цикл все молекулы ДНК параллельно решали единственную задачу. Однако потенциально они могут «трудиться» одновременно над разными задачами.

Молекула ДНК может отдать всю свою энергию на управление процессом вычислений. На этой основе удалось разработать проект ДНК-компьютера, который энергетически самодостато-

чен, то есть не требует внешнего питания и обладает фантастической производительностью. Полученный на этой основе процессор настолько мал, что в объеме одной капли воды могло бы поместиться до 3 трлн ДНК-компьютеров, которые способны выполнять до 66 млрд операций в секунду. Это была первая программируемая автономная вычислительная машина, в которой блоки ввода, вывода, программное обеспечение и аппаратные средства ЭВМ были сделаны из молекул ДНК.

Весьма перспективным направлением является создание клеточных компьютеров, для чего можно использовать бактерии. Для этого необходимо включить в геном некую логическую схему, которая могла бы активизироваться в присутствии определенного вещества. Потенциал биокомпьютеров очень велик. По сравнению с обычными вычислительными устройствами они имеют ряд уникальных особенностей. Во-первых, они используют не бинарный, а тернарный код (так как информация в них кодируется тройками нуклеотидов). Во-вторых, поскольку вычисления производятся путем одновременного вступления в реакцию триллионов молекул ДНК, они могут выполнять до 10^{14} операций в секунду. В-третьих, вычислительные устройства на основе ДНК хранят данные с плотностью, в триллионы раз превышающей показатели оптических дисков. При этом ДНК-компьютеры имеют исключительно низкое энергопотребление.

Биокомпьютеры не рассчитаны на широкие массы пользователей. Они могут найти свое место в медицине и фармацевтике. В перспективе ДНК-наномашины смогут взаимодействовать с клетками человека, осуществлять наблюдение за потенциальными изменениями на биологическом уровне и синтезировать лекарства для профилактики, принимать решения о терапии и адресно доставлять лекарства на клеточном уровне.

В настоящее время возможность реального применения ДНК-вычислений является лишь перспективой. Можно утверждать, что в ближайшие десятилетия будут разработаны нанотехнологии, которые продемонстрируют реальные возможности ДНК-компьютеров. Тогда и станет ясно, насколько полезны или вредны ДНК-компьютеры для человечества.

4.7.5. Эластичная электроника

Приборы эластичной электроники способны скручиваться в требуемую конфигурацию вплоть до спиральной формы с очень плотным шагом намотки. В условиях линейной деформации эти приборы могут соперничать при растяжении с резиной и деформироваться на 140% без потери работоспособности. Процесс производства растягиваемой электроники состоит из двух этапов. На первом этапе формируются прямоугольные комплементарные МОП-массивы из логических элементов «НЕ». Эти массивы выполняются на ультратонкой пластиковой подложке печатным способом и связываются «лентами» монокристаллического кремния. На втором этапе полупроводниковые приборы размещают на предварительно деформированной (растянутой) по двум осям эластичной подложке. В качестве подложки используется полидиметилсилоксан. Сила сжатия деформирует соединительные проводники, приподнимая их вверх над подложкой и формирует таким образом арочные структуры (рис. 4.79). В качестве транзисторов использовались *p*- и *n*-канальные транзисторы. Гибкие проводники в форме арок формировали схему устройства.

Создание гибких, эластичных элементов электроники на основе неорганических материалов — одна из перспективнейших задач современной микро- и наноэлектроники. С их помощью станет возможным создавать интегрированные, биосов-

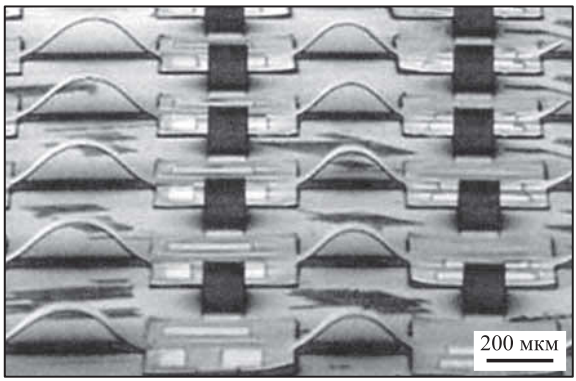


Рис. 4.79. Эластичная подложка с полевыми транзисторами

местимые электронные системы для медицинского использования. Такие системы не будут раздражать иммунную систему человека или животного и будут обладать механическими свойствами окружающих тканей, что позволить совершить революцию в медицине.

Контрольные вопросы к разделу 4.7

1. Что такое политроника? Как в полимерных материалах транспортируется информационный сигнал?
2. Расскажите о конструкции полимерного транзистора.
3. Какую структуру имеет органический светоизлучающий диод? Какими характеристиками он обладает?
4. Что представляет собой ДНК-компьютер?

Литература к разделу 4.7

1. *Самарин А. В.* Жидкокристаллические дисплеи. — М.: Солон-Р, 2002.
2. *Рамбиди Н. Г.* Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. — М.: Физматлит, 2007.
3. *Пул Ч.*, *Оунс Ф.* Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004.
4. http://www.kite.ru.
5. http://www.oled-display.ru.
6. http://www.hifinews.ru.
7. http://www.gizmag.com.
8. http://www.mobile-talk.ru.
9. http://www.mobil.ru.
10. http://www.nanometer.ru.
11. http://www.winzone.ru.
12. http://www.3dnews.ru.

4.8. Нанофотоника

4.8.1. Структуры с пониженной размерностью

Нанофотоника — направление развития наноэлектроники, в котором исследуются физические явления, возникающие при взаимодействии фотонов с объектами нанометровых размеров, а также разрабатываются функциональные устройства обработки и

хранения информации. В приборах и устройствах нанофотоники используется свет, локализованный в пространстве с размерами, много меньшими длины волны λ, или в объеме, меньшем λ^3. Если в классической оптике существует фундаментальное ограничение разрешающей способности оптического изображения, связанное с наличием рэлеевского критерия для минимального размера различимого объекта, то в нанофотонике найдены способы преодоления указанного критерия. При этом используются новые или модифицированные эффекты линейного и нелинейного, классического или квантового взаимодействий лазерного света с атомами, молекулами, кластерами и наноструктурами. Практическое развитие этой области основано на создании лазеров, которые позволяют получать субмикронные структуры (наноотверстия, нанощели, наноиглы и т. д.) для локализации света в очень малых размерах.

Создание фотонных кристаллов и фотонно-кристаллических или «дырчатых» волоконных световодов на их основе — одна из наиболее перспективных оптических технологий последних лет. В построении модели фотонных кристаллов особую роль сыграла зонная теория структуры твердых тел. Для носителей заряда (электронов), находящихся в периодическом потенциале кристаллической решетки, существуют определенные разрешенные и запрещенные энергетические зоны, обусловленные этим потенциалом. По аналогии с зонной структурой вещества была предложена оптическая зонная структура. Для фотонов с различными энергиями определили разрешенные и запрещенные состояния. По аналогии с твердым телом была предложена модель среды, в которой роль периодического потенциала решетки выполняют периодические изменения диэлектрической проницаемости или показателя преломления в волноводной среде. Понятия «фотонный кристалл» и «фотонная запрещенная зона» стали ключевыми терминами новейшего направления современной оптики.

С развитием технологии наноэлектроники, переходом на субмикронные приборы значительный интерес проявился к лазерам на структурах с пониженной размерностью. К таким структурам относятся прежде всего гетероструктуры с ограничением по одной из координат. В этом случае образуется область с двумерным электронным газам. Такие структуры получили название «кван-

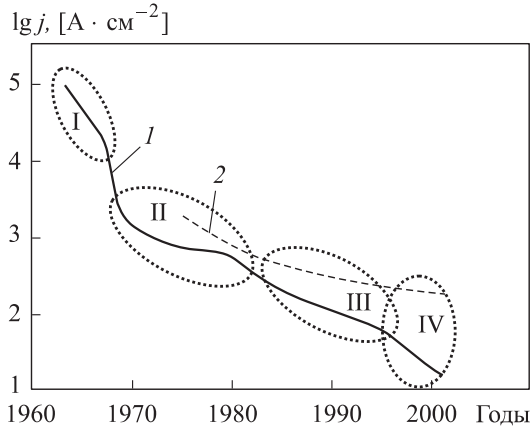


Рис. 4.80. Зависимость пороговой плотности тока для различных лазерных структур: *1* — GaAs- структуры, *2* — структуры на основе InP; 300 К; I — гомоструктуры, II — двойные гетероструктуры, III и IV — структуры с квантовыми ямами и квантовыми точками соответственно

товые ямы». Структуры с ограничением по двум координатам получили название «квантовые нити». Для структур с трехмерным ограничение принят термин «квантовые точки». В такого типа структурах наблюдается снижение пороговой плотности тока. На рис. 4.80 представлен сравнительный анализ снижения пороговой плотности тока для разных типов лазерных структур.

Различают два фактора, стимулирующих уменьшение пороговой плотности. Первый — объем активной среды. В лазерах первого поколения или гомоструктурах инжектированные носители могли свободно мигрировать в полупроводниковой среде, поэтому активный объем не имел строго очерченных границ и плотность порогового тока принимала достаточно большие значения. Значительное снижение порога генерации было достигнуто при использовании гетероструктур. В таких структурах фактическая область локализации носителей определяется профилями плотности вероятности соответствующих волновых функций. Эти функции зависят от толщины квантовой ямы, главного квантового числа, эффективной массы носителей и высоты барьера.

Второй фактор связан с квантоворазмерными эффектами. Такие эффекты влияют на характер движения носителей в объемах с размерами, сопоставимыми с длиной волны электрона или дырки. С другой стороны, эти объемы должны быть достаточными для выполнения законов зонной теории. При локализации носителей в квантовой яме возникают дискретные разрешенные энергетические уровни. Основное или нижнее состояние характеризуется кинетической энергией локализации, отделяющий основной уровень от дна потенциальной ямы. Энергия локализации E_0 в прямоугольной яме с бесконечными барьерами определяется значением $E_0 = [\pi \hbar / (m^* d)]^2$, где m^* — эффективная масса носителей, d — толщина квантовой ямы. Минимальную толщину ямы $d_{\min}$, при которой уже не обеспечивается локализация носителей, можно оценить из соотношения $E_0 \geq \Delta E$, где ΔE — глубина ямы. В арсенид-галливых структурах величина $d_{\min}$ составляет 4–5 нм. Энергия перехода между основными состояниями в квантовой яме оказывается больше энергии межзонного перехода в том же материале. Это позволяет изменять длину волны излучения за счет размеров квантовой ямы.

Возможность управлять плотностью состояний обеспечивает существенный ресурс дальнейшего улучшения лазерных характеристик. Дискретизация спектра сводится к модификации распределения плотности состояний по энергии. Для работы лазера необходимо и достаточно, чтобы были инвертированы рабочие уровни, именно такие уровни в зонах, которые фактически обеспечивают пороговое усиление и необходимую скорость вынужденных переходов при сверхпороговой накачке. В полупроводниковых гомоструктурах необходимо также заполнять некоторое число уровней в зонах, которые непосредственно не участвуют в генерации. Обычная или невынужденная рекомбинация с участием этих уровней входит в выражение для пороговых потерь. Эти уровни расположены по энергии ниже либо выше рабочих уровней. Более низкие уровни приходится заполнять, поскольку сами они не обеспечивают достаточного усиления; для его увеличения требуется мощная накачка. В объемном полупроводнике плотность состояний растет примерно пропорционально корню квадратному из кинетической энергии.

Совсем иная картина в низкоразмерных структурах. В квантовой яме плотность состояний возрастает скачком, и если она достаточна для получения эффекта генерации, то «неработающих» уровней нет. Населенность уровней энергии, находящихся выше рабочих уровней, связана с температурным размытием квазиравновесной функции заполнения. Число носителей на этих уровнях соответствует интегралу от произведения плотности состояния на функцию заполнения но указанному интервалу энергии. Функция заполнения определяется положением уровня Ферми и температурой. Плотность состояний квантовых нитей и точек убывает с энергией, превышающей квантовый уровень. Благодаря этому можно оптимизировать энергетический спектр и уменьшить вклад нерабочих состояний, лежащих выше рабочего уровня. В таких лазерных средах можно существенно ослабить температурную зависимость усиления и порога генерации. Использование квантовых эффектов в наноструктурах для снижения пороговой плотности тока полупроводникового лазера заключается в оптимизации профиля плотности состояний. Другими словами, речь идет о продуманной зонной инженерии или о создании структуры с наперед заданной зонной структурой.

4.8.2. Устройства на фотонных кристаллах

Фотонный кристалл представляет собой сверхрешетку, в которой искусственно создано поле с периодом, на порядки превышающим период основной решетки. Такое поле получают периодическим изменением коэффициента преломления среды в одном, двух или трех измерениях (1D-, 2D-, 3D-фотонные структуры соответственно). Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла, узлы которого находятся друг от друга на расстоянии, много меньшем длины волны света. Поэтому такие решетки и получили особое название — фотонные кристаллы.

Фотонные кристаллы классифицируются по различным признакам. По характеру изменения коэффициента преломления можно выделить три основных класса (рис. 4.81 и 4.82).

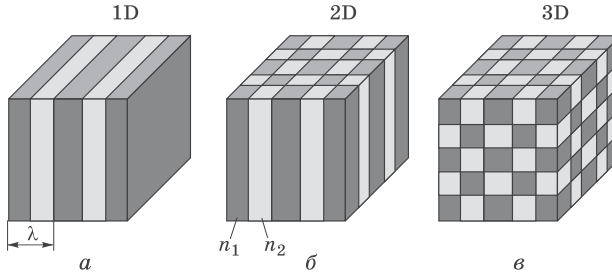
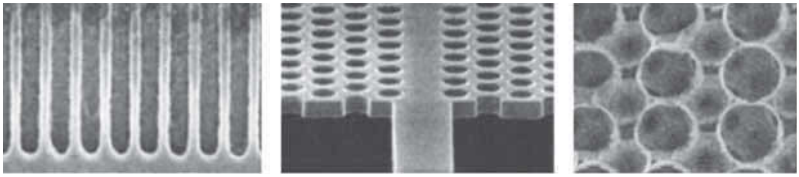


Рис. 4.81. Схема формирования фотонных кристаллов

1. Одномерные, или 1D-структуры, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в одном пространственном направлении (рис. 4.81, *а*). Символом λ обозначен период изменения коэффициента преломления, n_1 и n_2 — показатели преломления материалов. Такие фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев различных материалов с разными коэффициентами преломления и могут проявлять свои свойства в одном пространственном направлении, перпендикулярном слоям (количество материалов может быть больше двух).

2. Двухмерные, или 2D-структуры, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в двух пространственных направлениях (рис. 4.81, *б*). Кристалл создан прямоугольными областями с коэффициентом преломления n_1, которые находятся в среде с коэффициентом преломления n_2. Фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях. Форма областей с коэффициентом преломления может быть любой. Кристаллическая решетка, в которой упорядочены эти области, также может быть другой, а не только кубической, как на приведенном рисунке.

3. Трехмерные, или 3D-фотонные структуры, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в трех пространственных направлениях, в которых и проявляются свойства фотонных кристаллов (рис. 4.81, *в*).



а *б* *в*

Рис. 4.82. Фотонные кристаллы: *а* — одномерный; *б* — двумерный; *в* — трехмерный

По другому признаку классификации фотонные кристаллы в зависимости от ширины запрещенных и разрешенных зон можно разделить на проводники, диэлектрики и полупроводники. Проводящие кристаллы способны проводить свет с малыми потерями, а сверхпроводниковые обладают свойствами для распространения фотонов практически на неограниченные расстояния. Диэлектрические кристаллы эквивалентны зеркалам, полупроводниковые фотонные кристаллы могут выборочно отражать фотоны определенной длины волны. Фотонная запрещенная зона трехмерного фотонного кристалла — некоторая аналогия электронной запрещенной зоны в кристалле кремния и способна управлять потоком света. В основе физического механизма образования фотонных запрещенных зон лежит явление распространения волны в среде с периодическим полем. Квантовые свойства фотонных кристаллов четко проявляются тогда, когда фотонная запрещенная зона существенно перекрывает электронную запрещенную зону.

Различают резонансные и нерезонансные фотонные кристаллы. Резонансные фотонные кристаллы отличаются от нерезонансных тем, что в них используются материалы, диэлектрическая проницаемость которых (или коэффициент преломления) как функция частоты имеет полюс на некоторой резонансной частоте.

При производстве фотонных кристаллов для видимого диапазона длин волн необходимо, чтобы его постоянная решетки должна быть сравнима с длиной волны света, другими словами, лежать в субмикронной области. В настоящее время существует несколько технологий производства фотонных кристаллов. Одна основана на литографии, широко используемой в микроэлектро-

нике для производства полупроводниковых интегральных схем. Эта микроэлектронная технология позволяет получать заданные структуры. С ее помощью удается создавать металлические, например, вольфрамовые фотонные кристаллы с очень широкой запрещенной зоной в диапазоне от 8 до 20 мкм. Период такого 3D-фотонного кристалла ~4 мкм, толщина элементов ~1 мкм. Чтобы создать фотонный кристалл с запрещенной зоной, непосредственно примыкающей к видимому диапазону, необходимо переходить в нанометровую область.

Однако не все ограничивается только варьированием размерности структурных элементов. Фотонные кристаллы можно также создавать за счет оптической нелинейности, перехода металл–неметалл, жидкокристаллического состояния, ферроэлектрического двойного лучепреломления, набухания и сжатия полимерных гелей. Во всех этих процессах изменяется показатель преломления.

Весьма перспективна технология, основанная на спонтанной кристаллизации коллоидного раствора мелких частиц. Такая технология получила название самосборки и обеспечивает быстрый и сравнительно простой метод изготовления фотонных кристаллов. Технология самосборки применяется для создания диэлектрических фотонных кристаллов. Например, на первом этапе из коллоидного раствора методом самосборки из полимерных или кварцевых (SiO_2) микросфер выращивается трехмерная периодическая структура, которая используется далее как матрица для изготовления периодической оптической среды с заданными параметрами. На следующих стадиях пусто́ты матрицы заполняются материалом с высоким коэффициентом преломления, после чего микросферы удаляются путем химического травления. Такие искусственные фотонные кристаллы аналогичны по своим свойствам кристаллам естественного минерала — опала, который также состоит из плотно упакованных кварцевых сферических частиц, хотя и не обладает регулярной периодической структурой. Опалы издавна известны восхитительной игрой цветов, которая возникает так же, как и в фотонном кристалле, благодаря дифракции света на структуре кварцевых сфер.

Использование фотонных полупроводников целесообразно для организации управления световыми потоками. Это можно

делать, например, влияя на положение и ширину запрещенной зоны. Поэтому фотонные кристаллы представляют огромный интерес для построения лазеров нового типа, оптических компьютеров, хранения и передачи информации. Фотонные кристаллы предполагается использовать для создания оптических интегральных схем так же, как обычные полупроводники, металлы и диэлектрики используются для создания электронных интегральных схем.

Фотонно-кристаллическое волокно (ФКВ) представляет собой оптическое волокно, оболочка которого имеет структуру двумерного фотонного кристалла. Благодаря такой структуре оболочки открываются новые возможности управления в широком диапазоне дисперсионными свойствами волокон и степенью локализации электромагнитного излучения в направляемых волноводных модах. В большинстве случаев для создания ФКВ используют стекло или кварц с отверстиями, заполненными воздухом. Часть отверстий может быть заполнена другими газами или жидкостями, в том числе жидкими кристаллами. Иногда используются ФКВ, образованные двумя различными видами стекла, показатели преломления которых сильно отличаются друг от друга.

По физическому механизму удержания света в сердцевине оптические волокна можно разделить на два класса. Первый класс образуют ФКВ со сплошной световедущей жилой. Такие волокна представляют собой сердцевину из кварцевого стекла в оболочке из фотонного кристалла. Конструкция этого типа имеет более низкий средний коэффициент преломления по отношению к жиле. Волноводные свойства таких световодов обеспечиваются одновременно двумя эффектами: полного внутреннего отражения (как в обычных световодах) и зонными свойствами фотонного кристалла.

В обычных волоконных световодах удержание света в сердцевине происходит благодаря полному внутреннему отражению от оболочки с изменяющимся показателем преломления. Количество направляемых мод в сплошной световедущей жиле такого волокна определяется только величиной отношения диаметра d воздушных каналов к расстоянию между их осями A. При этом для случая $d/A \approx 0{,}2$ такие дырчатые световоды одномодовы во всем спектральном диапазоне прозрачности кварца. В таких волокнах

в широком спектральном диапазоне распространяются только моды низшего (нулевого) порядка, а все высшие моды затухают в оболочке. Этот эффект был назван модифицированным эффектом полного внутреннего отражения: зонная структура фотонного кристалла проявляется только косвенным образом, а волноведущие свойства его для мод нулевого порядка определяются эффектом полного внутреннего отражения.

Наличие полостей в оболочке позволяет более чем на порядок увеличить разность показателей преломления световедущей жилы и оболочки по сравнению со стандартным волокном. Этим в основном и определяются принципиально новые свойства ФКВ, отличающие их от обычных волоконных световодов. Помимо отмеченной выше возможности создания одномодовых ФКВ для очень широкого спектрального диапазона, необычны их дисперсионные свойства, которые зависят от размеров воздушных каналов и их взаимного расположения. Эти волокна могут иметь аномальную дисперсию в значительно более коротковолновой области спектра вплоть до длин волн $\lambda \approx 0{,}8$ мкм. При этом абсолютная величина дисперсии в таких волокнах может на порядок превышать значения дисперсии в стандартных одномодовых волокнах и достигать 10^3 пс (нм · км), а зависимость дисперсии от длины волны в широком спектральном диапазоне может быть очень слабой. Большой размер световедущей жилы позволяет снизить влияние нелинейных эффектов на форму распространяющихся по волокну импульсов света и, наоборот, при малых размерах моды роль нелинейных эффектов заметно увеличивается по сравнению со стандартными световодами.

Волокна с полой сердцевиной показали возможность передачи большой мощности и применимость для генерации лазерных импульсов длительностью в несколько периодов световых колебаний. Однако эти волокна имеют малые потери только в многомодовом режиме. Использование фотонно-кристаллических волноводов с полой сердцевиной (ФКВПС) позволяет совместить малые потери и малое число мод. Эти волокна направляют свет за счет высокого отражения от периодической двумерной оболочки, когда частота и направление распространения волны соответствуют фотонной запрещенной зоне. ФКВПС были использованы для наблюдения индуцированного Раман-эффекта, четырех-

волнового смешения и фазовой самомодуляции импульсов, наблюдения мегаваттных оптических солитонов. Обычно полая сердцевина формируется удалением семи центральных капилляров, и типичный диаметр сердцевины таких волокон составляет от 6 до 20 мкм. Важным для применений является задача создания ФКВПС с большим диаметром сердцевины. Это позволит, в частности, увеличить предельно допустимую мощность, передаваемую по ним.

Второй класс образуют волокна с фотонной запрещенной зоной в заданном диапазоне длин волн оптического излучения. В этом случае свет может распространяться по сердцевине волокна с показателем преломления, меньшим, чем средний показатель преломления оболочки. Таким образом, возможно распространение света даже в полой сердцевине, что позволяет на несколько порядков увеличить мощность вводимого в них излучения и уменьшить потери и нелинейные эффекты. Также появляется возможность сдвигать длину волны нулевой дисперсии в видимую область спектра, обеспечивая условия для солитонных режимов распространения видимого света. В обычных волоконных световодах это практически недостижимо.

4.8.3. Фотонные транзисторы

Одним из ключевых элементов фотоники может стать оптический транзистор. Фотонику также можно охарактеризовать как область физики и технологии, связанную с излучением, детектированием, поведением фотонов. Фотоника покрывает широкий спектр оптических, электрооптических и оптоэлектронных устройств и их разнообразных применений. Большинство электронных устройств в скором времени могут стать фотонными. Другими словами, вместо электронов носителями информации станут фотоны. Это позволит снизить уровень потребляемой энергии в процессе обработки и хранения информации. С помощью фотонных чипов можно будет оперировать большими объемами информации.

Однако возникает необходимость сопряжения электронных устройств с фотонными. Фотонные устройства нужно правильно «монтировать» в приборы и устройства современной микроэлектроники. И для этого необходимо сконструировать устройство,

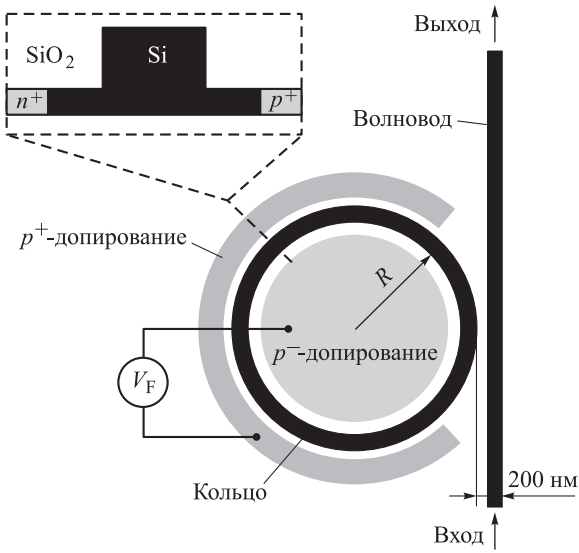


Рис. 4.83. Схема фотонного ключа

которое обеспечивало бы взаимодействие между фотонными и электронными чипами. Такое устройство можно назвать «фотонным транзистором» или «фотонным ключом» (рис. 4.83). Его функция — пропускать световые волны при наличии соответствующего сигнала и не пропускать, если сигнала нет. Такие устройства были известны и раньше и назывались они *трасфазорами*.

Нанофотонный модулятор формируется на основе кольцевого резонатора радиусом $R = 6$ мкм. На расстоянии 0,2 мкм располагается прямой световой волновод. Световой поток, проходящий через прямой отрезок волновода, множество раз огибает кольцевой резонатор. Явление это широко известно и используется в фотонных устройствах. Длина волны светового пучка на выходе из резонатора прямо пропорциональна диаметру кольца. Для 12-микрометрового резонатора длина волны светового излучения (1576 нм) лежит в инфракрасном диапазоне. Электронная компонента фотонного ключа формируется на кремниевой структуре, в основу которой положены две допированные области, соответ-

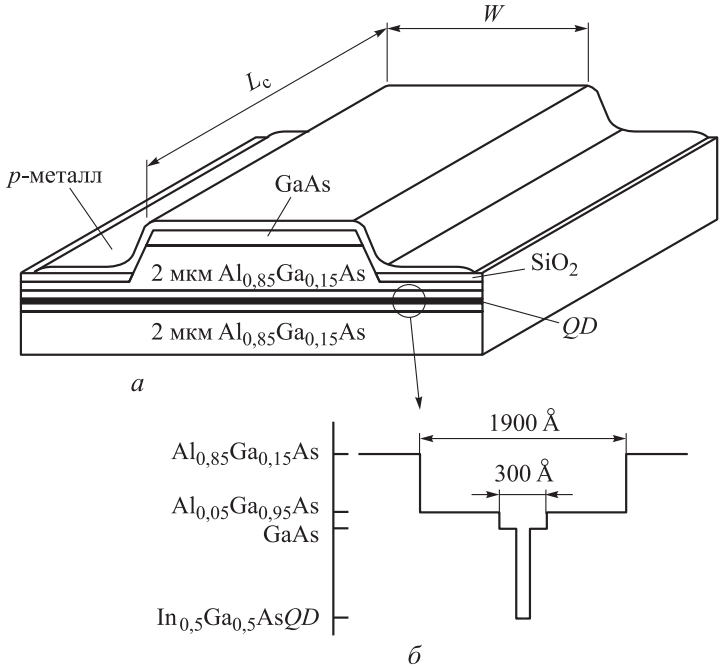


Рис. 4.84. Конструкция лазера на квантовых точках: *а* — диодная арсенидгаллиевая структура; *б* — волновод состоящий из 12 монослоев квантовых точек (слой *QD*)

ственно p^+- и n^+-типов. Конструктивно волновод располагается между p^+- и n^+-областями диодной кремниевой структуры. При подаче на такой диод напряжения V_F (~0,3 В) электроны и дырки проникают в волноводную область фотонного ключа и меняют оптический коэффициент преломления. При этом изменяется резонансная частота волновода, и напряжение «запирает» свет, проходящий через прямой отрезок волновода.

Указанный эффект был известен и раньше для больших отрезков волновода. Исследователи из Корнелльского университета (США) заставили бежать свет по кругу в резонансном кольце, тем самым удлинив его путь, и выполнить фотонный чип нанометровых размеров. Такой электронно-фотонный транзистор способен обработать 1,5 гигабита в секунду информации.

4.8.4. Лазерные наноструктуры

Для работы лазера, как показано выше, необходимо наличие активной среды, содержащей атомы с дискретными уровнями энергии. Между этими уровнями должны иметь место квантовые переходы. Должен быть известен механизм накачки активной среды с целью создания инверсной населенности, при которой на более высокоэнергетичном уровне будет накапливаться большее количество возбужденных атомов, чем на нижнем уровне. В лазерных наноструктурах в качестве активной среды обычно используется квантовые точки или квантовые штрихи (небольшие квантовые нити). Квантовые точки имеют дискретный энергетический спектр. При дискретном спектре не возникает теплового уширения полосы излучения, а коэффициент усиления имеет тенденцию к стабилизации. Излучательное время жизни возбужденного нуль-мерного состояния не зависит от температуры, что позволяет улучшить температурную стабильность таких лазеров. Заметим, что для лазеров на квантовых структурах имеет место низковольтная электрическая накачка.

Рассмотрим некоторые типовые конструкции лазеров на структурах с пониженной размерностью. На рис. 4.84 представлена диодная конструкция лазера на квантовых точках. На подложке из *n*-типа GaAs выращивается гетероструктура, между слоями $Al_{0,85}Ga_{0,15}As$ которой содержится 12 монослоев $In_{0,5}Ga_{0,5}As$ квантовых точек. Верхний металлический слой контактирует с арсенидом галлия. Волновой канал $Al_{0,05}Ga_{0,95}As$ имеет толщину 190 нм и служит проводником излучения к выходным окнам на границах структуры. Длина L_c и ширина канала W могут меняться в пределах 1–5 мм и 5–60 мкм соответственно. Торцы лазера покрыты высокоотражающими слоями $ZnSe/MgF_2$, формирующими своеобразный резонатор Фабри–Перо. Лазер работает в ИК-области спектра на длине волны 1,32 мкм.

Другой тип перспективной конструкции лазера с вертикальным резонатором представлен на рис. 4.85. Квантовое усиление в активной области достигается за счет процессов инжекции и рекомбинации электронов и дырок. Активная область состоит из нескольких квантовых ям или нескольких слоев квантовых точек.

Предложена конструкция каскадного лазера, в котором используются оптические переходы между минизонами сверхреше-

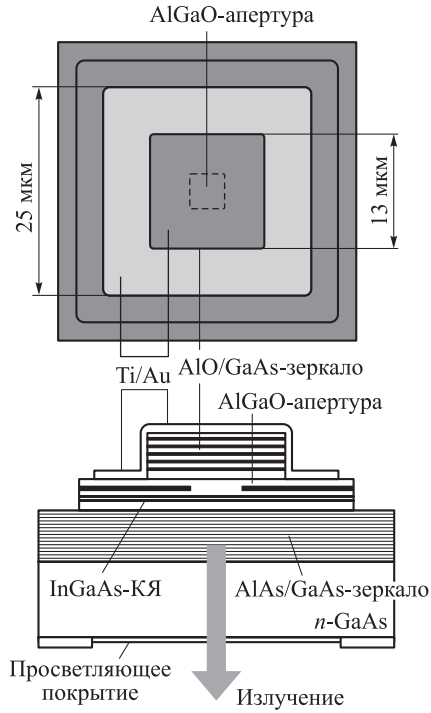


Рис. 4.85. Схема лазера с вертикальным резонатором

ток. В сверхрешетках с постепенно меняющимся периодом при приложении внешнего постоянного электрического поля уровни энергии в отдельных квантовых ямах сливаются в миниполосы, происходит генерация в непрерывном режиме. На рис. 4.86 приведена схема, реализованная на сверхрешетках. Лазер излучает в инфракрасном диапазоне длин волн (7,6 мкм) и при комнатной температуре достигает пиковой мощности 0,5 Вт. Пороговая плотность тока составляет 5 кА/см^2.

Разработан лазер нового поколения, использующий в качестве активной среды фотонные кристаллы. Такой лазер обладает уникальными свойствами. Например, он может излучать в любом, заранее выбранном, направлении, что позволяет встраивать его в обычную полупроводниковую микросхему. Фотонный кристалл, являющийся активной средой этого лазера, представляет собой полупрозрачный диэлектрик с определенной периодической структурой и уникальными оптическими свойствами. Такой фо-

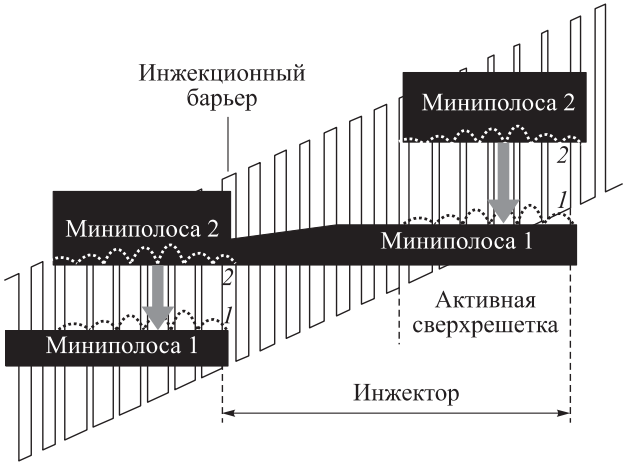


Рис. 4.86. Схема лазера на сверхрешетках

тонный кристалл обеспечивает почти полное управление движением проходящего через него света из-за наличия в кристалле диэлектрика равномерно распределенных мельчайших отверстий. Их диаметр подобран таким образом, что одни отверстия пропускают световые волны лишь определенной длины, а остальные — частично отражают или поглощают эти волны. При определенном физическом воздействии на кристалл, например, звуковыми волнами, длина световой волны, пропускаемой кристаллом, и направление ее движения могут значительно меняться.

Многокаскадный полупроводниковый лазер представляет собой этакий «сэндвич», состоящий из нескольких (более двух) тончайших, в несколько нанометров толщиной, чередующихся слоев полупроводника с несколько отличающейся проводимостью. Если приложить к разным концам такого сэндвича электрическое напряжение, то электроны потекут сквозь эти слои весьма специфичным образом: накопив достаточно энергии, они синхронно «перепрыгивают» сквозь слой и падают в квантовую яму, излучая затраченную на переход энергию в виде фотонов. Характерная особенность такого лазера заключается в том, что он излучает непрерывно и равномерно, строго параллельно плоскости, в которой лежат слои полупроводников.

Лазерный излучатель имеет размер всего 50 мкм, что вдвое тоньше диаметра человеческого волоса. При помощи встроенных фотонных кристаллов удалось направить поток излучения от боков к поверхности пленки и заставить лазер излучать в вертикальном направлении. Таким образом, для использования нового лазера не нужны дополнительные устройства фокусировки, что позволит расширить область применения полупроводниковых лазеров. Велика вероятность того, что в будущем микросхемы, содержащие огромные массивы подобных лазерных излучателей, будут широко применяться в оптических телекоммуникациях, а также в качестве чувствительных сенсоров для различных датчиков.

4.8.5. Волоконные лазеры

Волоконный лазер представляет собой оптический квантовый генератор с активным волокном в качестве рабочей среды, внутри которого полностью или частично генерируется излучение, а накачка осуществляется излучением чаще всего диода. Активное одномодовое волокно световода имеет диаметр сердцевины в пределах от 10 до 30 мкм. Имеются участки волокна, в которых чередуются области с разным показателем преломления, играющие роль полупрозрачных зеркал лазера (рис. 4.87). Волоконные лазеры могут быть созданы на основе активного оптического волокна — кварцевого волокна, легированного редкоземельными элементами (иттербием, эрбием, неодимом, тулием, гольмием и другими). Возможно применение пассивного волокна с использованием эффекта вынужденного рамановского рассеяния. В этом

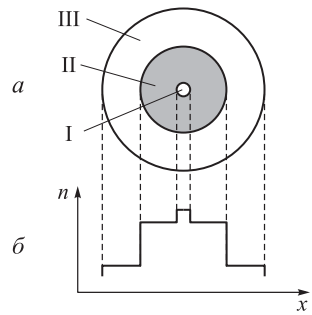


Рис. 4.87. Поперечное сечение волоконного лазера (*а*) и профиль показателя преломления *n* по сечению волокна (*б*); I — активная сигнальная сердцевина, II — оболочка накачки, III — полимерная оболочка

случае оптический резонатор образует световод в сочетании с брэгговскими решетками показателя преломления, «записанными» в волокне. Такие лазеры называются волоконными рамановскими лазерами.

Цельноволоконные лазеры полностью реализованы на оптическом волокне: в конструкции волоконно-дискретных или гибридных комбинируются волоконные и другие элементы. У волоконных лазеров отсутствуют свойственные обычным твердотельным лазерам недостатки, такие как искажение волнового фронта вследствие дефектов кристалла и флуктуации мощности излучения. Волоконные устройства экономичны — им практически не требуется технического обслуживания, их системы охлаждения значительно проще в силу более высокого КПД, и, как следствие, волоконные лазеры значительно более компактны. Волоконные лазеры обеспечивают выходную мощность до 50 кВт.

Излучение лазера распространяется внутри оптического волокна, и поэтому резонатор волоконного лазера не требует юстировки. Именно это обстоятельство обусловило интенсивное развитие волоконных лазеров. В волоконном лазере можно получать как одночастотную генерацию, так и генерацию ультракоротких (фемто-, пикосекундных) световых импульсов. Ключевую роль в достижении высоких мощностных показателей сыграло применение нанотехнологий в наноструктрированных волокнах и лазерных диодах, толщина активных слоев которых составляет менее 100 нм.

Квантовая электроника родилась полстолетия назад. Одновременно развивалась оптическая электроника. На стыке наук оптики, физики твердого тела, квантовой механики, электроники произошло слияние и взаимопроникновение идей, конструктивных решений, технологий. Сегодня трудно представить себе какой-либо сектор бытия, культуры, науки, промышленного производства, телекоммуникаций без приборов квантовой и оптической электроники. Нанотехнологии открыли новые возможности и перспективы в квантовой и оптической электронике. Прежде всего это создание миниатюрных приборов и устройств, отличающихся малым энергопотреблением, успешное освоение структур нанометрового диапазона — структур на стыке живой и неживой природы.

Контрольные вопросы к разделу 4.8

1. Что представляют собой квантовые структуры с пониженной добротностью?
2. Какую диодную структуру имеет лазер на квантовых точках?
3. Расскажите о лазерах на квантовых ямах с вертикальным резонатором.
4. Расскажите о кремниевом транзисторе с квантовыми точками германия.
5. Как устроен волоконный лазер?

Литература к разделу 4.8

1. *Астапенко В.А.* Введение в фемтонанофотонику. Учебн. пособие. — М.: МФТИ, 2009.
2. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. ред. *А. Л. Асеев.* — Новосибирск: Изд-тво СО РАН, 2004.
3. *Салех Б.*, *Тейх М.* Основы фотоники. Пер. с англ. (в 2-х томах) — Изд-во «Интеллект», 2011.
4. *Манцызов Б. И.* Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов. — М.: Физматлит, 2009.
5. *Пул Ч.* (*мл.*), *Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004.
6. *Тучин В. В.* Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. — М.: Физматлит, 2010.
7. http://www.nanotech.ru.
8. http://www.nanonewnet.ru.
9. http://www.CNews.ru.
10. http://www.physics-online.ru.

4.9. Наноплазмоника

4.9.1. Кванты плазмы твердых тел

Наноплазмоника — направление в нанооптике, в котором изучаются оптические свойства и явления, возникающие при колебаниях электронов проводимости в металлических частицах, наноструктурах и взаимодействия этих колебаний со световой волной, атомами и молекулами, а также разработка приборов и устройств

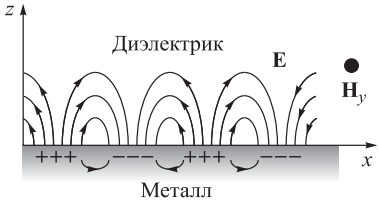


Рис. 4.88. Схема формирования поверхностного плазмона на границе металл–диэлектрик

обработки и хранения информации на основе плазмонов. Под *плазмонами* (волнами электронной плотности) понимают квант плазменных колебаний в плазме твердых тел. Флуктуации (колебания) зарядовой плотности коллектива электронов создают электрическое поле, вызывающее ток для восстановления электронейтральности твердого тела. По инерции носители заряда «проскакивают» положение равновесия и возбуждают коллективные колебания носителей. Плазмоны распространяются вдоль границы раздела металла и диэлектрика. Различают объемные плазмоны, которые описывают колебания электронов проводимости внутри ионной решетки кристалла и поверхностные плазмоны. По своей природе поверхностные плазмоны представляют собой кванты колебаний плотности свободных электронов металла. Они могут существовать в области непрозрачности металла и имеют сильную локализацию в пространстве на оптических частотах. Такого рода колебания могут происходить в двумерных структурах, например, на границе металл–диэлектрик (рис. 4.88) и в одномерных структурах, например, в металлической нанопроволоке.

Следует отметить, что при одинаковой частоте волновой вектор поверхностного плазмона больше волнового вектора фотона в свободном пространстве, и поэтому механизма возбуждения плазмона фотонами не существует. Поверхностные плазмоны могут взаимодействовать с фотонами, образуя при этом поляритоны. Энергия плазмонов связана с частотой плазменных колебаний $E = \hbar\omega$ — классическим соотношением, где $\hbar$ — постоянная Планка. Свет с частотой ниже плазменной частоты будет отражаться, в то время как свет с частотой выше плазменной будет проходить внутрь твердого тела. Как правило, у большинства металлов плазменная частота находится в ультрафиолетовой области спектра, делая их блестящими в видимом диапазоне.

В легированных полупроводниках плазменная частота обычно находится в инфракрасной области спектра.

Существуют различные методы возбуждения поверхностных плазмонов, среди которых метод нарушенного полного внутреннего отражения, метод поверхностной дифракционной решетки, метод нелокализованных источников света и другие методы. Наблюдение поверхностных плазмонов можно осуществлять методом нарушенного полного внутреннего отражения, при котором измеряется зависимость коэффициента отражения R_p для p-поляризованного света от угла падения или от длины волны излучения. Если $R_p = 0$, то вся энергия световой волны переходит в поверхностные плазмоны. При совпадении частоты внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает резонанс, приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы и увеличению сечения поглощения. Свойства локализованных плазмонов сильно зависят от формы наночастиц, и это помогает настраивать систему на эффективное взаимодействие со светом и другими квантовыми системами. Наноплазмоника — междисциплинарная наука, берущая свое начало в физике, оптике, химии, биологии, математических дисциплинах.

Оптические наноструктуры на основе плазмонов позволяют создать световой канал, диаметр которого много меньше λ (в то время как в обычных световодах минимальный диаметр должен быть не меньше, чем $\lambda/2n$). Если в обычных световодах радиус кривизны изгиба должен быть не меньше λ, то «плазменный световод» можно изогнуть под прямым углом без потерь. Плазменные наноструктуры позволят создать разветвители, переключатели и другие оптические устройства, размеры которых будут меньше длины волны. Возможно создание плазменных наноструктур, обладающих гиротропными свойствами, управляемыми внешним магнитным полем. Это позволит реализовать вентили, циркуляторы и другие невзаимные магнитооптические устройства, аналогичные волноводно-ферритовым устройствам, широко применяемым в технике СВЧ.

В настоящее время уже появились первые результаты исследования плазменных наноструктур, образованных одномерной решеткой из металлических элементов, диаметр которых составляет

несколько десятков нанометров, расположенных друг за другом. Предельные размеры плазменных устройств при обычных температурах будут ограничены несколькими длинами волн, так как в области плазменного резонанса, как показывают первые измерения, потери достаточно велики.

4.9.2. Спазер — лазер на плазмонах

Спазер (SPASER — Surface Plasmon Amplification by Simulated Emission of Radiation) — миниатюрный генератор светового излучения на основе стимуляции излучения поверхностными плазмонами. Его еще называют нанолазером. В основу идеи спазеров лег физический эффект возбуждения поверхностных плазмонов с помощью направленного к поверхности металла лазерного излучения. При определенных граничных условиях плазмонные волны колеблются с той же частотой, что и внешние электромагнитные. У световых волн эффективная длина излучения ограничена дифракционным пределом, определяемым для обычных материалов с положительным коэффициентом преломления величиной, равной примерно половине длины набегающей волны. Длина плазмонных волн существенно меньше «магического предела». Группа физиков, в основном выходцев из СССР, создала в США спазер на основе наночастицы. Известно, что локализованный поверхностный плазмон присутствует в мелких металлических частицах (наночастицах), таких как золото или серебро. При достаточно малых размерах этих частиц, когда диаметр частицы меньше длины волны входящего электромагнитного излучения, наночастица может быть рассмотрена как колеблющийся диполь.

Такая наночастица была сформирована на основе сферы из золота размером ~14 нм и покрыта оболочкой из диоксида кремния с примесью зеленого органического красителя Oregon Green 488 (рис. 4.89). Общий диаметр наночастицы был в пределах 44 нм. Накачка спазера осуществлялась с помощью внешнего лазерного источника. Облученная наночастица возбуждала молекулы оболочечного красителя. Энергия возбуждения передавалась окружающим электронам, которые в свою очередь возбуждали поверх-

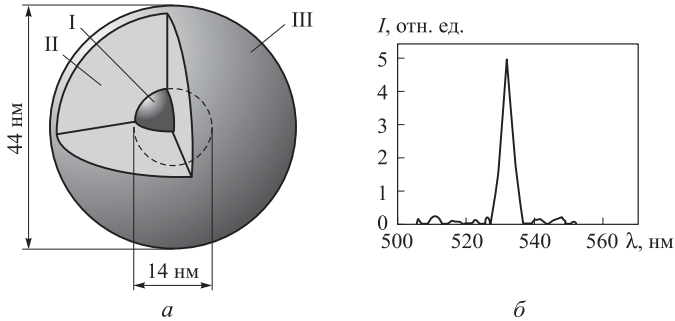


Рис. 4.89. Конструкция спазера (*а*) и его спектр вынужденного излучения (*б*); I — ядро из золота, II — оболочка из силиката натрия, III — диоксид кремния с красителем

ностные плазмоны. Возникало свечение на зеленой длине волны (531 нм). Свет излучался по всем направлениям и был когерентным. Было показано, что спазер генерирует когерентные поверхностные плазмоны. Актуальна замена оптического метода накачки спазера на электрический.

Разрабатывается идея создания лазера на основе квантовых точек. Если квантовые точки поместить в трехмерный фотонный кристалл, то в определенной точке трехмерного кристалла образуется нанообласть, в которой сохраняется световая волна. Эту область можно считать своеобразным микрорезонатором, в котором в результате многократного отражения накапливаются фотоны. Использование лазеров на фотонных кристаллах открывает новые возможности оптоэлектронных компьютеров.

Использование оптических частиц в качестве носителей информации позволит создать микропроцессоры с тактовой частотой в сотни терагерц. При этом применение в фотонной электронике плазмонов позволяет существенно уменьшить размеры источников лазерного излучения. В соответствии с законами квантовой физики, фотоны не могут быть ограничены размерами меньше половины длины их волны. Однако в спазерах роль фотонов берут на себя поверхностные плазмоны, свободные от описанных выше ограничений. Это позволит создавать процессоры гораздо меньших размеров.

4.9.3. Однофотонный транзистор

Исследователи рассчитывают на то, что благодаря очень малым размерам металлических наноструктур и оптическому быстродействию происходящих в них процессов наноплазмоника позволит создать новую элементную базу для оптических компьютеров и устройств обработки данных. Для успешной реализации этой идеи необходимо разработать плазмонные устройства, аналогичные традиционным электронным транзисторам или аналогичной элементной базы, из которой можно сконструировать нанофотонные процессоры. Физическая основа работы однофотонного транзистора — эффект трансформации объемной электромагнитной волны в поверхностный плазмон. Поверхностный плазмон имеет двойственную природу, являясь одновременно объемной электромагнитной волной вне металла и плазменной волной в скин-слое. Этот факт обеспечивает его сильную связь с фотонами над поверхностью.

Конструкция однофотонного транзистора приведена на рис. 4.90. Ее предложил советский физик М. Д. Лукин, работающий в Гарвардском университете (США). В волноводе располагаются однофотонный источник и металлическая нанопроволока. По волноводу перемещаются поток фотонов. Эффект работы транзистора зависит от геометрии расположения фотонного источника. При слишком близком расположении фотонного источника будет распространяться затухающая мода плазмонов. При

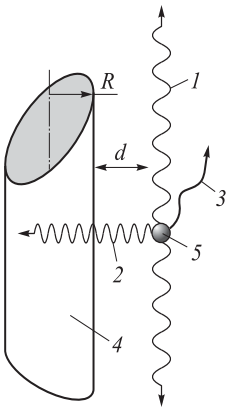


Рис. 4.90. Схема однофотонного транзистора, помещенного в волновод рядом с нанопроволокой; *1* — фотон, возбуждающий распространяющийся плазмон, *2* — фотон, возбуждающий затухающий плазмон, *3* — нерабочий фотон, *4* — нанопроволока, *5* — источник фотонов

далеком расположении фотонного источника будет излучаться волноводная мода. При оптимальной геометрии источника возбуждается поверхностный плазмон. В этом случае один фотон из источника способен перекрыть весь поток в волноводе. Проявляется некоторая аналогия с одноэлектронным транзистором. В качестве источника одиночных фотонов можно использовать отдельный атом или квантовую точку. Возникает возможность реализовать два состояния однофотонного транзистора: открыто и закрыто. В перспективе это станет одним из элементов оптического компьютера.

Группа российских и американских исследователей предложила интерфейс, который способен осуществить передачу информации между атомами и светом. Квантовая информация — это суперпозиция двух или более энергетических состояний атома, которые поддаются регистрации. Квантовая информация передается свету. Создан интегрированный чип, построенный на одном искусственном атоме с волоконным выходом, с помощью которого можно передать квантовую информацию с атома на фотон. Такое устройство интегрирует функции ячейки памяти и однофотонного транзистора. Разрабатываются приборы для передачи квантовой информации — например, регистры, построенные на нескольких атомах. Такие приборы могут стать основой для создания новых технологий связи, квантовых компьютеров.

4.9.4. Интегральные схемы на плазмонах

Для управления потоками оптической информации в плазмонных процессорах и компьютерах необходимо разработать пассивные и активные элементы, причем активные элементы должны быть нелинейными. В качестве физических процессов, обеспечивающих нелинейность, можно использовать термо-, электро- и магнитооптические эффекты, на которых основаны элементы и компоненты наноустройств. В качестве плазмонных волноводов в устройствах используются полосковые линии. По ним можно транспортировать не только плазмоны как носители информационного оптического сигнала, но и управляющие электрические токи низкой частоты. На основе термооптических эффектов, воз-

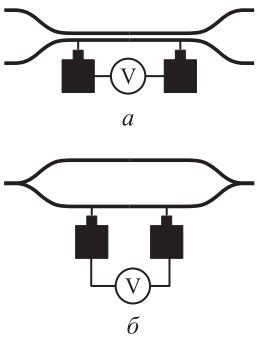


Рис. 4.91. Схемы линейного плазмонного волновода (*а*) и плазмонного интерферометра типа Маха–Цандера с вмонтированным нагревателем в одном из плеч (*б*)

буждаемых проходящими по полосковому плазменному волноводу электрическими токами, реализованы оптические модуляторы и переключатели. Одновременно полосковые линии могут быть использованы как датчики величины переносимой плазмонами энергии, которая изменяется в соответствии с изменением электрического сопротивления волновода (рис. 4.91).

Другим конструкторским приемом создания активных плазмонных наноустройств является использование нелинейных элементов на той же подложке, на которой расположен плазмонный нановолновод. Металло-диэлектрической плазмонный волновод содержит галлиевую секцию и брэгговские решетки для ввода и вывода плазмонов и оптических сигналов. Особенно он подходит для создания активных элементов наноплазмоники. В качестве такого элемента можно использовать металлическую полоску галлия, в которой могут происходить структурные фазовые переходы. Несколько переключателей могут быть интегрированы и сформировать сложные устройства преобразования плазмонных сигналов.

Контрольные вопросы к разделу 4.9

1. Что такое плазмон и чем он характеризуется?
2. Что такое спазер и каковы его конструктивные особенности?
3. Расскажите о принципах работы и перспективах применения однофотонного транзистора.

Литература к разделу 4.9

1. *Климов В. В.* Наноплазмоника. 2-е изд. испр. — М.: Физматлит, 2010.
2. *Астапенко В. А.* Введение в фемтонанофотонику. Учебн. пособие. — М.: МФТИ, 2009.
3. http://www.nanotech.ru
4. http://www.nanonews.ru
5. http://www.CNews.ru
6. http://www.sciam.ru

4.10. Мемристорная электроника

4.10.1. Мемристор и его свойства

Мемристор (от memori — память и resistor — сопротивление) представляет собой пассивный элемент, способный изменять свое сопротивление в магнитном потоке. К пассивным элементам относятся диоды, резисторы, конденсаторы и индуктивность, которая в интегральных схемах не используется.

Существует известное соотношение между величиной резистора R, напряжением на нем U и силой тока I, протекающего через резистор. Это соотношение известно как закон Ома: $R = dU/dI$. Емкость конденсатора С можно определить из соотношения: $dQ = CdU$, где Q — величина заряда. Одновременно $dQ = Idt$, где dt — промежуток времени. Индуктивность L представляет собой коэффициент пропорциональности между величинами изменения магнитного потока $d\Phi$ и изменения тока dI: $d\Phi = LdI$. В свою очередь, $d\Phi = Udt$. Идея мемристора вытекает из простого анализа соотношения между изменением магнитного потока $d\Phi$ и вызывающим это изменение зарядом dQ, то есть $d\Phi = MdQ$ (рис. 4.92).

Таким образом, введен четвертый пассивный элемент электрических схем «индуктоконденсатор», величина которого определяется значением мемрезистивности M. Если выражение $d\Phi = MdQ$ для мемрезистивности продифференцировать по времени, то получим: $d\Phi/dt = MdQ/dt$ или $U = MI$. Это аналог закона Ома. Параметр M, согласно определению, есть функция заряда. Но и ток

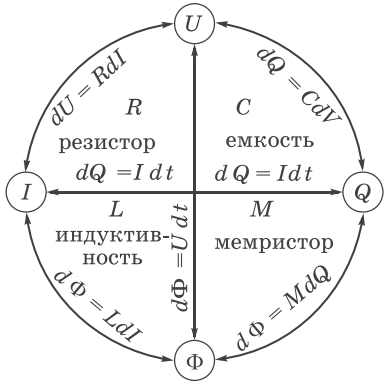


Рис. 4.92. Соотношения между фундаментальными электрическими величинами

есть функция заряда, потому мемрезистивность, напряжение и ток — величины взаимосвязанные. Из уравнений мемристора следует, что величина M постоянна, если ток равен нулю. Значение этой константы зависит от длительности протекания через элемент тока — то есть от количества заряда, прошедшего через элемент ранее. Другими словами, параметр M обладает эффектом памяти и поэтому назван мемристором.

Зависимость тока на мемристоре от переменного напряжения имеет вид гистерезисной кривой, характерной для магнитных структур (рис. 4.93). Видно, что сопротивление мемристора может быть различным и определяется предшествующими параметрами цепи. На нисходящем участке синусоиды, когда напряжение падает, сопротивление будет больше, чем на восходящем, возрастающем участке синусоиды. С увеличением частоты гистерезис приближается к наклонной прямой, и его характеристика становится близка к характеристике резистора. Подобный гистерезис ВАХ наблюдается в некоторых электрохимических системах, где имеет место ионный перенос заряда. Таким образом, мемристорам присущи множественные состояния проводимости: проводящее и непроводящее, а также с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Заметим, что запоминающие устройства с использованием гистерезисных явлений энергонезависимы.

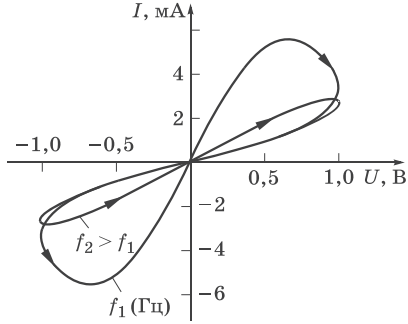


Рис. 4.93. Зависимость тока на мемристоре от переменного напряжения на нем при разных частотах

Потребив энергию во время записи, такие устройства могут сколь угодно долго хранить информацию.

Применение мемристоров в наноэлектронике позволит перейти от использования трехконтактных транзисторов к двухконтактным мемристорам. При этом ожидаются существенная экономия энергии и повышение компактности устройств. Кроме того важно наличие двух контактов (вместо трех у транзистора), что существенно упрощает построение наноэлеткрических цепей на основе мемристорных элементов. В устройствах памяти могут быть достигнуты впечатляющие результаты, основанные на принципиально отличных от транзисторных структур физических явлениях. В ячейках современных устройств памяти логические нули или единицы хранятся в виде зарядов электронов, при этом необходимо создавать барьеры против их утечки, периодически регенерировать, тратить энергию и время на преодоление этих барьеров при записи информации, например, на флеш-память.

Мемристоры лишены этих недостатков. Время хранения информации ограничено лишь химическими процессами деградации материала, продолжительность которых составляет десятки лет. Процессы записи и считывания информации позволяют сохранить текущее состояние оперативного запоминающего устройства и процессора при внезапном выключении питания и мгновенно возобновить работу после его включения. Мемрис-

торы работают при напряжении питания ~1 В, в то время как для современной компьютерной памяти необходимо вдвое большее напряжение. Быстродействие мемристоров ожидается на уровне 50 нс. Скоростная память на мемристорах может расширить процессорную память до нескольких терабайт и сделать ее энергонезависимой. Память на мемристорах уже получила название RRAM (Resistive Random-Access Memory). На основе мемристоров возможно создание принципиально нового типа логических элементов, например, двухвыводных ячеек, способных менять структуру в реальном времени. Такие логические элементы, построенные из обычных транзисторов и мемристоров, будут структурно перестраиваться для выполнения необходимых функций.

4.10.2. Кроссбар-архитектура

Кроссбар представляет собой набор параллельных нанопроволок, пересекающихся под прямым углом с аналогичным набором нанопроволок. Между такими наборами проволок находится прокладка из материала, способного менять свою проводимость под действием приложенного напряжения. В качестве прокладок целесообразно использовать мемристоры. Толщины нанопроволок соответствуют сотне атомов. В точках пересечения проводников формируются электронные ключи, имеющие замкнутое или разомкнутое состояния. При подаче на определенную пару нанопроводников достаточно большого напряжения возникает состояние с малым сопротивлением, и формируется молекулярный ключ. Такое разомкнутое состояние сохраняется, пока на эту пару не будет подано напряжение противоположной полярности (рис. 4.94).

Регулярная структура из пересекающихся нанопроволок делает изготовление кроссбар-устройства более технологичным, чем, например, получение процессора или схемы памяти по МОП-технологии. Кроссбар-архитектуры легко адаптируются к новым материалам и технологиям. Кроссбар-наноструктура может стать основой для реализации оперативной памяти большой

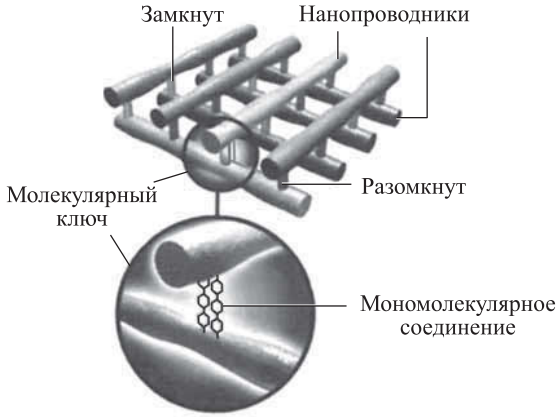


Рис. 4.94. Фрагмент кроссбар-архитектуры

емкости. Ее устройство позволит реализовать и программируемые логические схемы. Кроссбар-структуры имеют микроэлектронные схемы управления на основе почти стандартных демультиплексоров и специально разработанных программных алгоритмов. Архитектура кроссбара позволяет выявлять и обходить дефектные элементы на основе использования теории кодирования. Изначальная избыточность кроссбаров позволяет надеяться на их стойкость к воздействию факторов, приводящих к катастрофическим отказам.

Мемристоры вызвали необычайный ажиотаж среди разработчиков нейронных сетей, увидевших в этих устройствах средство для построения гораздо более компактных и совершенных самообучающихся систем — уж больно запоминание состояния в мемристоре похоже на аналогичный процесс в синапсах.

Кроссбар-архитектура нашла развитие и в нанопроволочной электронике. На окисленной кремниевой подложке выкладывают первый слой параллельных друг другу нанопроволок из кремния *p*-типа проводимости. Перпендикулярно этой системе выкладывают новый упорядоченный слой нанопроволок из прямозонного полупроводника с электронным типом проводимости. Это могут быть, например, GaN (E_g = 3,36 эВ), CdS (2,42 эВ), CdSe (1,7 эВ),

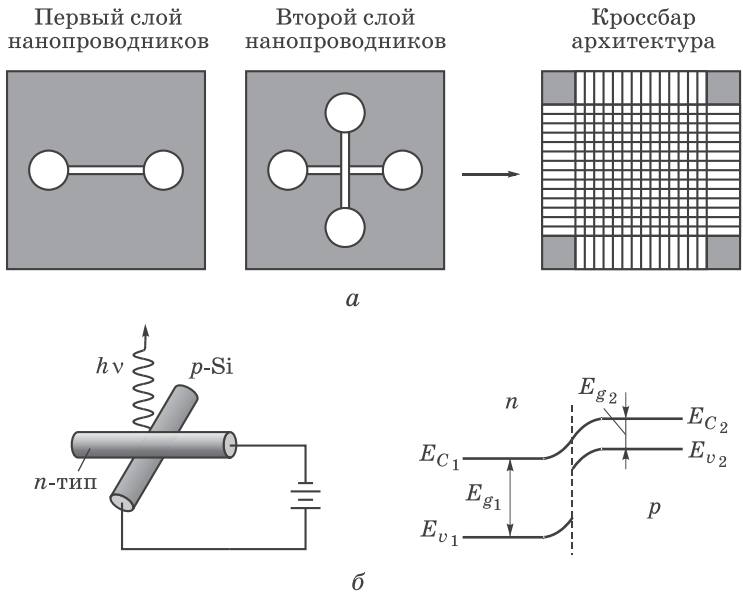


Рис. 4.95. Процесс выстраивания нанопроволок и формирование кроссбар-архитектуры (*а*), образование светодиодных структур и их зонная диаграмма (*б*)

InP (1,35 эВ). В итоге формируется матрица из нанопроволок, или кроссбар-архитектура (рис. 4.95, *а*). На пересечении нанопроволок образуются наносветодиоды (рис. 4.95, *б*), зонная структура показана рядом. Технология позволяет создавать многослойные кроссбары. В семействе полупроводниковых соединений A^3B^5 можно создать светодиоды любого цвета без дорогостоящих технологических процессов эпитаксии.

4.10.3. Наноэлектронные устройства памяти

В наноэлектронных устройствах памяти важно не только предельно миниатюризировать бит информации, но и сделать его энергонезависимым. Одним из перспективных устройств этого класса является запоминающее устройство типа Millipede (многоножка). В качестве носителя в ней используется полимерная под-

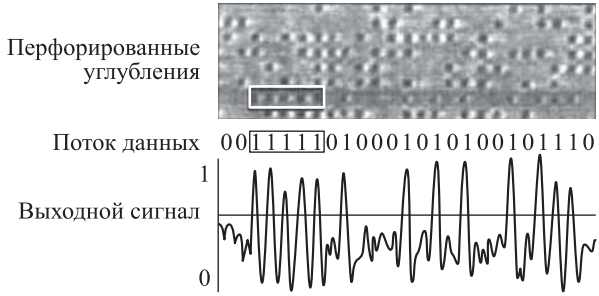


Рис. 4.96. Процесс считывания информации

ложка. Идея формирования информационного бита позаимствована из старого патефона. Именно в патефонах считывающая игла скользила по спиральной борозде и считывала записанную информацию, соответствующую глубине рельефа бороздки. В цифровых системах обработки информации создаются ямки, соответствующие записи «1» , а их отсутствие соответствует «0».

Запись в полимерный носитель осуществляется щупом высокодопированного кремниевого кантилевера путем локального разогрева. Нагретые иглы выдавливают в полимерном носителе углубление конической формы — пит. Пит имеет глубину не более 25 нм и ширину ~40 нм. Так записывается логическая единица. Отсутствие углубления в нужном месте обозначает логический нуль. Стирание информации происходит путем «залечивания» питов с помощью горячей иглы кантилевера. Считывание записанных битов осуществляется той же иглой кантилевера, нагретой до 300 °С. Попадая в углубление, игла отдает тепло поверхности пластика и охлаждается. При этом электрическое сопротивление уменьшается на доли процента. Сигнальный процессор эти слабые изменения преобразует в выходной сигнал, состоящий из логических единиц и нулей (рис. 4.96).

Информация записывается на тонкой органической пленке полиметилметакрилата. Матрица записи/считывания содержит 4096 кантилеверов общим размером 6,3 × 6,3 мм. Такая конструкция типа «многоножка» представлена на рис. 4.97.

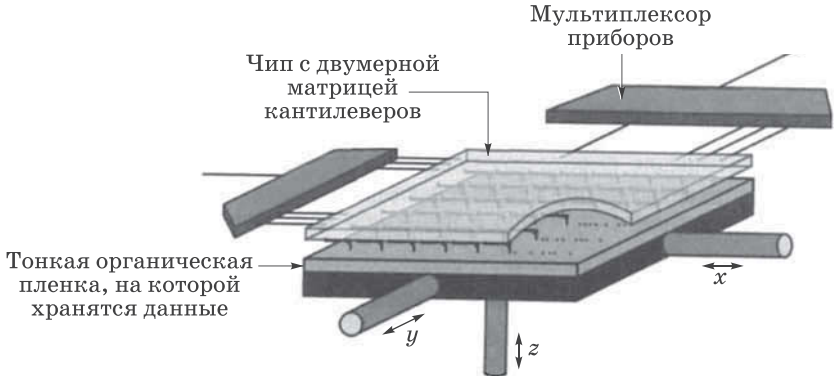


Рис. 4.97. Схема запоминающего устройства типа «многоножка»

В процессе записи/считывания привод кремниевого «стола», на котором размещена пленка с данными, позиционирует ее в плоскости по заданным координатам *X*, *Y*. Приводы мультиплексоров позволяют управлять каждым кантилевером, обеспечивая адресацию памяти. Важно отметить, что матрица кантилеверов обеспечивает параллельность процессов записи и считывания информации. На площади в квадратный дюйм можно записать 1,2 терабит информации. Другими словами, в чип размером в почтовую марку можно записать 25 DVD-дисков.

Это уже не микроэлектронное, а наноэлектронное запоминающее устройство. Ожидается появление таких устройств емкостью до 100 Гб, которое вполне может заменить чипы флеш-памяти в мобильных телефонах. По скорости обработки информации такое запоминающее устройство не уступает электронному.

Контрольные вопросы к разделу 4.10

1. Что такое мемристор?
2. Как можно изготовить мемристор и какими свойствами он обладает?
3. Что представляет собой кроссбар-архитектура?
4. Как устроено запоминающее устройство типа «многоножка»?

Литература к разделу 4.10

1. *Елисеев Н.* Мемристоры и кроссбары: нанотехнологии для процессоров // Электроника: НТБ. № 8. 2010.
2. *Кьюкс Ф., Снайдер Г, Ульямс С.* Кроссбар-нанокомпьютеры // В мире науки. № 3, 2006.
3. *Веттингер П., Бинниг Г.* Проект нанопривод // В мире науки. № 5. 2003.
4. http://www.rus-nano.ru.
5. http://www.membrana.ru.
6. http://www.computerra.ru.
7. http://www.nanonewsnet.ru.
8. http://www.small-journal.com.
9. http://old.nanonewsnet.ru.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автоэпитаксия 29
Агрегация 41, 61, 271
Адиабатическое изменение 262
Алгоритм коррекции ошибок 258
Алгоритм телепортации 256
Аллотропия 120
Аллотропная модификация 121
Аллотропная модификация углерода 123, 125, 137, 198, 203
Алмаз 75, 120, 123, 124, 132, 143
Анодное окисление 81, 82
Антиферромагнетик 148, 236–238, 244, 247
Атомно-силовая микроскопия 134
Атомно-силовой микроскоп 20, 48, 70, 83, 128
Атомно-слоевое осаждение 45–47

Б

Бенара ячейки 90
Биокомпьютер 300, 301
Биполярные транзисторы 197, 198
Бит 8, 9, 75, 140, 205, 245, 250, 252, 253, 255, 257, 334, 335
Блоха функции 117

В

Ван-дер-ваальсовы силы 139, 284
Волноводный эффект 115
Волоконный лазер 319, 320

Г

Газофазная эпитаксия 36, 37, 60
Гели 43
Гетерогенная система 29
Гетерогенные процессы 29
Гетеропереход 20, 30, 36, 40, 111, 112–116, 129, 185, 188, 191, 197, 198
Гетеропленки 49, 51, 52, 54, 58
Гетероструктуры 10, 29, 36, 37, 40, 50, 51, 54, 57, 111, 114–116, 189, 192, 194–196, 198, 211, 220, 222, 264, 304, 305, 316
Гетеротранзистор 188, 189, 198
Гетероэпитаксиальный процесс 29
Гетероэпитаксия 30, 36, 37, 60–62, 67
Гиббса энергия 61
Гигантское магнетосопротивление 119, 147, 149, 151, 244, 245
Гомоэпитаксия 29
Гофрированная пленка 58
Графен 12, 105–107, 124–126, 128, 203, 205, 220

Графеновые технологии 105, 107
Графит 105–107, 121, 123, 125, 128, 129, 138, 139, 198
Гровера алгоритм 256, 258

Д

Двумерный электронный газ 40, 113, 115, 116, 189, 191, 222, 264, 266, 304
Де Бройля длина волны 26, 110, 113
Диссипативные структуры 91, 95
ДНК 11, 21, 172–175, 296–301
ДНК-компьютер 298, 300, 301
ДНК-наномашины 301
ДНК-нанопроволока 296
ДНК-наноструктуры 12
ДНК-структуры 173
ДНК-транзисторы 211
Дойча–Джоза алгоритм 256
Допирование проводника 153, 296

Е

е-бит сцепленности 257

З

Запрещенная зона 199
Запрещенная зона трехмерного фотонного кристалла 309
Запрещенная зона фотоннных кристаллов 119, 155, 161, 164, 304
Запутанные состояния 257
Золи 40, 43, 45, 141
Золь–гель-технология 43
Зондовая нанотехнология 69
Зондовая микроскопия 87
Зонд-острие 70
Зонная диаграмма 111, 117
Зонная инженерия 307

И

Инвертированные фотонные кристаллы 98, 100
Индексы хиральности 199
Интеркаляция 131, 139, 142
Информация 8, 10, 250, 251, 253
Ионный синтез 67
Искусственный атом 59, 111

К

Кантилевер 70, 335, 336
Карбин 123, 124
Квантовая проволока 68, 110, 116, 132
Квантовая точка 59, 111, 189, 195, 220
Квантовая яма 110, 189
Квантовые вычисления 255
Квантовые размерные эффекты 110
Квантовый загон 26, 79
Квантовый компьютер 256, 268
Квантовый параллелизм 254
КНИ-транзисторы 182, 183
Кнудсена ячейки 31
Кодон 298
Коллоидные растворы 40
Коммерческий квантовый компьютер 267
Кремниевые одноэлектронные приборы 220
Кремниевые транзисторы 177
Кроссбар-архитектура 284, 332–334
Кубит 252, 253, 255–257, 260, 266, 267
Кудит 255

Кулоновская блокада 215, 228, 230
Кулоновская блокада 215
Кулоновская лестница 218, 227
Кутрит 255

Л

Лазер на квантовых точках 316
Лазер на сверхрешетках 92
Лазер на фотонных кристаллах 325
Лазер с вертикальным резонатором 316
Лазерные наноструктуры 316
Ленгмюра–Блоджетт пленки 166
Лиганд 42
Линия задержки 241
Лонсдейлит 123

М

Магнетон *Бора* 134, 236
Магнитная оперативная память 245
Магнитные полупроводники 147, 148
Магнитостатические волны 236, 240, 241
Магнитоупорядоченные структуры 233, 240
Магнон 240
Макроскопическая квантовая система 255
Макроскопические масштабы 90
Макроскопическоий уровень 91
Масштаб материала 109
Межэлектродный массоперенос 77
Мемристор 329, 330–332
Мемристорные элементы 331
Металлофуллерены 139
Микроэлектроника 7, 9, 13
Многозатворные транзисторы 186
Модификация поверхности 76
Молекулярная память 281, 283
Молекулярное наслаивание 45, 91, 92
Молекулярно-лучевая эпитаксия 29, 30
Молекулярные элементы 221
Молекулярный одноэлектронный транзистор 225
Молетроника 270
Мультиферроики 145, 147, 247
Мура закон 13

Н

Нановолокна 54
Наногофрированные структуры 57
Нанолитография 86
Нанопечатная литография 65, 67
Наноплазмоника 321, 323
Нанопроводники 135, 204, 284, 295
Нанопроволочная электроника 332–334
Нанотехнология 21
Нанотранзисторы на графене 150
Нанотрубки углеродные 11, 198
Наноформообразование 49
Нанофотоника 303
Наноэлектромеханический транзистор 209
Наноэлектроника 10, 11, 19
Нуклеация 41, 44, 61

О

Однофотонный транзистор 326
Одноэлектронное туннелирование 212, 213, 217, 219, 222, 225
Одноэлектронный транзистор 128, 209, 220, 221, 225, 228
Одноэлектронные устройства 216, 228
Онсагера соотношение 89
Органические полупроводники 152
Органические проводники 152
Органические светоизлучающие диоды 290
Органические транзисторы 286

П

Пит 335
Плазмон 324, 326
Плазмонный нановолновод 328
Полевая эмиссия 136
Полевые транзисторы 193
Полимерные материалы 152
Политроника 285
Полупроводниковый лазер 318
Поляризационные эффекты 72
Полярон 277
Пондеромоторные силы 72
Прекурсор 102
Пригожина теорема 89
Процесс инициализации 260, 267
Пуассона уравнение 113

Р

Режимы роста пленок 45

С

Самоорганизация наноструктур 94
Самоорганизация эпитаксиальных слоев 58
Самосборка 11, 96, 153, 310
Самосборка химическая 91
Сверхрешетки 116, 117, 119
Сверхтонкие пленки 47, 58
Сегнетоэлектрики 147, 247
Сегнетоэлектрические сверхрешетки 119
Синергетика 94
Синтез фотонных кристаллов 98, 102
Система на кристалле 17
Сканирующий туннельный микроскоп 70
Скейлинг параметров 18
Солитон 155, 156
Спазер 324
Спейсер 181, 186
Спин 206–209
Спиновая волна 239, 240
Спинтроника 233–249
СТМ-литография 83–86
Стратегия «сверху–вниз» 7, 11, 18, 233
Стратегия «снизу–вверх» 11, 19

Т

Темплатный метод 98
Теория запутанности 258
Топологический солитон 155
Транзистор на квантовых точках 195
Транзистор на УНТ 198
Транзисторные структуры 109, 177

Транзисторы с высокой подвижностью электронов 189
Транзисторы с затвором *Шоттки* 192

У

Углеродные наноматериалы 120
Углеродные нанотрубки 198

Ф

Ферримагнетики 237, 238
Ферромагнетики 147, 148, 151, 207, 237
Флеш-память 288, 331, 336
Формирование нанорельефа 74
Фотонная запрещенная зона 161
Фотонно-кристаллические волокна 163
Фотонные кристаллы 161
Фотонные транзисторы 313
Фуллерены 137
Фуллериды 139
Фуллериты 138

Х

Хемосорбция 33, 92
Хиральность 199

Ш

Шора алгоритм 256, 258
Шредингера уравнение 11, 26, 109, 117, 251

Э

Электрохимический массоперенос 80
Эпитаксия 29, 35, 36

Ю

Юнга модуль 133

Учебное электронное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Щука Александр Александрович

НАНОЭЛЕКТРОНИКА
Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Редактор канд. хим. наук *Л. А. Козлова*
Художник *Н. А. Новак*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*
Компьютерная верстка: *С. А. Янковая*

Подписано 14.03.12. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 21,5.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 10-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry.