УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

НАНОЭЛЕКТРОНИКА теория и практика





УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

НАНОЭЛЕКТРОНИКА ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

2-е издание, переработанное и дополненное

Утверждено Министерством образования Республики Беларусь в качестве учебника для студентов высших учебных заведений по специальностям «Микро- и наноэлектронные технологии и системы», «Квантовые информационные системы», «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике»



Москва БИНОМ. Лаборатория знаний УДК 621.382(075.8) ББК 32.844.1 Б82

Серия основана в 2009 г.

Борисенко В. Е.

Б82 Наноэлектроника: теория и практика : учебник / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, А. Л. Данилюк, Е. А. Уткина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 366 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-9963-1015-9

Подробно рассмотрены фундаментальные физические эффекты и электронные процессы, характерные для наноразмерных структур. Описаны принципы функционирования и типы наноэлектронных приборов для обработки информации. Приведены нанотехнологические подходы, позволяющие формировать приборные структуры наноэлектроники и спинтроники. Наряду с обновленным и расширенным теоретическим материалом предыдущего издания в данное издание включены практические задачи и контрольные вопросы для самопроверки, призванные закрепить изучаемый теоретический материал.

Для студентов, магистрантов и аспирантов, профессионально ориентированных на карьеру в области современной электроники и нанотехнологий.

> УДК 621.382(075.8) ББК 32.844.1

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Борисенко Виктор Евгеньевич Воробьева Алла Ильинична Данилюк Александр Леонидович Уткина Елена Апполинарьевна

НАНОЭЛЕКТРОНИКА: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА Учебник

Ведущий редактор канд. хим. наук Д. К. Новикова Редактор С. Ф. Селиверстова Технический редактор Е. В. Денюкова Корректор Д. И. Мурадян Компьютерная верстка: Е. А. Голубова

Подписано в печать 11.09.12. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 23. Тираж 1000 экз. Заказ 1620.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний» 125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3 Телефон: (499)157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru Отпечатано в ООО ПФ «Полиграфист»,

160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013

ISBN 978-5-9963-1015-9

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБ АВТОРАХ
ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ
 1.1. Фундаментальные явления в низкоразмерных структурах
1.2. Элементы низкоразмерных структур 38 1.2.1. Свободная поверхность и межфазные границы. 38 1.2.2. Сверхрешетки 41 1.2.3. Моделирование атомных конфигураций 45
 1.3. Структуры с квантовым ограничением, создаваемым внутренним электрическим полем. 1.3.1. Квантовые колодцы. 1.3.2. Модуляционно-легированные структуры 51.3.3. Дельта-легированные структуры
 1.4. Структуры с квантовым ограничением, создаваемым внешним электрическим полем
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР
2.1. Традиционные методы формирования пленок 67 2.1.1. Химическое осаждение из газовой фазы 67 2.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия 81

>

2.1.3. Электрохимическое осаждение металлов	
и полупроводников	. 84
2.1.4. Электрохимическое оксидирование металлов	
и полупроводников	. 95
2.2. Методы, основанные на использовании	
сканирующих зондов	102
2.2.1. Физические основы	103
2.2.2. Атомная инженерия	106
2.2.3. Зондовые методы формирования наноструктур	112
2.3. Нанолитография	115
2.3.1. Электронно-лучевая литография	115
2.3.2. Зондовая нанолитография	120
2.3.3. Нанопечать	124
2.3.4. Сравнение нанолитографических методов	128
2.4. Саморегулирующиеся процессы	132
2.4.1. Самосборка	132
2.4.2. Самоорганизация в объемных материалах	136
2.4.3. Самоорганизация при эпитаксии	141
2.4.4. Формирование пленок Ленгмюра-Блоджетт	151
2.5. Формирование и свойства	
наноструктурированных материалов	159
2.5.1. Пористый кремний	159
2.5.2. Пористый оксид алюминия	164
2.5.3. Пористые оксиды тугоплавких металлов	. 171
2.5.4. Углеродные наноструктуры	179
ГЛАВА З. ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА	
В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ	
И ПРИБОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ	. 198
3.1. Транспорт носителей заряда вдоль	
потенциальных барьеров	. 198
3.1.1. Интерференция электронных волн	. 199
3.1.2. Вольтамперные характеристики	
низкоразмерных структур	. 203
3.1.3. Квантовый эффект Холла	. 210
3.1.4. Электронные приборы на основе	
интерференционных эффектов и баллистическог	0
транспорта носителей заряда	. 216
3.2. Туннелирование носителей заряда	
через потенциальные барьеры	. 226
3.2.1. Одноэлектронное туннелирование	. 226

3.2.2. Приборы на основе одноэлектронного
туннелирования
3.2.3. Резонансное туннелирование
3.2.4. Приборы на основе резонансного
туннелирования
3.3. Спин-зависимый транспорт носителей заряда 267
3.3.1. Гигантское магнитосопротивление
3.3.2. Спин-контролируемое туннелирование 278
3.3.3. Управление спинами носителей заряда
в полупроводниках
3.3.4. Эффект Кондо
3.3.5. Спинтронные приборы
ПРАКТИКУМ
1. Низкоразмерные структуры
 Квантовые колодцы
3. Самоорганизация
4. Проводимость низкоразмерных структур
5. Одноэлектронное туннелирование
6. Резонансное туннелирование
7. Гигантское магнитосопротивление
8. Спин-контролируемое туннелирование
ПРИЛОЖЕНИЯ
Нобелевские лауреаты:
краткая история познания наномира
Словарь терминов
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОБ АВТОРАХ

Борисенко Виктор Евгеньевич — профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, научный руководитель Центра наноэлектроники и новых материалов. Образование получил в Минском радиотехническом институте (1973 г.) — инженер электронной техники. Кандидатская (1980 г.) и докторская (1988 г.) диссертационные работы посвящены твердофазным процессам в полупроводниках в условиях радиационных и нестационарных тепловых воздействий. Начиная с 1990 г., активно занимается проблемами наноэлектроники, спинтроники, нанотехнологий и наноматериалов. Автор более 350 научных статей и 7 книг, редактор 9 сборников докладов Международных конференций по физике, химии и применению наноструктур "Nanomeeting", которую с 1995 г. организует и проводит в Минске в качестве сопредседателя Международного организационного комитета. Подготовленный им совместно с профессором С. Осичини (S. Ossicini) энциклопедический справочник "What is What in the Nanoworld" (2004 г., издательство Wiley-VCH) переиздавался дважды (в 2008 г. и 2012 г.). Подготовил 24 кандидата и 5 докторов наук.

Воробьева Алла Ильинична — доцент, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории технологических процессов микроэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. Получила образование на факультете радиоэлектроники Минского радиотехнического института — инженер электронной техники. Автор более 100 научных работ, в том числе 23 авторских свидетельств на изобретения, 3 учебных пособий и 60 статей в отечественных и зарубежных изданиях. Область научных интересов — технология формирования, исследование и применение в микро- и наноэлектронике наноструктурированных пористых оксидов, создаваемых в процессе электрохимического анодного окисления алюминия и его сплавов, а также тугоплавких металлов. Данилюк Александр Леонидович — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Центра наноэлектроники и новых материалов Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. Получил образование на конструкторско-технологическом факультете Минского радиотехнического института — инженер-конструктор. Автор монографии и более 150 научных публикаций в отечественных и зарубежных изданиях. Занимается теоретическим исследованием и компьютерным моделированием процессов переноса заряда в низкоразмерных структурах, разработкой перспективных элементов наноэлектроники и спинтроники.

Уткина Елена Апполинарьевна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории технологических процессов микроэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. Получила образование на химическом факультете Белорусского государственного университета со специализацией «Химия полупроводников».

Автор более 60 научных публикаций и двух учебных пособий. Область научных интересов — закономерности электрохимических процессов на поверхности металлических и полупроводниковых материалов при их анодной и катодной обработке в жидких средах, разработка электрохимических технологических процессов для микро- и наноэлектроники.

введение

Четыре года, прошедшие после выхода первого издания этой книги, отмечены стремительным развитием нанонауки и нанотехнологий. Все возрастающая значимость этих направлений в развитии науки наглядно продемонстрирована присуждением в 2010 г. Нобелевской премии по физике работающим в Великобритании российским ученым А. Гейму и К. Новоселову за экспериментальное получение уникального по своим свойствам углеродного материала с естественным наноструктурированием — графена. По мнению специалистов этот материал и изготовленные на его основе сверхминиатюрные электронные, оптические и магнитные приборы, состоящие из десятков и сотен атомов, призваны если не заменить полностью, то по крайней мере существенно расширить возможности современной кремниевой электроники. И это не последнее впечатляющее достижение в области исследования наноструктур и разработки нанотехнологий¹, что в полной мере касается и наноэлектроники.

Наноэлектроника (nanoelectronics)² — область науки и техники, занимающаяся созданием, исследованием и применением электронных приборов с нанометровыми размерами элементов, в основе функционирования которых лежат квантовые эффекты. Типичные размеры элементов, с которыми имеет дело наноэлектроника — от единиц до сотен нанометров.

Следует различать понятия «наноразмерные структуры» и «низкоразмерные структуры». В первом случае главным признаком является линейный размер структуры, который хотя бы в одном направлении должен соответствовать нанометровому диапазону. Низкоразмерными структурами (low-dimensional structures)

Приставка «нано-» обозначает одну миллиардную долю той единицы измерения, перед которой она поставлена. Так, один нанометр равен одной миллиардной доле метра, т. е. 1 нм = 10⁻⁹ м.

² Здесь и далее основные русскоязычные термины сопровождаются их англоязычными эквивалентами, что призвано облегчить последующее чтение и понимание оригинальных публикаций на английском языке.

называют структуры, у которых, по крайней мере, один размер равен нулю. Такое определение носит, конечно, условный характер, поскольку реальный физический мир состоит из трехмерных объектов. Например, толщина сконструированной из атомов плоскости равна не нулю, а диаметру одного атома, что составляет около 10⁻¹⁰ м. Нужно понимать: двумерные, одномерные и нульмерные структуры не являются таковыми в строгом геометрическом смысле, а называются так лишь потому, что их размер в одном, двух или трех линейных направлениях меньше определенного «критического» значения, ниже которого физические свойства структуры в этом направлении (направлениях) становятся существенно отличными от свойств объемного (трехмерного) материала, из которого данная структура изготовлена. В твердотельных структурах это размеры порядка нанометра. В научной и технической литературе наноразмерные структуры часто называют наноструктурами (nanostructures). Квантово-механические явления в них являются доминирующими, что и определяет их специфические электронные, оптические, магнитные и другие свойства.

В первой главе данного учебника рассмотрены фундаментальные физические эффекты, имеющие место в наноструктурах и обусловленные их пониженной мерностью. Дана классификация элементарных и комбинированных низкоразмерных структур. Описаны подходы, позволяющие формировать такие структуры в полупроводниках.

Развитию нанотехнологий во многом способствовало постоянное совершенствование традиционных методов изготовления полупроводниковых приборов, таких как химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия и электронно-лучевая литография. Кроме того применение сканирующих атомарно острых зондов и саморегулирующихся процессов значительно расширило возможности создания твердотельных наноструктур. Нанотехнологические приемы постоянно совершенствуются, появляются все новые и новые методы. Во второй главе основное внимание уделено методам, уже прошедшим экспериментальную проверку и использующимся достаточно широко. Описаны и некоторые подходы, которые хоть и кажутся сегодня «экзотическими», завтра вполне могут превратиться в коммерческие.

Третья глава посвящена особенностям транспорта (переноса) носителей заряда в низкоразмерных структурах. Главный акцент сделан на то, что размеры наноструктур сравнимы с длиной свободного пробега электронов или дырок. Это приводит к свободному перемещению носителей через наноструктуру без рассеяния на лефектах, примесях и фононах. Так как фазы невзаимодействуюших электронных волн сохраняются на всем пути их следования, то весьма естественно ожидать интерференции электронных волн. Кроме того, в наноструктурах нарушается большинство предположений, на которых основано использование уравнения Больцмана для описания переноса носителей заряда. Транспорт носителей заряда, обусловленный, с одной стороны, волновой природой электрона (волнам свойственна непрерывность), а с другой дискретностью переносимого им заряда, рассматривается как квантовый режим переноса. Он принципиально отличается от классического режима, в котором длина свободного пробега электронов намного меньше размеров структуры, в которой они находятся, а сами электроны считаются классическими частицами. На транспорт носителей заряда накладывает свой отпечаток и специфическая для низкоразмерных структур дискретность разрешенных энергетических состояний. В этой главе приведены примеры электронных приборов, основанных на рассматриваемых явлениях и эффектах.

Каждая тема в названных частях учебника завершается вопросами для самопроверки и закрепления рассмотренного теоретического материала. В разделе «Практикум» собраны задачи, полезные для практического освоения дисциплины. Вспомогательные материалы, включающие рекомендуемую дополнительную литературу, краткий обзор о Нобелевских лауреатах и словарь терминов даны в Приложениях.

При представлении материала использованы термины, основные понятия и определения из энциклопедического справочника по нанонауке и нанотехнологиям — V. E. Borisenko, S. Ossicini, *What is What in the Nanoworld* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012) и материалы ранее вышедшего учебного пособия В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, Е. А. Уткина, *Наноэлектроника* (Бином. Лаборатория знаний, Москва, 2009).

Авторы выражают признательность Ф. Ф. Комарову, С. К. Лазаруку, Д. Б. Мигасу, Л. А. Опенову, Л. Н. Патрикееву, А. А. Позняку, Г. П. Яблонскому за полезное критическое обсуждение материалов, вошедших в данный учебник, и конструктивные предложения по его совершенствованию.

Надеемся, что приведенные в книге материалы позволят читателю овладеть физическими и технологическими основами наноэлектроники и использовать их для дальнейшего развития этого перспективного направления.

ГЛАВА

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Наноэлектроника, как самостоятельная область науки и техники, сформировалась во второй половине XX века. В ее основу легли последние достижения физики конденсированного состояния, квантовой механики, физики низкоразмерных систем, квантовой химии, а также технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. В историческом ракурсе главные вехи формирования этих основ и их последующее практическое воплощение можно проследить по содержанию научных исследований и разработок, удостоенных Нобелевских премий по физике и химии. В кратком изложении они даны в разделе «Нобелевские лауреаты: история познания наномира», помещенном в Приложения.

В данной главе учебника представлены основные группы квантово-механических явлений, определяющих закономерности функционирования наноэлектронных приборов, типы и особенности твердотельных структур, из которых конструируются эти приборы.

1.1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

Поведение подвижных носителей заряда (электронов и дырок) в низкоразмерных структурах определяют три группы фундаментальных явлений: квантовое ограничение, баллистический транспорт и квантовая интерференция, а также туннелирование (рис. 1.1). Все эти эффекты по своему происхождению представляют собой типичные квантово-механические явления.

Квантовое ограничение возникает, когда свободное движение электронов в одном из направлений оказывается ограниченным потенциальными барьерами, образующими наноструктуру, в которой эти электроны находятся. Оно изменяет спектр разрешенных



Рис. 1.1. Физические явления в низкоразмерных структурах, используемые в наноэлектронных приборах

энергетических состояний и влияет на перенос носителей заряда через наноструктуры. Транспорт носителей заряда может, в принципе, осуществляться как параллельно, так и перпендикулярно потенциальным барьерам. В случае движения носителей вдоль потенциальных барьеров доминирующими эффектами оказываются баллистический транспорт и квантовая интерференция. Прохождение же носителей заряда через потенциальные барьеры происходит исключительно посредством их туннелирования, что и обеспечивает перенос носителей заряда из одной области наноэлектронного прибора в другую.

Рассмотрим физическую природу и основные закономерности проявления перечисленных фундаментальных явлений.

1.1.1. Квантовое ограничение

Свободный электрон, движущийся в трехмерной системе (3D), имеет кинетическую энергию, величина которой, в соответствии с пространственными компонентами его импульса p_x, p_y, p_z , составляет

$$E = \frac{1}{2m^*} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right)$$
(1.1.1)

или, в волновом представлении,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \Big(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \Big), \qquad (1.1.2)$$

где m^* — эффективная масса электрона (в твердых телах она обычно меньше, чем масса покоя электрона m_0), \hbar — приведенная постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$); k_x , k_y , k_z — пространственные компоненты волнового вектора **k**. Плотность электронных состояний при этом является непрерывной параболической функцией энергии:

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

В низкоразмерной структуре свободное движение электрона ограничено, по крайней мере, в одном направлении, а именно в направлении (или направлениях), в котором геометрический размер данной структуры сравним с длиной волны, соответствующей этому электрону, т. е. с длиной волны де Бройля³ $\lambda = h/(m^*\nu)$, где скорость движения электрона ν может быть принята равной скорости, соответствующей энергии электрона на уровне Ферми. Для справки: длина волны де Бройля в металлах находится в пределах 0,1–1,0 нм, а в полупроводниках может достигать 100 нм.

В направлении, ограничивающем свободное движение электрона в низкоразмерной структуре (пусть это будет направление вдоль оси x), потенциальная энергия электрона может быть представлена в виде бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы — т. е. квантовым колодцем с бесконечно высокими краями, как это показано на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Потенциальная яма и волновые функции электронов в ней

³ Л. де Бройль в своей статье *L. de Broglie*, Ondes et quanta, C. R. Acad. Sci. (Paris) 177, 507–510 (1923) впервые указал на возможность проявления электроном волновых свойств. В 1929 г. он был удостоен Нобелевской премии по физике за открытие волновой природы электрона.

Бесконечно высокий потенциальный барьер делает невозможным нахождение электрона за границами области 0 < x < a. Таким образом, волновая функция электрона должна обращаться в нуль на границах потенциальной ямы, т. е. при x = 0 и x = a. Такому условию отвечает лишь ограниченный набор волновых функций. Это — стоячие волны с длиной λ , определяемой соотношением

$$\lambda_n = 2a/n, \tag{1.1.3}$$

где n = 1, 2, Соответствующие разрешенные значения волнового вектора дискретны и равны

$$k_n = 2\pi / \lambda_n = n\pi / a. \tag{1.1.4}$$

Как следствие, энергии разрешенных энергетических состояний электрона в яме тоже оказываются дискретными. Спектр этих состояний в яме с бесконечной высотой стенок (потенциальных барьеров, ограничивающих яму) и шириной *а* имеет вид

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8m^* a^2}.$$
 (1.1.5)

Целое число *n* является квантовым числом, обозначающим квантовое состояние. Таким образом, электрон, помещенный в ограниченную область пространства, может занимать только дискретные энергетические уровни. Самое низкое состояние имеет энергию

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2},\tag{1.1.6}$$

которая всегда больше нуля. Ненулевая минимальная энергия отличает квантово-механическую систему от классической, для которой энергия частицы, находящейся на дне потенциальной ямы, равна нулю. Кроме того, разрешенные значения энергии для электрона оказываются квантованными и пропорциональными *n*².

Чтобы удовлетворить соотношению неопределенностей $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ (в нашем случае $\Delta x = a$), неопределенность импульса электрона должна быть $\Delta p \geq \hbar/(2a)$, что отвечает минимальному изменению энергии $\Delta E = (\Delta p)^2/(2m^*) = \hbar^2/(8m^*a^2)$, которое, с точностью до множителя $\pi^2/4$, соответствует приведенному выше выражению для E_1 . Таким образом, принцип неопределенности также приводит к выводу о ненулевом значении минимальной энергии электрона в потенциальной яме.

Следует иметь в виду, что величина энергетического зазора между разрешенными состояниями электрона в квантовой яме зависит от потенциального рельефа стенок ямы. Так для параболической квантовой ямы, потенциальная энергия в которой описывается выражением

$$U(x) = Ax^2/2, (1.1.7)$$

где коэффициент *A* по аналогии с классическим гармоническим осциллятором имеет смысл коэффициента упругости, отражающего действие линейной возвращающей силы $F = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -Ax$, решение стационарного уравнения Шрёдингера дает эквидистантно

шение стационарного уравнения шредингера дает эквидистантно расположенные разрешенные энергетические уровни

$$E_n = (n - \frac{1}{2})\hbar\omega,$$
 (1.1.8)

где $\omega = \sqrt{A/m^*}$ — круговая частота колебаний; n = 1, 2, ...

Задавая определенный потенциальный рельеф стенок ямы, можно получать как требуемое для приборной реализации значение минимальной энергии E_1 , так и необходимые зазоры между разрешенными энергетическими состояниями электронов (дырок) в яме.

Ограничение движения электронов (дырок) в низкоразмерной структуре, приводящее вследствие их квантово-волновой природы к конечному (ненулевому) минимальному значению их энергии и к дискретности энергий разрешенных состояний, называют *квантовым ограничением* (*quantum confinement*)⁴. В твердых телах квантовое ограничение может быть реализовано в трех пространственных направлениях. Число направлений, в которых эффект квантового ограничения отсутствует, используется в качестве критерия для классификации элементарных низкоразмерных структур по трем группам: квантовые пленки, квантовые шнуры и квантовые точки. Схематически они показаны на рис. 1.3.

Квантовые пленки (quantum films) представляют собой двумерные (2D) структуры, в которых квантовое ограничение действует только в одном направлении — перпендикулярно пленке (направление z на рис. 1.3). Носители заряда в таких структурах могут свободно двигаться в плоскости xy. Их энергия складывается из дискретных значений, определяемых эффектом квантового

⁴ Впервые рассмотрено в работе: А. Л. Эфрос, Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре, ФТП 16(7), 1209–1214 (1982).



Рис. 1.3. Элементарные низкоразмерные структуры, их энергетические диаграммы и плотности состояний n(E) в сравнении с трехмерной структурой

ограничения в направлении z (в соответствии с толщиной пленки l_{z}), и непрерывных составляющих в направлениях x и y:

$$E_{n} = \frac{\hbar^{2} \pi^{2} n^{2}}{2m^{*} l_{x}^{2}} + \frac{\hbar^{2} k_{x}^{2}}{2m^{*}} + \frac{\hbar^{2} k_{y}^{2}}{2m^{*}}, \ n = 1, 2, \dots.$$
(1.1.9)

Первый член в правой части выражения (1.1.9) записан для случая изотропной эффективной массы электронов и бесконечно большого ограничивающего потенциального барьера. Для барьера с конечного высотой U_0 разрешенные уровни энергии находятся из трансцендентного уравнения

$$E_{n} = \frac{\hbar^{2} \pi^{2}}{2m^{*} l_{z}^{2}} \left[n - \operatorname{arcctg}\left(\sqrt{\frac{U_{0}}{E_{n}}} - 1\right) \right]^{2}.$$
(1.1.10)

В k-пространстве энергетическая диаграмма квантовой пленки представляет собой семейство параболических зон, которые, перекрываясь, образуют подзоны. Минимальная энергия электрона в n-й подзоне задается соотношением (1.1.5). Электрон с такой энергией неподвижен в плоскости пленки.

Волновой вектор электрона имеет составляющие лишь в плоскости *ху*, и зависимость плотности электронных состояний от энергии в квантовой пленке принимает ступенчатый вид вместо параболической зависимости в трехмерных структурах:

$$n_{\rm 2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 l_z} \sum_i \theta(E - E_i); \ i = 1, 2, ...,$$
(1.1.11)

где $\theta(E - E_i)$ — ступенчатая функция. Общая концентрация электронов в квантовой пленке из полупроводникового материала в равновесных условиях:

$$n_{0} = \frac{m^{*}k_{B}T}{\pi\hbar^{2}l_{z}} \sum_{i} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_{F} - E_{c} - E_{i}}{kT}\right)\right], \quad (1.1.12)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E_F — энергия уровня Ферми для электронов, E_c — энергия дна зоны проводимости полупроводника.

Электроны в квантовых пленках обычно называют **двумер**ным электронным газом (two-dimensional electron gas, 2DEG). **Квантовые шнуры** (quantum wires)⁵ — это одномерные (1D) структуры. В отличие от квантовых пленок, они имеют не один, а два нанометровых размера, в направлении которых и действует эффект квантового ограничения. Носители заряда могут свободно двигаться только в одном направлении — вдоль оси шнура. Таким образом, вклад в энергию носителя заряда дают кинетическая составляющая вдоль одного направления и квантованные значения в двух других направлениях:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* l_y^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 m^2}{2m^* l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}; \ n, m = 1, 2, \dots.$$
 (1.1.13)

Для каждой пары дискретных уровней в направлениях квантового ограничения плотность электронных состояний в квантовом шнуре зависит от энергии по закону $E^{-1/2}$:

$$n_{1D}(E) = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi \hbar l_y l_z} \sum_{i,j} \left(E - E_{i,j} \right)^{-1/2}; \ i,j = 1, 2, \dots .$$
 (1.1.14)

Концентрация электронов в шнуре описывается выражением

$$n_{0} = \frac{\left(2m^{*}k_{B}T/\pi\right)^{1/2}}{\hbar l_{z}l_{y}} \sum_{i,j} F_{-1/2}\left(\frac{E_{F}-E_{c}-E_{i,j}}{k_{B}T}\right), \quad (1.1.15)$$

где $F_{-1/2}$ — интеграл Ферми с индексом -1/2.

Квантовые точки (quantum dots) — это нульмерные (0D) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех направлениях. В каждом из этих направлений энергия электрона оказывается квантованной в соответствии с (1.1.5). Так для квантовых точек в форме куба со стороной *a*

$$E_{1,cube} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2} = \frac{3\hbar^2}{8m^* a^2},$$
 (1.1.16)

плотность состояний представляет собой набор острых пиков, описываемых δ-функциями:

$$n_{0D}(E) = \frac{2}{l_x l_y l_z} \sum_{i,j,k} \delta(E - E_{i,j,k}); \quad i, j, k = 1, 2, \dots, \quad (1.1.17)$$

⁵ В русскоязычной научной и учебной литературе оригинальный англоязычный термин "guantum wires" иногда переводится также как «квантовые нити», «квантовые провода» и «квантовые проволоки», хотя наиболее точным и благозвучным, по нашему мнению, является его перевод именно как «квантовые шнуры».

где $E_{i,j,k}$ — разрешенные значения энергии, определяемые квантовым ограничением, соответственно, в направлениях x, y, z. С учетом этого концентрация электронов в такой квантовой точке:

$$n_0 = \frac{2}{l_x l_y l_z} \sum_{i,j,k} \left[1 + \exp\left(\frac{E_c + E_{i,j,k} - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1}.$$
 (1.1.18)

Если квантовая точка представляет собой сферу диаметром *a*, самое низкое разрешенное энергетическое состояние для электронов в ней

$$E_{1,sphere} = \frac{h^2}{2m^*a^2}.$$
 (1.1.19)

Очевидно, что состояние с минимальной энергией в сферической квантовой точке при одном и том же характерном размере *а* выше, чем в кубической. Это вполне объяснимо, так как сфера имеет меньший объем ($\pi a^3/6 < a^3$) и условия квантового ограничения в ней более «жесткие».

Минимальная энергия E_{min} , необходимая для создания электронно-дырочных пар в квантовой точке, включает, по крайней мере, три составляющие. Первая составляющая — это ширина запрещенной зоны материала $E_{g, bulk}$, из которого изготовлена данная квантовая точка. Другая важная составляющая представляет собой минимальную энергию E_{conf} , определяемую условиями квантового ограничения для электронов и дырок в квантовой точке:

$$E_{conf} = E_{conf}^{electr} + E_{conf}^{hole} = \frac{h^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \qquad (1.1.20)$$

где m_e^* и m_h^* — эффективные массы электронов и дырок соответственно. Третья составляющая определяется кулоновским взаимодействием электронов и дырок. Для сферической квантовой точки, изготовленной из материала с диэлектрической проницаемостью ε ,

$$E_{coul} = -\frac{1.8e^2}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 a}.$$
 (1.1.21)

В итоге

$$E_{\min} = E_{g,bulk} + E_{conf} + E_{coul} =$$

= $E_{g,bulk} + \frac{h^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 a}.$ (1.1.22)

Данное выражение можно использовать для оценки зависимости длины волны люминесценции квантовых точек от их размера. В качестве дополнительного члена в него иногда включают так называемую ридберговскую пространственную корреляционную энергию для объемного полупроводника, величина которой составляет +0,284*E*_R, где

$$E_{R} = e^{4} \left(\frac{1}{m_{e}^{*}} + \frac{1}{m_{h}^{*}} \right)^{-1} / 2 \left(\varepsilon \varepsilon_{0} \hbar \right)^{2}.$$
 (1.1.23)

Из-за сходства энергетических характеристик атомов и квантовых точек последние иногда называют «искусственными» атомами. Квантовые точки состоят из сравнительно небольшого числа атомов. В этом отношении к ним близки атомные кластеры и нанокристаллиты (кристаллиты нанометровых размеров), где также имеет место эффект квантового ограничения.

Наглядным примером проявления квантового ограничения в низкоразмерных структурах является фотолюминесценция квантовых точек из полупроводниковых материалов. По мере увеличения размера квантовых точек уменьшается ширина разрешенных оптических переходов, поэтому пик люминесценции смещается из коротковолновой фиолетовой в длинноволновую красную область спектра.

Рассмотренные элементарные низкоразмерные структуры в определенном смысле являются идеализированными объектами. Очевидно, что низкоразмерные структуры, представляющие практический интерес, должны располагаться на какой-либо подложке и иметь контакт с другими структурами и функциональными элементами. Более того, приборные применения требуют комбинации нескольких элементарных структур. Но, несмотря на появление в сложных комбинированных структурах новых квантово-механических эффектов, определяющую роль в них продолжает играть квантовое ограничение.

Для изготовления низкоразмерных структур используют два принципиальных подхода, которые можно охарактеризовать как «геометрический» и «электронный». Геометрический подход предполагает привлечение технологий, обеспечивающих формирование объектов с нанометровыми размерами. Для этого применяются специальные нанотехнологические приемы, которые будут рассмотрены во второй главе данного учебника. Электронный подход основан на возможности управления размерами областей с определенным типом и концентрацией носителей заряда в полупроводниках посредством электрического поля. При этом используются как традиционные структуры металл/диэлектрик/полупроводник и металл/полупроводник, так и полупроводниковые гетероструктуры. Способы создания в полупроводниках областей с квантовым ограничением за счет внутреннего встроенного электрического поля и путем приложения внешнего электрического смещения рассмотрены далее в разделах 1.3 и 1.4.

вопросы для самопроверки

- 1. Что такое наноэлектроника?
- 2. Что такое низкоразмерная структура?
- 3. Что такое наноразмерная структура?
- 4. Какие электронные волны могут существовать в квантовом колодце, размеры которого соизмеримы с длиной волны электрона?
- 5. Каким соотношением описывается спектр разрешенных энергетических состояний электронов в прямоугольной и параболической квантовых ямах?
- 6. Какой критерий используется для классификации элементарных низкоразмерных структур?
- 7. Что такое квантовая пленка, квантовый шнур, квантовая точка?
- 8. Что такое двумерный электронный газ?

1.1.2. Баллистический транспорт носителей заряда

Особенности транспорта носителей заряда в твердотельных структурах во многом определяются процессами их рассеяния при движении из одной области структуры в другую. Электрон, сталкиваясь с другим электроном или рассеиваясь на колебаниях решетки, дефектах либо границе раздела, неизбежно изменяет свое состояние. Среднее расстояние, которое электрон проходит между двумя последовательными актами рассеяния, называют средней длиной свободного пробега (mean free path).

В макроскопических системах средняя длина свободного пробега электронов всегда намного меньше размера этих систем. Для них справедливы следующие допущения:

1) процессы рассеяния носителей заряда локальны, т. е. имеют место в определенных точках пространства;

2) рассеяние происходит непрерывно во времени;

 и рассеяние, и поля, инициирующие движение носителей заряда, настолько слабые, что вызванные ими отклонения электронной подсистемы от равновесия можно рассматривать независимо друг от друга; 4) масштаб времени для наблюдения за системой выбран таким образом, что регистрируются только те события, которые происходят за времена, превышающие среднее время между двумя ближайшими актами рассеяния.

Такие допущения позволяют использовать для описания транспорта носителей заряда в макроскопических системах кинетическое уравнение Больцмана.

В наноструктурах условия для транспорта носителей заряда существенно отличаются от таковых в макросистемах. В структурах с размером меньше длины свободного пробега перенос носителей заряда происходит без их рассеяния. Такой перенос называют *баллистическим транспортом* (*ballistic transport*). При этом перечисленные выше допущения теряют свою силу. Основные эффекты, относящиеся к баллистическому транспорту, определяются соотношением между размерами структуры, в которой имеет место перенос носителей заряда, и характерными длинами свободного пробега. Ключевыми являются длины свободного пробега, характеризующие упругое и неупругое рассеяние носителей.

Средняя длина свободного пробега при упругом рассеянии (elastic mean free path) — это среднее расстояние, которое проходит носитель заряда между двумя последовательными актами упругого рассеяния. Когда электронная система вырождена при низкой температуре, она определяется скоростью Ферми $v_F = (2E_F/m^*)^{1/2}$ $(E_F - энергия Ферми)$ и временем рассеяния $\tau_{sc} = Dd/v_F^2$ (D -коэффициент диффузии носителей заряда, d — размерность структуры) как $l = v_F \tau$.

Средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии (inelastic mean free path) — это расстояние, на котором электронная волна изменяет свою фазу вследствие рассеяния. Она равна $l_{in} = v_F \tau_{\phi}$, где τ_{ϕ} — время релаксации фазы (или энергии). Имеется и другой параметр, характеризующий неупругое рассеяние носителей заряда. Длина фазовой когерентности (phase coherence length) $l_{\phi} = (D\tau_{\phi})^{1/2}$ — это расстояние, на котором электронная волна сохраняет свою фазу (или, как еще говорят, подвижный носитель сохраняет свою фазу (или, как еще говорят, подвижный носитель сохраняет свою «фазовую память»). Следует иметь в виду, что средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии и длина фазовой когерентности представляют собой различные характеристики. Длина фазовой когерентности меньше, чем средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии. Оба эти параметра важны при анализе условий интерференции электронных волн. В твердых телах средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии больше, чем при упругом. Транспорт носителей заряда в структурах с размером больше l_{ϕ} , но меньше l_{in} происходит «квазибаллистически», т. е. со слабым рассеянием.

Важной характеристикой наноструктур является **длина волны Ферми** (*Fermi wavelength*) $\lambda_F = 2\pi/k_F$, где k_F — волновой вектор Ферми. При T = 0 электроны находятся в состояниях, определяемых соотношением $|\mathbf{k}| \le k_F$, что эквивалентно электронным волнам с длиной волны $\lambda \ge \lambda_F$.

Сравнивая размер наноструктуры со средней длиной свободного пробега электронов и с длиной волны Ферми (являющихся характеристиками материала, из которого данная структура изготовлена), можно предсказать основные особенности движения носителей заряда в этой наноструктуре. В металлах средняя длина свободного пробега электронов даже при низких температурах обычно не превышает 10 нм. что соответствует размерам типичных наноструктур или даже меньше их. По этой причине баллистический транспорт в металлических наноструктурах реализуется с трудом. Более того, длина волны Ферми в них тоже очень мала и обычно составляет 0,1-0,2 нм. Поэтому квантование энергетических уровней в металлах не является сушественным фактором (за исключением очень низких температур, когда расстояние между двумя соседними энергетическими уровнями становится сравнимым с тепловой энергией $k_{B}T$, и энергетический спектр металлических квантовых точек определяется преимущественно кулоновским взаимодействием).

Транспорт носителей заряда в полупроводниках характеризуется большой, до нескольких микрометров, средней длиной свободного пробега электронов. Некоторые важные параметры для Si и GaAs при низких температурах приведены в качестве примера в табл. 1.1. Следует иметь в виду, что эти параметры даны для носителей с энергией вблизи уровня Ферми и могут меняться в определенном диапазоне. Для горячих носителей характеристики существенно иные.

При комнатной температуре средняя длина свободного пробега электронов при неупругом рассеянии достигает 50–100 нм в Si и около 120 нм в GaAs. Очевидно, что в наноструктурах из полупроводников баллистический транспорт легко реализуется. Более того, длина волны Ферми в полупроводниках достигает 30–50 нм. Когда размер структуры сравнивается с этими длинами, квантование энергии вследствии квантового ограничения становится существенным фактором, определяющим ее электронные свойства и транспорт носителей заряда.

Параметр, единица измерения	Si	GaAs
Скорость Ферми, 10 ⁷ см/с	0,97	2,76
Длина волны Ферми, нм	39	39
Время рассеяния, 10 ⁻¹² с	1,1	3,8
Время релаксации фазы, 10^{-12} с	5,7	18
Коэффициент диффузии, 10 ³ см ² /с	0,52	1,45
Средняя длина свободного пробега при упругом рассеянии, нм	107	1050
Средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии, нм	500	5000
Длина фазовой когерентности, нм	540	1620
Эффективная масса, m_0	0,19	0,067
Время релаксации спина	14-60 мс*	5-80 пс

Таблица 1.1. Параметры, характеризующие транспорт электронов в Si и GaAs при низких температурах (~ 4 K)

* в ²⁸Si, легированном фосфором.

Идеальный баллистический транспорт носителей заряда в наноструктурах характеризуется универсальной баллистической проводимостью (universal ballistic conductance), которая не зависит от типа материала и определяется лишь фундаментальными константами. Наиболее простым прибором для иллюстрации баллистического транспорта является проводник с двумя контактами. Такой проводник схематически изображен на рис. 1.4, где сужение между двумя резервуарами с электронами играет роль проводящего квантового шнура.



Рис. 1.4. Два резервуара с электронами, соединенные проводящим каналом

Предполагается:

- в этом канале нет никаких неоднородностей, приводящих к рассеянию носителей заряда;
- связь проводящего канала с резервуарами электронов осуществляется посредством безотражательных проводников, что

24

приводит к неизбежному попаданию в резервуар всех электронов, вышедших из канала;

T = 0, и резервуары заполнены электронами вплоть до электрохимических потенциалов µ₁ и µ₂, где µ₁ > µ₂.

Если электронные состояния первого резервуара в интервале энергий от μ_2 до μ_1 полностью заняты, то между резервуарами протекает ток

$$I = (\mu_1 - \mu_2) ev(dn/d\mu), \qquad (1.1.24)$$

где e — заряд электрона; v — составляющая скорости электронов на поверхности Ферми вдоль оси канала; $dn/d\mu$ — плотность электронных состояний в канале (с учетом вырождения по спину). В квантовом шнуре $dn/d\mu = 1/(\pi\hbar v)$. Учитывая, что $\mu_1 - \mu_2 = e(V_1 - V_2)$, где V_1 и V_2 — электрические потенциалы, приводящие к различию электрохимических потенциалов в резервуарах, для проводимости квантового шнура получаем выражение

$$G = I/(V_1 - V_2) = e^2/(\pi\hbar) = 2e^2/h, \qquad (1.1.25)$$

которое описывает проводимость идеального одномерного проводника в баллистическом режиме. Она определяется только фундаментальными константами: зарядом электрона и постоянной Планка. Величину $e^2/h = 38,740$ мкСм называют квантовой единицей проводимости (quantum conductance unit) или квантом проводимости. Соответствующее сопротивление равно $h/e^2 =$ = 25812,807 Ом (квант сопротивления).

Приведенные рассуждения можно обобщить на случай, когда проводящий канал имеет более одного энергетического состояния ниже уровня Ферми. Для канала с N разрешенными состояниями (или, что то же самое, с N передающими модами) получаем

$$G = N(2e^2/h).$$

Таким образом, проводимость канала с несколькими передающими модами квантуется в единицах $2e^2/h$. Это наблюдается в структурах типа **квантового точечного контакта** (quantum point contact), который представляет собой узкую перемычку, соединяющую широкие резервуары с электронами (рис. 1.5).

Короткое сужение в «захороненном» двумерном электронном газе (2DEG) контролируется находящимися на поверхности затворами, имеющими форму направленных навстречу друг другу острых штырей. Чтобы вытеснить двумерный электронный газ из-под затворов и сформировать узкий проводящий канал, на затворы подается отрицательное смещение. Напряжение Vg опреде-



Рис. 1.5. Квантовый точечный контакт, сформированный в скрытом слое двумерного электронного газа поверхностным электродом: *а* — схематическое изображение квантового контакта; *б* — изменение его проводимости

ляет ширину канала. При увеличении отрицательного смещения ширина канала постепенно уменьшается, и канал исчезает. Если же ширина канала возрастает, то число разрешенных лежащих ниже уровня Ферми состояний увеличивается. На кривой проводимости появляются ступеньки, соответствующие числу этих состояний *N*. Следует помнить, что в случае, когда проводящий канал не является идеальным, процессы рассеяния носителей заряда приводят к уменьшению тока, поскольку вероятность переноса носителей заряда становится меньше единицы. Это необходимо учитывать при расчете проводимости канала.

Как только движение электрона становится когерентным (в том смысле, что электрон проходит через всю структуру без рассеяния), его волновая функция сохраняет свою фазу. При этом возникают разнообразные интерференционные эффекты, которые (наряду с другими особенностями транспорта носителей заряда вдоль потенциальных барьеров) рассматриваются в третьей главе.

вопросы для самопроверки

- 1. Что такое длина свободного пробега носителя заряда?
- 2. Что такое баллистический транспорт носителей заряда?
- 3. Какими параметрами характеризуют транспорт носителей заряда в твердотельных структурах?

- 4. Как соотносятся средние длины свободного пробега носителей заряда при неупругом и упругом рассеянии?
- 5. Чему равна квантовая единица проводимости?
- 6. Что такое квантовый точечный контакт?

1.1.3. Туннелирование носителей заряда

Термин «*туннелирование*» (*tunneling*) означает перенос частицы через область, ограниченную потенциальным барьером, высота которого больше полной энергии данной частицы (или проникновение частицы в эту область). Такой эффект невозможен с точки зрения классической механики, однако имеет место для квантовых частиц, которым, как известно, присущ корпускулярно-волновой дуализм. Волновые свойства квантовых частиц приводят и к другому, аномальному с точки зрения классической механики, эффекту — надбарьерному отражению. Основные закономерности этих явлений рассмотрены ниже.

Взаимодействие квантовых частиц с различными потенциальными барьерами иллюстрирует рис. 1.6.



Рис. 1.6. Взаимодействие квантовой частицы с полной энергией E со ступенчатым барьером конечной высоты U_0 , с бесконечно высоким потенциальным барьером и с прямоугольным барьером высотой U_0 и шириной a

Согласно классической механике, частица с энергией $E < U_0$, движущаяся слева направо, т. е. приближающаяся к потенциальному барьеру, отразится от него и начнет двигаться в обратном направлении. Если же $E > U_0$, то частица продолжит движение в прежнем направлении. В квантовой механике картина иная.

На языке квантовой механики движение частицы в одномерном потенциальном поле U(x) описывается уравнением Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x) = E\psi(x), \qquad (1.1.27)$$

где m^* — эффективная масса частицы; $\psi(x)$ — ее волновая функция.

Если энергия квантовой частицы больше высоты ступенчатого барьера ($E > U_0$), то в области перед потенциальным барьером, где U(x) = 0, решение уравнения Шрёдингера для частицы с импульсом $k_1 = (1/\hbar)\sqrt{2m^*E}$ имеет вид суперпозиции двух волн:

$$\psi = A' \exp(ik_1 x) + B \exp(-ik_1 x),$$
 (1.1.28)

где A' и B — константы; і — мнимая единица. Волновую функцию обычно нормируют таким образом, что A' = 1. Первый член в (1.1.28) соответствует падающей на барьер волне, движущейся вдоль оси x слева направо. Второй член описывает отраженную волну, движущуюся вдоль оси x в противоположном направлении.

При $x \to \infty$ волновая функция прошедшей над потенциальным барьером частицы имеет асимптотический вид:

$$\Psi = A \exp(ik_2 x), \qquad (1.1.29)$$

где $k_2 = (1/\hbar)\sqrt{2m^*(E - U_0)}$. Плотность потока в падающей волне пропорциональна k_1 , в отраженной — $k_1|B|^2$, а в прошедшей — $k_2|A|^2$. Коэффициент прохождения частицы через границу потенциального барьера, определяемый как отношение плотности потока в прошедшей волне к плотности потока в падающей волне равен

$$T(E) = \frac{k_2}{k_1} |A|^2.$$
(1.1.30)

Этот параметр также называют коэффициентом туннельной прозрачности барьера. Коэффициент отражения частицы от потенциального

барьера, определяемый отношением плотности отраженного потока к плотности падающего потока, равен

$$R(E) = |B|^{2} = 1 - \frac{k_{2}}{k_{1}} |A|^{2}. \qquad (1.1.31)$$

Очевидно, что R(E) = 1 - T(E).

Постоянные A и B, определенные из условия непрерывности волновой функции и ее первой производной при $x = x_0$, равны

$$A = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}, \quad B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}.$$
 (1.1.32)

Тогда коэффициенты отражения и прохождения имеют вид:

$$R(E) = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2, \quad T(E) = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad (1.1.33)$$

откуда следует, что при $E = U_0$ ($k_2 = 0$) коэффициент отражения R обращается в единицу, а коэффициент прохождения — в нуль. С ростом энергии частицы коэффициент отражения уменьшается и стремится к нулю при $E \to \infty$, так как $R \approx (U_0/4E)^2$ при $E >> U_0$.

Если квантовая частица движется над прямоугольным потенциальным барьером высотой U_0 и конечной шириной $a = x_2 - x_1$, то решение уравнения Шрёдингера для каждой из трех областей имеет вид:

$$\psi_1 = \exp(ik_1x) + C \exp(-ik_1x), \text{ при } x < x_1,$$

$$\psi_2 = D \exp(ik_2x) + F \exp(-ik_2x), \text{ при } x_1 < x < x_2, \quad (1.1.34)$$

$$\psi_3 = G \exp(ik_1x), \text{ при } x > x_2,$$

где волновые векторы k_1 и k_2 определены выше; C, D, F, G константы. В выражениях (1.1.34) члены $\exp(ik_1x)$ и $C \exp(ik_1x)$ описывают падающую и отраженную волны, соответственно, а $G \exp(ik_1x)$ — прошедшую волну. Постоянные C, D, F, G определяются из условий непрерывности волновой функции и ее первой производной в точках $x = x_1$ и $x = x_2$.

Коэффициент прохождения частицы в данном случае определяется как $T(E) = |G|^2$, что приводит к выражению:

$$T(E) = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 [\sin(ak_2)]^2 + 4k_1^2 k_2^2}.$$
 (1.1.35)

Максимум коэффициента прохождения, T(E) = 1, достигается для частиц с энергиями

$$E = U_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} n^2$$
, rge $n = 0, 1, 2, ...$ (1.1.36)

При других значениях энергии наблюдается частичное отражение падающих на барьер частиц. Таким образом, из квантовой теории следует, что даже когда энергия падающей на потенциальный барьер частицы больше высоты этого барьера, коэффициент ее отражения может быть отличен от нуля. Этим квантовая частица отличается от классической, для которой никакого отражения в подобной ситуации быть не может.

Рассмотрим теперь другой практически важный случай, когда квантовая частица взаимодействует с прямоугольным потенциальным барьером шириной *a*, высота которого больше ее энергии $(E < U_0)$. Классическая частица не может пройти через такой барьер. Она будет отражаться в так называемых классических точках поворота. **Точка поворота** (turning point) — это точка с координатой *x*, в которой кинетическая энергия частицы обращается в нуль, т. е. ее полная энергия будет равна потенциальной энергии барьера U(x). Для прямоугольного барьера точки поворота совпадают с координатами его границ (точки x_1 и x_2 на рис. 1.6). Достигнув точки поворота, частица меняет направление своего движения и начинает двигаться в обратном направлении.

Для квантовой частицы решение уравнения Шрёдингера в каждой из трех областей (перед барьером, внутри него и за ним) имеет вид:

$$\psi_1 = \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x),$$
 при $x < x_1,$
 $\psi_2 = A_2 \exp(-\zeta x) + B_2 \exp(\zeta x),$ при $x_1 < x < x_2,$ (1.1.37)
 $\psi_3 = A_3 \exp(ik_1x),$ при $x > x_2,$

где волновой вектор k_1 определяется выражением (1.1.4), $\zeta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^*(U_0 - E)}; A_2, A_3, B_1, B_2, -$ константы.

В выражениях (1.1.37) члены $\exp(ik_1x)$ и $B_1\exp(-ik_1x)$ описывают падающую и отраженную волны, а $A_3\exp(ik_1x)$ — волну, прошедшую через барьер. Существование прошедшей через барьер волны, отвечающей квантовой частице с энергией меньше высоты барьера, называют туннельным эффектом. Для его количественного

описания используют коэффициент туннельной прозрачности барьера. В нашем случае этот коэффициент равен:

$$T(E) = \frac{4k_1^2 \varsigma^2}{(k_1^2 + \varsigma^2)^2 [\operatorname{sh}(a_{\varsigma_2})]^2 + 4k_1^2 \varsigma^2}.$$
 (1.1.38)

Если выполняется условие $a_{\zeta_2} >> 1$, то выражение для коэффициента туннельной прозрачности упрощается:

$$T(E) \cong T_0 \exp\left(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt[5]{2m^*(U_0 - E)}\right), \qquad (1.1.39)$$

где $T_0 = 16E(U_0 - E)/U_0^2$.

Прозрачность потенциального барьера произвольной формы можно оценить с помощью выражения:

$$T(E) \cong \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m^*[U(x)-E]dx}\right),$$
 (1.1.40)

где x_1 и x_2 — точки поворота, определяемые из условий $E = U(x_1) = U(x_2)$. Коэффициент отражения при этом определяется с использованием соотношения R(E) = 1 - T(E).

Одним из практически важных случаев является взаимодействие квантовых частиц с потенциальным барьером, имеющим близкую к δ -функции форму. Такие барьеры характеризуются произведением aU_0 . Для них справедливо выражение

$$T(E) = \left(1 + \frac{2\pi^2 m^* a^2 U_0^2}{hE}\right)^{-1}.$$
 (1.1.41)

Коэффициент прохождения δ-образного барьера с ростом энергии частицы увеличивается квазилинейно в области относительно низких энергий, а потом выходит на константу, равную единице в области высоких энергий. Рис. 1.7 качественно иллюстрирует изменение коэффициента прохождения барьера прямоугольной формы и барьера, описываемого δ-функций.

Процесс туннелирования электронов в твердотельных структурах характеризуется временами порядка $10^{-13} \div 10^{-15}$ с. Теоретически найдено⁶ выражение, отражающее взаимосвязь времени туннелирования электронов с энергией *E* через прямоугольный потенциальный барьер высотой U_0 : $\tau = \hbar/[E(U_0 - E)]^{1/2}$. Из него видно, что

⁶ T. E. Hartman, Tunneling of a wave packet, J. Appl. Phys. 33(12), 3427 (1962).



Рис. 1.7. Коэффициент прохождения электронами различных потенциальных барьеров как функция приведенной энергии E^* , которая для прямоугольного барьера равна E/U_0 , а для δ-образного барьера $-E/U_0^*$, где $U_0^* = m_0 a^2 U_0^2 / h^2$

время туннелирования зависит только от энергии частицы и высоты барьера. Минимальное значение времени, равное \hbar/E , достигается при $E = 0.5 U_0$. Очевидно также, что время туннелирования не зависит ни от массы частицы, ни от ширины потенциального барьера, т. е., туннелируя через «толстые» барьеры, квантовые частицы могли бы достигать сверхсветовых значений скорости движения. Данное следствие называют «парадоксом Хартмана», и пока оно не получило всестороннего понимания.

Туннелирование электронов является достаточно общим явлением для твердотельных структур. В низкоразмерных структурах это явление приобретает специфические особенности, отличающие его от эффектов в объемных системах. Одна из таких особенностей связана с дискретной природой переносимого электронами заряда и обнаруживает себя в явлении, которое получило название «одноэлектронное туннелирование». Другая особенность определяется дискретностью энергетических состояний носителей заряда в полупроводниковых наноструктурах с квантовыми колодцами, которая возникает из-за квантового ограничения. Туннельный перенос носителей заряда через потенциальный барьер с определенного уровня в эмиттирующей области на энергетически эквивалентный ему уровень в квантовом колодце происходит с сохранением энергии и импульса электрона. Такое совпадение уровней приводит к возрастанию туннельного тока (эффект резонансного туннелирования). Более того, в наноструктурах, содержащих магнитные и немагнитные материалы, определенная спиновая поляризация электронов оказывает влияние на вероятность их туннелирования через потенциальные барьеры. Это лежит в основе функционирования ряда спинтронных приборов, рассмотренных в третьей главе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое туннелирование квантовой частицы?
- 2. Каким соотношением описывается туннельная прозрачность прямоугольного потенциального барьера конечной ширины?
- 3. Каким соотношением описывается туннельная прозрачность потенциального барьера произвольной формы?
- 3. Что такое точка поворота?

1.1.4. Спиновые эффекты

Спин, будучи одной из фундаментальных характеристик электрона, приводит к появлению новых особенностей транспорта носителей заряда в наноструктурах. Спиновые эффекты возникают, когда в материале появляется спиновый дисбаланс заселенности уровня Ферми. Такой дисбаланс обычно присутствует в ферромагнитных материалах, у которых плотности вакантных состояний для электронов с различными спинами практически идентичны, однако эти состояния существенно различаются по энергии, как схематически показано на рис. 1.8 (здесь и далее под различными спинами электрона понимаются различные проекции его спина на ось квантования). Энергетический сдвиг приводит к заполнению разрешенных зон электронами с одним определенным спином и к появлению у



Рис. 1.8. Плотности состояний электронов с различными спинами в немагнитном и ферромагнитном материале и обмен электронами между ними

материала собственного магнитного момента (намагниченности). Заселенность энергетических зон электронами с разным спином определяет как спиновую поляризацию инжектируемых из такого материала электронов, так и особенности транспорта носителей заряда через него.

Собственную спиновую поляризацию электронов в материале определяют как отношение разности концентраций электронов с различными спинами (n_{\uparrow} и n_{\downarrow}) к их общей концентрации:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}.$$
 (1.1.42)

Электрический ток в твердотельных структурах, составленных из материалов с различной спиновой поляризацией, зависит от спиновой поляризации носителей заряда и спиновой поляризации областей, через которые эти носители движутся. Электроны, инжектированные с определенным спином, могут занять в коллекторе только вакантные места с такой же ориентацией спина. Электрон, первоначально спин-поляризованный в инжектирующем электроде, по мере движения изменяет (из-за рассеяния) как свой импульс, так и свой спин. Для практических применений важно знать, как долго электрон «помнит» свою спиновую ориентацию. В качестве характеристики «спиновой памяти» используют среднее расстояние, проходимое электроном до изменения своего спина. Его называют длиной спиновой релаксации (spin relaxation length) l. В твердых телах ее величина превышает 100 нм и определяется спин-независимым средним свободным пробегом электронов, в качестве которого целесообразно рассматривать среднюю длину свободного пробега при неупругом рассеянии l_{in}, поскольку при изменении направления спина рассеянного электрона баланс по импульсу в системе взаимодействующих частиц не сохраняется. Тогда $l_s = (l_{in}v_F \tau_{\uparrow\downarrow})^{1/2}$, где v_F — скорость Ферми; $\tau_{\uparrow\downarrow}$ — время релаксации спина. Длина спиновой релаксации определяется, главным образом, процессами спин-орбитального и обменного рассеяния. При идентичном составе материала в кристаллах она больше, чем в аморфной фазе.

Наиболее яркое проявление спиновых эффектов резонно ожидать в материалах с наибольшей спиновой поляризацией электронов. Это стимулирует поиск материалов со 100%-й спиновой поляризацией. На практике же пока используются материалы с частичной спиновой поляризацией — металлы и их сплавы, оксиды, магнитные полупроводники. Их примеры даны в табл. 1.2 и 1.3.

Материал Поляри- зация, %		Температура Кюри, К Материа		Поляри- зация, %	Температура Кюри, К	
Со	42	1388	NiFe ₂ O ₄	22	858	
Fe	46	1043	CoFe ₂ O ₄	77	796	
Ni	46	627	CrO ₂	90	386	
Ni ₈₀ Fe ₂₀ *	45	~770	MnAs	44-50	318	
CoFe	47	1243	MnBi	77	630	
CoFeB	51	1100	MnSb	98	587	
NiMnSb	58	730				

Таблица 1.2.	Максимальная спиновая поляризация электронов
	проводимости в различных материалах при комнатной
	температуре и их температура Кюри**

* Сплав Ni₈₀Fe₂₀ называют пермаллой.

** Температура Кюри – температура, выше которой происходит переход вещества из ферромагнитного в парамагнитное в состояние. Аналог температуры Кюри для антиферромагнетиков называют температурой Нееля.

Таблица 1.3.	Примеры	сплавов Хейслера	и их температуры К	юри
--------------	---------	------------------	--------------------	-----

Материал	Ni ₂ MnAl	Ni ₂ MnGa	Ni ₂ MnGe	Co ₂ NiGa	Co ₂ MnGa
Температура Кюри, К	350	340	320	670	690

Анализируя экспериментальные данные по спиновой поляризации, следует иметь в виду, что этот параметр чувствителен к технологии получения материала, к его структуре и наличию в нем примесей.

Среди ферромагнетиков наиболее высокой спиновой поляризацией носителей заряда при комнатной температуре обладают сплавы Хейслера (Heusler alloys). Они образуются металлами, атомы которых в чистом состоянии имеют лишь частичное магнитное упорядочение, а в сплаве спины всех его атомов оказываются ориентированными в одном направлении, что обеспечивает до 100% спиновой поляризации электронов на уровне Ферми. Параметры решеток таких сплавов варьируются в достаточно широких пределах без изменения структуры, что облегчает их интеграцию с полупроводниковыми материалами.

Наряду с типичными ферромагнетиками значительные перспективы практического использования имеют полупроводники, легированные высокими концентрациями (до нескольких атомных процентов) магнитных примесей. Их называют **разбавленными маг**нитными полупроводниками (deluted magnetic semiconductors,
DMS). Исходными материалами являются полупроводниковые соединения $A^{III}B^{v}$, $A^{II}B^{vI}$, кремний, германий, а в качестве магнитной примеси чаще всего применяют марганец. В таких материалах удается получить спиновую поляризацию носителей заряда вплоть до 80%, хотя температура Кюри для большинства исследованных разбавленных магнитных полупроводников порядка 100 К.

Уникальные физические свойства разбавленных магнитных полупроволников обусловлены взаимолействием подвижных носителей заряда с магнитными моментами частично заполненных электронных оболочек атомов примеси. В настоящее время нет универсальной теории, объясняющей природу ферромагнетизма в различных разбавленных магнитных полупроводниках. Рассматривают несколько возможных механизмов. В частности предполагается⁷, что локализованные электроны входят в состав частично заполненных d- или f-оболочек магнитных атомов, а связь между ними осуществляется подвижными электронами проводимости. Вклад спина электронов проводимости в полный момент ферромагнитного кристалла мал по сравнению с вкладом электронов магнитной примеси, однако именно свободные электроны делают возможным магнитное упорядочение и определяют его тип. Будучи спин-поляризованными, при движении по кристаллу электроны переносят взаимодействие между спинами локализованных электронов.

Для описания магнетизма легированных элементарных полупроводников была развита теория перколяций. В ней рассматриваются устойчивые ферромагнитные области кристаллов, в которых упорядочены спины ионов примеси и локализованных носителей заряда. Эти области — магнитные поляроны — при понижении температуры расширяются, перекрываются друг с другом и в конечном итоге достигают размеров образца. В наноструктурах это происходит, очевидно, при более высоких температурах, чем в объемных образцах. Именно поэтому в наноструктурах магнитных полупроводников ожидаются более высокие температуры Кюри, чем в традиционно используемых образцах.

Отметим, что для приборных применений идеальный разбавленный магнитный полупроводник должен иметь не только высокую спиновую поляризацию носителей заряда, но и температуру Кюри выше комнатной, а также допускать создание областей с *n*- и *p*-типом проводимости.

⁷ M. A. Ruderman, C. Kittel, Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, Phys. Rev. 96(1), 99–102 (1954).

В кремнии *n*-типа проводимости спиновая поляризация электронов при комнатной температуре не превышает 5%. Тем не менее, длина спиновой релаксации 230 нм для электронов и 310 нм для дырок делает этот традиционный в твердотельной электронике полупроводник вполне пригодным для создания на его основе электронных приборов на спиновых эффектах.

Ферромагнитные свойства отмечены в низкоразмерных структурах из оксидов ряда металлов (ZnO, SnO₂, In₂O₃, Al₂O₃, TiO₂). Основной причиной ферромагнетизма в них является нестехиометрия по кислороду, особенно в их приповерхностных областях толщиной 7–30 нм.

В спин-поляризованных материалах состояния с преобладающим спином контролируются намагниченностью этих материалов. Если намагниченность изменяется на противоположную, то преобладающая ориентация спинов также меняется на противоположную. При инжекции спин-поляризованных электронов в материал с отличной от нуля намагниченностью, а следовательно, и со спиновой поляризацией, контролируемой внешним магнитным полем, этот материал может вести себя как проводник или как изолятор — в зависимости от направления намагниченности и ориентации спинов инжектированных электронов. При одинаковом направлении спинов инжектированных электронов и электронов материала обеспечивается наивысшая проводимость. Противоположное направление спинов препятствует прохождению электронов через материал.

Два основных эффекта, а именно — гигантское магнитосопротивление (giant magnetoresistance) и туннельное магнитосоп**ротивление** (tunneling magnetoresistance) — являются следствием особенностей транспорта носителей заряда, контролируемого спином электронов в наноразмерных структурах. Эти эффекты составляют основу нового направления в науке и технике, которое получило название «спинтроника» (spintronics). Основная задача спинтроники — создание элементов электронной обработки информации с использованием в качестве носителей информации как заряда электрона, так и его спина. Возможность контроля и управления спиновыми состояниями в твердых телах представляет также значительный интерес для практической реализации идей квантовых вычислений (quantum computation), которые обещают революционный прогресс в развитии информационных систем. Детальное рассмотрение упомянутых спиновых эффектов и примеры спинтронных приборов приведены в последующих разделах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое собственная спиновая поляризация электронов в материале?
- 2. В каком диапазоне находится типичная спиновая поляризация электронов в ферромагнитных металлах?
- 3. Что такое температура Кюри?
- 4. Что такое разбавленные магнитные полупроводники?
- 5. Что такое длина спиновой релаксации?
- 6. Чем контролируется спиновая поляризация электронов в материале?
- 7. Каковы особенности магнитных свойств наноразмерных структур, изготовленных из ферромагнитных материалов?

1.2. ЭЛЕМЕНТЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Природа потенциальных барьеров, используемых для создания низкоразмерных структур, неизбежно определяет свойства этих структур. Реальные границы раздела привносят дополнительные квантовые эффекты, которые следует учитывать при конструировании наноэлектронных, оптоэлектронных и оптических приборов. Рассмотрим электронные свойства границ раздела и комбинированных структур, включающих низкоразмерные элементы.

1.2.1. Свободная поверхность и межфазные границы

Практическая реализация квантового ограничения и связанных с ним эффектов требует пространственной локализации электронов. В твердых телах это может быть достигнуто путем использования свободных поверхностей и межфазных границ.

Свободная поверхность (free surface) любого твердого тела представляет собой естественный потенциальный барьер. Разрешенные энергетические состояния электронов при переходе через поверхность изменяются скачкообразно. Высота и пространственная конфигурация такого барьера определяются расположением атомов твердого тела на поверхности и вблизи нее, а в особенности — чужеродными (примесными) атомами и молекулами, адсорбированными на поверхности. Поверхностные свойства кристаллов, находящихся в вакууме, определяются несколькими приповерхностными моноатомными слоями, которые по своей атомной конфигурации отличаются от таковых в объеме кристалла. Поверхностный слой кристалла, свободный от адсорбированных частиц, обычно подвержен структурным изменениям, которые называют **реконструкцией** (reconstruction). В некоторых редких случаях, однако, он может оставаться *нере*конструированным (nonreconstructed).

Реконструкция поверхности является следствием перестройки оборванных связей поверхностных атомов, как это показано на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Реконструкция поверхности кристалла вследствие перестройки связей поверхностных атомов. Стрелками показаны направления смещения атомов

На нереконструированных поверхностях (их еще называют релаксированными — relaxed) расположение атомов в поверхностном слое сохраняется таким же, как и в объеме, хотя расстояние между верхними моноатомными слоями уменьшается. Это находит свое объяснение в рамках представлений о двухатомной молекуле. Следуя этим представлениям, расстояние между атомами в приповерхностном слое характеризуется величинами промежуточными между межатомными расстояниями в объеме кристалла и в свободной двухатомной молекуле, состоящей из тех же атомов, что и кристалл. Поскольку межатомные расстояния в двухатомной молекуле меньше, чем в кристалле, то существует движущая сила для релаксации атомов на поверхности. В процессе такой релаксации в плоскости поверхности атомы сохраняют свое взаимное расположение таким, как оно проецируется из объема, но расстояние между атомными плоскостями уменьшается. Другим возможным вариантом является латеральная (боковая) релаксация. При ней верхний моноатомный слой с сохраненным расположением атомов в плоскости слоя сдвигается относительно плоскости нижележащего слоя.

Поверхностные атомы с разорванными ковалентными или ионными связями могут сгруппироваться в ряды с межатомными расстояниями больше или меньше, чем в объеме. Ближайшие соседние поверхностные атомы сближаются для образования связей за счет своих незадействованных валентных электронов и таким образом понижают энергию системы. При этом происходит реконструкция поверхности, характеризующаяся измененными (по отношению к объему) позициями атомов и образованием новой элементарной ячейки. Различают консервативную и неконсервативную реконструкции. При консервативной реконструкции число атомов в поверхностном реконструируемом слое сохраняется, как это показано на рис. 1.9. Реконструкция же состоит только в смещении поверхностных атомов из их идеальных для объема данного кристалла положений. При неконсервативной реконструкции число атомов в реконструированном слое уменьшается — часть их в результате перестройки связей покидает поверхность. Особенности реконструированной поверхности влияют на ее электронные свойства и на последующее эпитаксиальное осаждение на нее других материалов.

Адсорбированные на поверхности атомы и молекулы образуют связи, нетипичные для объема твердого тела. В результате атомная структура и, соответственно, фундаментальные электронные свойства приповерхностного слоя приобретают существенные отличия от свойств, типичных как для объема твердого тела, так и для его реконструированной или нереконструированной поверхности. Когда две свободные поверхности располагаются близко друг к другу (как, например, в квантовой пленке или квантовом шнуре), модифицированные приповерхностные слои могут перекрываться и кардинально изменять свойства таких структур.

Точный контроль потенциального барьера у свободной поверхности и управление им затруднены из-за неконтролируемой адсорбции примесей. Более того, достаточно сложно реализовать инжекцию носителей заряда через такой барьер, что необходимо для приборных применений. Как следствие этого, свободные поверхности следует рассматривать в качестве одного из важнейших элементов низкоразмерных структур, хотя их непосредственное использование в приборных структурах обычно ограничено пассивными функциями.

Межфазные границы (*interfaces*) образуются между материалами с различными физическими свойствами. В случае полупроводников из всех возможных комбинаций монокристаллической, поликристаллической и аморфной фаз граница между двумя монокристаллическими областями имеет наиболее управляемые и воспроизводимые свойства. Для того чтобы получить потенциальный барьер на такой границе, должно удовлетворяться одно из следующих требований. Если контактирующие полупроводники имеют одинаковый химический состав, они должны отличаться типом основных носителей заряда, а при одинаковом типе основных носителей заряда их концентрации должны быть существенно различны. Полупроводники же с разным химическим составом должны иметь близкие, а в идеальном случае — совпадающие параметры решеток.

Потенциальные барьеры, образованные на границе двух материалов с одинаковым химическим составом, обычно являются широкими и гладкими. Это — результат диффузионного перераспределения примесей, придающих определенные донорные или акцепторные черты контактирующим областям. Взаимная диффузия компонентов на границе материалов с различным химическим составом обычно ограничена несколькими моноатомными слоями (один моноатомный слой — это самый тонкий слой, содержащий полный стехиометрический набор атомов данного материала). Для таких границ характерны резкие, ступенчатые потенциальные барьеры. Они образуются в гетероэпитаксиальных структурах полупроводников, создаваемых из бинарных, тройных и четверных соединений групп A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}. Подходящие пары материалов в данном случае определяет требование согласованности кристаллических решеток. Формируются такие структуры в виде сверхрешеток.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое реконструкция поверхности кристалла?
- 2. Каковы структурные особенности нереконструированной поверхности кристалла?
- 3. К чему приводит адсорбция примесных атомов на поверхности кристалла?
- 4. Что такое межфазная граница?
- 5. Чем определяется резкость межфазной границы?

1.2.2. Сверхрешетки

Монокристаллическую пленку из одного материала, воспроизводящую постоянную решетки монокристаллической подложки из другого материала, называют *сверхрешеткой* (*superlattice*)⁸. Когда оба материала имеют идентичные или очень близкие постоянные решеток, они образуют так называемые *псевдоморфные* (*pseudomorphic*) сверхрешетки. Среди полупроводников таких материалов очень мало. Между тем и равенство постоянных решеток не является строго необходимым условием для псевдоморфного роста одного материала на другом.

В пределах некоторой ограниченной толщины наносимой пленки возможно «заставить» осаждаемые атомы занимать позиции, соответствующие расположению атомов в подложке, даже если это расположение отличается от равновесного расположения атомов в объемном материале пленки. При этом образуется напряженная (strained) сверхрешетка, структура которой, однако, совершенна. Формирование напряженной сверхрешетки в случае, когда постоянная решетки у материала подложки меньше, чем у материала пленки, схематически проиллюстрировано на рис. 1.10. Напряжения в такой пленке возрастают по мере увеличения ее толщины. По достижении некоторой критической толщины они релаксируют посредством образования дислокаций несоответствия, высвобождая накопленную в напряженном состоянии энергию и понижая полную энергию системы. Кристаллическая решетка наносимого материала приобретает свой естественный вид, и при дальнейшем поступлении материала на подложку пленка растет с уже **релаксированной** (relaxed) сверхрешеткой. Критическая толщина пленки зависит от величины рассогласования постоянных решеток и модулей упругости материалов пленки и подложки при температуре осаждения. В принципе, не превышая критической толщины, можно сформировать напряженную сверхрешетку из любого полупроводника на подложке с тем же типом кристаллической решетки.

На практике для создания качественных потенциальных барьеров на сверхрешетках желательно наименьшее рассогласование

⁸ В Физической энциклопедии под редакцией академика А. М. Прохорова (Москва: Советская энциклопедия, 1988), а следом — и в некоторых других изданиях сверхрешетка определяется как твердотельная периодическая структура, в которой на носители заряда (электроны) помимо обычного потенциала кристаллической решетки действует дополнительный, как правило, одномерный потенциал с периодом меньше длины свободного пробега электронов, но значительно больше периода основной решетки. Данное определение скорее говорит об электронных свействах многопериодных сверхрешеток, нежели об их структуре, поскольку не дает ключа к пониманию причин возникновения псевдоморфных, напряженных и релаксированных сверхрешеток (и не охватывает случая однопериодных сверхрешеток).



Рис. 1.10. Образование напряженной и релаксированной сверхрешеток. Стрелками показаны сжимающие напряжения

параметров решеток пленки и подложки, а также определенное различие их электронных свойств. Среди полупроводников имеется достаточный выбор материалов, отвечающих этим требованиям. На рис. 1.11 представлены данные по ширине запрещенной зоны полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки и постоянные их решеток. Затененные вертикальные области объеди-



Рис. 1.11. Ширина запрещенной зоны при низкой температуре и постоянная решетки для полупроводников с кубической кристаллической структурой типа цинковой обманки и алмаза. Для сравнения на график нанесены гексагональные нитриды в соответствии с их постоянной решетки *а*

няют группы полупроводников с близкими постоянными решетки. Материалы внутри этих групп обеспечивают создание псевдоморфных сверхрешеток и гетеропереходов на их основе; при этом высота потенциального барьера на границе определяется различием ширины запрещенной зоны. Полупроводники, соединенные сплошными линиями, образуют стабильные промежуточные соединения. Примером таких двойных соединений служит SiGe, тройных — AlGaAs, а четверных — GaInAsP.

Среди представленных материалов выделяются полупроводниковые нитриды. Они имеют другую решетку (гексагональную) и малые постоянные решетки, что требует использования специальных подложек для их эпитаксиального роста.

Постоянная решетки промежуточного соединения a(x) линейно изменяется в интервале между постоянными решеток образующих его материалов a_1 и a_2 . Это — **правило Вегарда** (Vegard's law). Согласно ему

$$a(x) = a_1 x + a_2 (1 - x), \qquad (1.2.1)$$

где x — атомарная или молярная доля материала 1 в материале 2. Промежуточные полупроводниковые соединения значительно расширяют ряд материалов для формирования согласованных сверхрешеток.

Так, например, постоянная решетки тройного соединения $Al_xGa_{1-x}As$ равна $xa_{AlAs} + (1-x)a_{GaAs}$. При изменении x от 0 до 1 она изменяется менее чем на 0,15%. Это позволяет выращивать из AlAs, GaAs или $Al_xGa_{1-x}As$ сверхрешетки любого состава практически без напряжений. Кроме того различие ширины запрещенной зоны материалов данной группы достигает 0,8 эВ, что (наряду со структурной совместимостью) и определяет их широкое использование для «зонной инженерии» при создании нано- и оптоэлектронных приборов.

Правило Вегарда применимо также и для оценки ширины запрещенной зоны промежуточного полупроводникового соединения $E_g(x)$ в зависимости от атомарной или молярной доли x одного полупроводника в другом.

Как псевдоморфные, так и напряженные сверхрешетки, изготовленные путем многократного эпитаксиального осаждения различных по составу полупроводников, используют для формирования встроенных квантовых колодцев, в которых электроны и/или дырки испытывают квантовое ограничение.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое сверхрешетка?
- Что такое псевдоморфная сверхрешетка и каковы требования к формирующим ее материалам?
- 3. Что такое напряженная сверхрешетка и при каких условиях она образуется?
- 4. Что такое релаксированная сверхрешетка и при каких условиях она образуется?
- 5. Как формулируется правило Вегарда?

1.2.3. Моделирование атомных конфигураций

Размеры наноструктур сопоставимы с межатомными расстояниями, поэтому расположение атомов в них подвержено значительному влиянию процессов, происходящих на поверхности, границах раздела и внутренних точечных дефектах. Экспериментальное определение связанной с этим релаксации кристаллической решетки крайне затруднено, поскольку требует методов анализа с атомным разрешением, и эффективным методом исследования и описания атомных конфигураций наноразмерных структур является их теоретическое моделирование с использованием современной вычислительной техники.

В качестве основного критерия, на котором основан поиск оптимального расположения атомов в наноразмерной структуре с учетом их взаимодействия друг с другом и влияния на них внешних сил, служит минимизация энергии всей структуры. Для решения этой задачи могут быть задействованы два принципиально различных подхода: либо представления о твердом теле как о механической системе, либо как о квантово-химической системе. В первом случае используются методы *молекулярной динамики* (molecular dynamics) и молекулярной механики (molecular mechanics), во втором — методы квантовой химии. В данном разделе мы ограничимся рассмотрением теоретических основ лишь первой группы методов. Квантово-химические подходы обычно используют при рассмотрении фундаментальных электронных свойств наноразмерных структур, ведь именно для моделирования электронных свойств твердых тел они главным образом и разрабатывались.

В *методе молекулярной динамики* поиск оптимальной атомной конфигурации осуществляется путем пошагового перемещения атомов в положения, обеспечивающие минимум потенциальной энергии анализируемой структуры. Рассматривается



Рис. 1.12. Расположение атомов в моделируемом кристаллите: *а* — исходно заданное; *б* — после первого шага релаксации

ограниченная область кристалла — кристаллит. Движение атомов описывается уравнениями классической механики. Взаимодействие атомов с поверхностью или границей раздела имитируется с помощью направленных внутрь рассматриваемого объема постоянных сил, действующих только на атомы в этой граничной области. Расчет атомной конфигурации начинается с задания предполагаемых координат атомов — рис. 1.12. Затем, меняя положение атомов, находят конфигурацию, соответствующую минимуму потенциальной энергии. При этом решается система связанных уравнений движения для каждого атома:

$$\frac{d\mathbf{r}_{i}(t)}{dt} = \mathbf{v}_{i}(t), \qquad (1.2.2)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_{i}(t)}{dt} = \frac{1}{M} \mathbf{F}[\mathbf{r}_{1}(t), \dots, \mathbf{r}_{N}(t); \mathbf{v}_{i}(t)], \qquad (1.2.3)$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ — координата *i*-го атома; $\mathbf{v}_i(t)$ — его скорость; N — общее число атомов; M — масса атома; \mathbf{F}_i — сила, действующая на *i*-й атом. Эта сила является результирующей силой взаимодействия *i*-го атома с его соседями и определяется потенциалом (потенциальной энергией) многочастичного взаимодействия; однако, если последний неизвестен, используют потенциалы парного взаимодействия φ_{ii} между *i*-м атомом и всеми другими *j*-ми атомами, тогда:

$$\mathbf{F}_i = \sum \mathbf{F}_{ij}, \qquad (1.2.4)$$

где сила, действующая на *i*-й атом со стороны *j*-го атома, равна

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{d\boldsymbol{\varphi}_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}.$$
 (1.2.5)

Здесь $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Потенциал парного взаимодействия j_{ij} может быть задан в форме Ленарда—Джонса, Борна—Мейера, Морзе или в любой другой форме (табл. 1.3), адекватно описывающей особенности межатомного взаимодействия в моделируемой системе.

Таблица 1.3. Парные потенциалы межатомного взаимодействия, наиболее часто используемые при моделировании атомных конфигураций

Наименование потенциала	Вид потенциала
Ленарда–Джонса	$A\left[\left(a/r_{ij}\right)^{12}-2\left(a/r_{ij}\right)^{6}\right]$
Борна-Мейера	$A \exp(-r_{ij}/a)$
Борна-Мейера-Бора	$A\exp\left(-r_{ij}/a\right)+Z_{1}Z_{2}e^{2}r_{ij}^{-1}\exp\left(-r_{ij}/a\right)$
Морзе	$A\exp(-ar_{ij})+B\exp(-br_{ij})$
Букингэма	$A \exp(-ar_{ij}) - br_{ij}^{-6} - cr_{ij}^{-8}$



Следует иметь в виду, что полный потенциал межатомного взаимодействия очень редко сводится к парным взаимодействиям, по крайней мере, в твердых телах. Поэтому использование потенциалов многочастичного взаимодействия дает более точный результат.

Решение системы уравнений (1.2.2), (1.2.3) с учетом (1.2.4) и (1.2.5) возможно только путем численного интегрирования. При этом следует учитывать следующее:

1. Метод интегрирования нужно выбирать с учетом размера моделируемой области, требуемой точности расчетов и вычислительной мощности компьютера.

2. Для получения объективного результата важно выбрать корректное описание потенциала межатомного взаимодействия в конкретной моделируемой структуре.

3. Учет тепловых колебаний атомов позволяет оценить динамическую стабильность найденных равновесных атомных конфигураций.

4. «Сшивка» границ выделенного кристаллита с остальным объемом должна быть корректной. Для описания гетерофазных границ необходимо использовать периодические граничные условия в соответствующих направлениях. 5. В процессе моделирования необходимо уменьшать скорости движения всех атомов на каждой итерации. В противном случае атомы будут просто колебаться, но не релаксировать к положениям равновесия.

Процедура динамической релаксации моделируемого ансамбля атомов контролируется межатомными потенциалами и законами ньютоновской механики, что дает возможность отыскать такое расположение атомов, которое соответствует состоянию с наименьшей потенциальной энергией.

В основе *метода молекулярной механики* лежит процедура статической релаксации. Анализируется полная потенциальная энергия системы, которая рассчитывается для различных атомных конфигураций. Конфигурация с наименьшей потенциальной энергией считается равновесной.

Если вычислительные возможности используемого компьютера не позволяют моделировать поведение структуры в целом, то для анализа, как и в методе молекулярной динамики, обычно выделяется часть исследуемой структуры — кристаллит (см. рис. 1.12). Атомы внутри кристаллита рассматриваются как взаимодействующие друг с другом частицы. Между ними задается центральное парное взаимодействие, характеризуемое потенциалом ϕ_{ij} . При этом учитываются соседи из ближайших координационных сфер. Как отмечено выше, описание атомной структуры твердых тел с использованием парного взаимодействия является приближением к реальному многочастичному взаимодействию. Кроме этого, как правило, учитываются соседи из ближайших координационных сфер.

Точность предсказания равновесной атомной конфигурации методом молекулярной механики во многом определяется интуицией и опытом исследователя, поскольку только выбор оптимального алгоритма изменения координат атомов позволяет за разумное время найти их расположение, отвечающее глобальному (а не локальному) минимуму потенциальной энергии. Расчет потенциальной энергии может быть осуществлен как в рамках классической механики, так и с привлечением квантово-механических методов. При этом применение процедуры Монте-Карло делает результат статистически более надежным.

Одна из важнейших проблем практического использования методов молекулярной динамики и молекулярной механики — это ограничение на число атомов в анализируемой структуре. Оно связано с ограниченной вычислительной мощностью компьютера. Анализ взаимодействия N атомов со своими N – 1 соседями тре-

бует нахождения N(N-1)/2 парных взаимодействий. Если не используется специальный алгоритм, то время, необходимое для расчетов, пропорционально N^2 . Это не является большой проблемой для атомных кластеров (нульмерных структур), включающих до нескольких тысяч атомов. Но в случае квантовых шнуров и квантовых пленок мощность компьютера будет ограничивать максимальный размер структуры, для которой проводится моделирование.

Существуют приемы, позволяющие преодолевать указанные ограничения на размер моделируемых структур. Один из них заключается в использовании периодических граничных условий. При этом из структуры «вырезается» представительная область, состояния на границах которой описываются периодическими граничными условиями. Это эквивалентно рассмотрению бесконечного пространства, заполненного идентичными копиями моделируемой области. Такая периодичность имеет два важных следствия. Во-первых, любой атом, покидающий моделируемую область через границу, неизбежно входит в нее же с противоположной стороны. Во-вторых, атомы, расположенные на границе, взаимодействуют с атомами в соседней копии моделируемой области, что эквивалентно взаимодействию между атомами, находящимися у противоположных сторон самой моделируемой области, - так называемый циклический эффект. Этот эффект необходимо учитывать при расчете межатомных взаимодействий и численном интегрировании уравнений движения.

Другой подход предполагает замену внешней (пассивной) области моделируемой структуры упругой средой с соответствующими интегральными свойствами. Деформация упругой среды и находящихся в ней атомов описывается сферически симметричным векторным полем

$$\mathbf{u} = C \frac{\mathbf{r}}{r^3},\tag{1.2.6}$$

где С — параметр, характеризующий среду.

В таком приближении энергия кристаллита определяется как

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij} + aC + bC^{2}, \qquad (1.2.7)$$

где член aC описывает работу против сил, удерживающих совершенную решетку в равновесии, а слагаемое bC^2 представляет собой энергию, запасенную упругим полем. Параметры C, a и b находятся

из условия равенства нулю результирующей силы \mathbf{F}_{Σ} , действующей со стороны упругой среды на область внутри нее:

$$\mathbf{F}_{\Sigma} = -\frac{dE}{dC} = \sum_{i} \sum_{k} \mathbf{F}_{ik} \frac{d\mathbf{r}_{ik}}{dC} - a - 2bC = 0.$$
(1.2.8)

Индексы *i* и *k* относятся, соответственно, к атомам вне и внутри среды. После введения и описания внешней упругой среды к внутренней выделенной области можно применить процедуру динамической или статической релаксации. Однако следует иметь ввиду, что рассмотренные приемы не полностью исключают эффекты, связанные с конечными размерами моделируемой структуры.

Сравнивая процедуры динамической и статической релаксации отметим, что динамическая модель дает возможность атомам практически сразу занимать положения, отвечающие наименьшей потенциальной энергии. Процедура же статической релаксации позволяет определить, какая атомная конфигурация имеет наименьшую энергию (а следовательно, является наиболее устойчивой), только после вычисления энергии различных возможных метастабильных конфигураций. Прогресс в применении обоих подходов неразрывно связан с повышением вычислительной мощности (быстродействия и объема оперативной памяти) используемых для этих целей компьютеров.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какой подход лежит в основе метода молекулярной динамики?
- Какова последовательность действий по определению оптимального расположения атомов в материале методом молекулярной динамики?
- 3. Как описывается взаимодействие атомов внутри выделенного для анализа объема?
- 4. Как описывается поведение атомов у границы выделенного для анализа объема?
- 5. Как преодолеть компьютерные ограничения на размер выделенной для анализа области?
- 6. В чем сущность метода молекулярной механики?
- 7. В чем состоит принципиальное отличие методов молекулярной динамики и молекулярной механики?

1.3. СТРУКТУРЫ С КВАНТОВЫМ ОГРАНИЧЕНИЕМ, СОЗДАВАЕМЫМ ВНУТРЕННИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Использование электрического поля является одним из наиболее простых и эффективных средств создания условий для квантового ограничения в твердотельных структурах. При этом электрическое поле может быть образовано как внутри самой структуры за счет ее специфического атомарного состава и геометрической конфигурации, так и путем приложения внешнего электрического потенциала к типичной микроэлектронной структуре. В данном разделе рассмотрен первый тип структур, а именно структуры с квантовым ограничением, создаваемым внутренним электрическим полем.

Донорные и акцепторные примеси в полупроводниках, так же как и гетеропереходы, образованные различными полупроводниками или полупроводником и диэлектриком, неизбежно индуцируют локальное перераспределение зарядов. Возникающее в результате этого внутреннее электрическое поле используют для создания потенциальных барьеров, ограничивающих движение электронов в наноразмерных областях. Данный подход может быть охарактеризован как «электронное» формирование низкоразмерных структур. Среди структур с квантовым ограничением, создаваемым внутренним электрическим полем, наибольшее распространение получили квантовые колодцы, модуляционно-легированные структуры и дельта-легированные структуры.

1.3.1. Квантовые колодцы

Структура, состоящая из полупроводников с различной шириной запрещенной зоны (или полупроводника и диэлектрика), в которой наноразмерная область из материала с меньшей шириной запрещенной зоны находится между областями из материала с большей шириной запрещенной зоны, действует как *квантовый колодец* (quantum well)⁹ для подвижных носителей заряда.

Материал с меньшей шириной запрещенной зоны образует собственно колодец, а соседние области создают потенциальные барьеры, играющие для этого колодца роль стенок. Повторение такой структуры в пространстве дает **периодические квантовые колодцы** (*multiquantum wells*). Классическим примером твердотельных квантовых колодцев служат сверхрешетки, изготовленные из полупро-

⁹ Следует иметь в виду, что в русскоязычной научной и учебной литературе термин "quantum well" иногда переводится как «квантовая яма».



Рис. 1.13. Согласование энергетических зон на границе гетероперехода в соответствии с правилом Андерсона

водников с различными электронными свойствами. Однако свойствами квантовых колодцев обладают и наноструктуры из полупроводников, встроенных в диэлектрические матрицы (даже при отсутствии согласования их кристаллических решеток). Примером таких структур являются наноразмерные кластеры и слои кремния, встроенные в диоксид кремния.

Для построения энергетической диаграммы квантового колодца необходимо соответствующим образом соединить зоны проводимости и валентные зоны материала колодца и материала барьера. Алгоритм данного соединения дает правило Андерсона, основанное на использовании такой характеристики материала, как *сродство к электрону* (electron affinity) χ — энергии, необходимой для переноса электрона со дна зоны проводимости E_c в вакуум. Сродство к электрону практически не зависит от положения уровня Ферми (в отличие от работы выхода, которая отсчитывается от уровня Ферми и поэтому существенно зависит от степени легирования материала). На рис. 1.13 показано соединение зон на границе между узкозонным материалом A со сродством к электрону χ_A и широкозонным материалом B со сродством к электрону χ_B для случая, $\chi_A > \chi_B$.

Правило Андерсона (Anderson's rule)¹⁰ устанавливает, что для двух материалов, образующих гетеропереход, энергии электронных состояний одинаковы. Это возможно, когда сдвиг между зонами проводимости $\Delta E_c = E_{cB} - E_{cA} = \chi_A - \chi_B$. Соответственно сдвиг между валентными зонами ΔE_v может быть определен на основе приведенной диаграммы с учетом сродства к электрону и ширины

¹⁰ Предложено в статье *R. L. Anderson*, Germanium-gallium arsenide heterojunction, IBM J. Res. Dev. 4(3), 283–287 (1960).

запрещенной зоны в каждом материале. В табл. 1.4 приведены параметры некоторых полупроводников и диэлектриков, позволяющие строить энергетические зонные диаграммы образуемых ими гетеропереходов. При температурах выше абсолютного нуля рассогласование уровней Ферми в контактирующих материалах (если таковое имеет место) устраняется за счет перераспределения свободных носителей заряда вблизи границы раздела между областью колодца и областью барьера.

	пдпо	nok p							
Материал	Si	Ge	AlP	AlAs	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP
<i>E</i> _g , эВ	1,12	0,66	2,45	2,15	1,60	2,27	1,42	0,68	1,34
χ, эВ	4,05	4,13	3,44	3,51	3,65	3,08	4,07	4,06	4,38

Таблица 1.4. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре и сродство к электрону некоторых полупроводников и диэлектриков

Материал	InAs	InSb	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe
<i>Е</i> _g , эВ	0,35	0,18	3,58	2,67	2,26	2,42	1,7	1,44
χ, эВ	4,92	4,59	3,9	4,09	3,5	4,5	4,95	4,28

Материал	AIN	GaN	InN	SiO ₂	CaF ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃
<i>Е</i> , эВ	6,2	3,42	1,9	8,8	12,2	~5	~8
χ, эВ	0,6	3,3	5,8	1,1	1,5	1,8	1,35

В общем случае границы зон проводимости и валентных зон материалов, образующих квантовые колодцы, не совпадают. В зависимости от их взаимного расположения различают два основных типа периодических квантовых колодцев. Их энергетические диаграммы показаны на рис. 1.14, где предполагается, что материал А имеет меньшую запрещенную зону, чем материал В.

В периодических квантовых колодцах типа I дно зоны проводимости широкозонного полупроводника располагается выше дна зоны проводимости узкозонного полупроводника. Для потолка валентной зоны эти соотношения обратны, т. е. потолок валентной зоны широкозонного полупроводника лежит ниже потолка валентной зоны узкозонного полупроводника. Такие энергетические соотношения приводят к тому, что и электроны, и дырки локализуются и испытывают квантовое ограничение геометрически в одной и той же области,



Рис. 1.14. Расположение энергетических зон в квантовых колодцах, образованных узкозонным материалом А и широкозонным материалом В. Штриховыми линиями обозначены минимальные уровни энергии электронов и дырок, разрешенные в соответствии с квантовым ограничением

а именно — в области узкозонного полупроводника, т. е. в колодце. Такую структуру называют **пространственно прямозонной**.

Тип II периодических квантовых колодцев отличается от типа I тем, что при одних и тех же энергетических соотношениях для дна зоны проводимости потолок валентной зоны широкозонного полупроводника находится выше потолка валентной зоны узкозонного полупроводника, поэтому электроны и дырки локализуются и испытывают квантовое ограничение в разных областях. Такой тип структур является **пространственно непрямозонным**.

В типе II выделяют также специфический случай, относящийся к узкозонным полупроводникам и полуметаллам. На рис. 1.14 он обозначен как тип IIB. Для него характерно наличие очень малого энергетического зазора между уровнем дырок и уровнем электронов в соседних областях. Встречаются также и квантовые колодцы типа III. Они образуются обычными и бесщелевыми полупроводниками. Однако это — достаточно редкий случай.

Квантовые колодцы являются одним из наиболее важных элементов большинства наноэлектронных и оптоэлектронных приборов.

1.3.2. Модуляционно-легированные структуры

Традиционный путь создания в полупроводниках областей с требуемым типом основных носителей заряда (электроны или дырки) предполагает легирование этих областей донорными или акцепторными примесями. Когда при температуре выше абсолютного нуля электроны или дырки покидают примесные атомы, они оставляют их в ионизированном состоянии. При этом по мере увеличения концентрации образующихся свободных носителей заряда их подвижность снижается из-за усиления рассеяния носителей на ионизированных примесях за счет кулоновского взаимодействия с ними. Поэтому необходимость достижения большой концентрации подвижных носителей заряда вступает в противоречие с возможностью обеспечить их высокую подвижность. Между тем высокочастотные полупроводниковые приборы требуют больших концентраций носителей с максимально возможной подвижностью.

Эта проблема решается в *модуляционно-легированных структурах* (modulation-doped structures), в которых область полупроводника, где генерируются носители заряда, и область, где осуществляется их перенос, пространственно разделены. Для этого используются гетероструктуры, образованные полупроводниками с различной шириной запрещенной зоны. Электронные процессы в модуляционно-легированной структуре иллюстрируются энергетическими диаграммами на рис. 1.15.

В модуляционно-легированной структуре донорная примесь обычно вводится в полупроводник с большей шириной запрещенной зоны. Структура сохраняет свою электрическую нейтральность до тех пор, пока электроны находятся у своих донорных атомов. Как только электроны покидают донорные атомы (вследствие тепловой активации при T > 0 K), они пересекают границу раздела и переходят в соседнюю область с более низкой потенциальной энергией. Там электроны теряют свою энергию и оказываются захваченными в приграничной области, поскольку не имеют возможности преодолеть потенциальный барьер ΔE_c и вернуться обратно. Эти электроны оказываются пространственно отделенными от



Рис. 1.15. Вид зоны проводимости в окрестности гетероперехода, образованного полупроводником А с малой шириной запрещенной зоны и полупроводником В с большой шириной запрещенной зоны

сильно легированной донорной примесью области полупроводника, откуда они поступили. Скатившиеся в потенциальную яму электроны индуцируют электростатический потенциал, который (наряду с притяжением положительно заряженными ионами примеси) «прижимает» их к границе между материалами А и В. В результате у границы гетероперехода для электронов образуется квантовый колодец с близким к треугольному профилем распределения потенциала. Ширина этого колодца — несколько нанометров. Энергетические уровни в нем для поперечного (вдоль оси x) движения электронов оказываются квантованными, как и в прямоугольных квантовых колодцах. Заняты только нижние энергетические уровни. Однако электроны на этих уровнях сохраняют свободу для движения в двух других направлениях, т. е. в плоскости, параллельной плоскости гетероперехода. Каждый такой уровень представляет собой дно одной из двумерных подзон размерного квантования. Так в слаболегированном узкозонном полупроводнике у границы гетероперехода образуется двумерный электронный газ (2DEG). Электроны в нем заполняют делокализованные в двух направлениях состояния. Для формирования двумерного электронного газа вполне достаточно одного локализованного в поперечном направлении уровня.

Спектр разрешенных энергетических состояний описывается выражением

$$E_{n} = \left[\hbar^{2} / (2m^{*})\right]^{1/3} \left[\frac{3}{2}\pi e F_{s}\left(n - \frac{1}{4}\right)\right]^{2/3}; \ n = 1, 2, ..., \quad (1.3.1)$$

где F_s — эффективное электрическое поле в квантовом колодце. В треугольном представлении колодца его ширина a и глубина U_0 относительно дна зоны проводимости связаны соотношением $U_0 = aeF_s$, где e — заряд электрона. Средняя протяженность n-го уровня равна

$$\langle \boldsymbol{x}_n \rangle = 2E_n/3eF_s, \qquad (1.3.2)$$

а распределение заряда в колодце

$$\rho(x) = e(N_D - N_A) - e\sum_{i=1}^n N_i \xi_i^2(x), \qquad (1.3.3)$$

где, используя функцию Эйри (Ai),

$$\xi_{i}(x) = A_{i} \left\{ \left(2m^{*}eF_{S}/\hbar^{2} \right)^{1/3} \left[x - \left(E_{i}/eF_{S} \right) \right] \right\},$$
(1.3.4)
$$N_{i} = \left[2m^{*}k_{B}T/\left(\pi\hbar^{2} \right) \right] \ln \left\{ 1 + \exp\left[\left(E_{F} - E_{i} \right)/\left(k_{B}T \right) \right] \right\}.$$

Гетероструктура, изготовленная как сверхрешетка из *n*-AlGaAs (материал с большей шириной запрещенной зоны) и нелегированного GaAs, представляет классический пример модуляционно-легированной структуры. Подвижность электронов в ней выше на несколько порядков и при низких температурах достигает значения $2 \cdot 10^7 \text{ см}^2/(\text{B} \cdot \text{c})$, что является рекордным для GaAs. Между тем слоевая концентрация электронов (концентрация электронов в расчете на единицу площади поверхности структуры) в двумерном электронном газе остается не очень высокой — менее $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Модуляционное легирование дает два важных преимущества. Во-первых, электроны оказываются отделенными от донорных атомов, что ослабляет их рассеяние ионизированными примесями. Во-вторых, у границы гетероперехода образуется двумерный электронный газ.

1.3.3. Дельта-легированные структуры

Полупроводниковую структуру с существенно неравномерным профилем распределения примесей, характеризующимся локализацией примесных атомов в очень тонком внутреннем слое (в идеале — в пределах одного моноатомного слоя) называют **дельта-легиро**ванной (δ-легированной) структурой (delta-doped (δ-doped) structure). Энергетическая диаграмма такой структуры представлена на рис. 1.16.

Носители заряда в сильно легированной области связаны кулоновским взаимодействием с порождающими их примесными атомами, поэтому они не уходят далеко от области локализации примесей. Электрическое поле ионизированных примесных атомов экранируется полем свободных носителей заряда. Для подвижных носителей образуется V-образный квантовый колодец с пространственным распределением потенциала

$$U(x) = -\frac{m^* e^4}{\epsilon^2 \hbar^2} \left[\left(\frac{15\pi^3}{8\sqrt{2}} N_i^2 (a_B^*)^4 \right)^{-1/10} + \sqrt{\frac{2\sqrt{2}}{15\pi}} \frac{x}{a_B^*} \right]^{-4}, \quad (1.3.5)$$

где e — заряд электрона, ε — диэлектрическая проницаемость материала, N_i — слоевая концентрация примесей, $a_B^* = \varepsilon \hbar^2 / (m^* e^2)$ — эффективный боровский радиус. Приближенно это распределение можно представить в виде

$$U(x) = -\frac{U_0}{\cosh^2(\alpha x)},$$
 (1.3.6)

что для расчета спектра разрешенных значений энергии позволяет использовать известное аналитическое решение уравнения Шрёдингера:

$$E_{n} = -\frac{\alpha^{2} \hbar^{2}}{8m^{*}} \left[-(2n-1) + \sqrt{1 + \frac{8m^{*}U_{0}}{\alpha^{2} \hbar^{2}}} \right]; \quad n = 1, 2, ..., \quad (1.3.7)$$



Рис. 1.16. Энергетические зоны в дельта-легированной полупроводниковой структуре

где величина U_0 задает энергетическую глубину квантового колодца и определяется из условия $U_0 = U_{(x=0)}$. Параметр α характеризует ширину колодца на уровне $0.5U_0$.

Энергетические состояния в колодце квантуются в соответствии с эффектом квантового ограничения, что приводит к образованию двумерных подзон, которые и заполняются электронами вплоть до высоких концентраций. Число разрешенных значений энергии, помещающихся в колодце, ограничено соотношением

$$n \leq \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8m^* U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right].$$
(1.3.8)

Одним из примеров дельта-легированных структур является структура, содержащая моноатомный слой кремния, нанесенный на монокристалл GaAs и затем покрытый эпитаксиальным слоем GaAs. Донорные атомы кремния, хотя и перераспределяются вследствие диффузии, остаются в окрестности исходного моноатомного слоя. Область квантового ограничения для электронов составляет до 10 нм. Слоевая концентрация электронов в образовавшемся двумерном электронном газе достигает высоких значений (вплоть до 10¹⁴ см⁻²), но ценой уменьшения их подвижности.

Структуры, состоящие из периодически расположенных дельта-легированных слоев с *n*-типом и *p*-типом проводимости в материале с собственной проводимостью (*i*) известны как *n-i-p-i-структуры*. Когда концентрация доноров в *n*-слое равна концентрации акцепторов в *p*-слое, свободные носители заряда не имеют возможности двигаться в равновесных условиях. Неравновесные же носители заряда, генерируемые, например, светом, оказываются разделенными внутренним электрическим полем. Их заряд изменяет энергетическую зонную диаграмму точно так же, как это происходит в случае равновесных носителей заряда. Такой же эффект достигается приложением внешнего смещения к *n*- и *p*-слоям. Все это дает возможность эффективно управлять энергетической диаграммой структуры, что важно для определенных приборных применений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Как сформировать квантовый колодец из полупроводниковых материалов?
- 2. Что такое сродство к электрону?

- 3. Что такое работа выхода?
- 4. Как формулируется правило Андерсона?
- 5. Каковы основные особенности энергетических зон в периодических квантовых колодцах типа I и типа II?
- 6. Где локализуются подвижные носители заряда (электроны и дырки) в периодических квантовых колодцах типа I и типа II?
- 7. Что такое модуляционно-легированная структура?
- 8. Что такое дельта-легированная структура?

1.4. СТРУКТУРЫ С КВАНТОВЫМ ОГРАНИЧЕНИЕМ, СОЗДАВАЕМЫМ ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Электрическое смещение полупроводниковых структур внешним потенциалом, приложенным через металлический затвор, широко используется для управления потенциальными барьерами на границах металл/полупроводник и полупроводник/диэлектрик. Соответствующий выбор полярности внешнего потенциала позволяет формировать в полупроводнике области, обогащенные или обедненные носителями заряда у этих границ. Размер таких областей существенно зависит от величины приложенного напряжения. Электроны или дырки в них могут испытывать квантовое ограничение. Эти структуры по сути являются электростатически индуцированными наноразмерными структурами.

Рассмотрим некоторые из них.

1.4.1. Структуры металл/диэлектрик/полупроводник

Движение электронов в одном направлении может быть легко ограничено в обычных структурах метал/оксид/полупроводник (МОП) полевого транзистора, как это показано на рис. 1.17. Для этого наилучшим образом подходит кремниевый полевой транзистор.

В МОП-структуре монокристаллическая кремниевая подложка p-типа проводимости, слой SiO₂ на ней и верхний металлический электрод, называемый затвором, образуют параллельные обкладки конденсатора. Положительное смещение, приложенное к затвору, отделенному от полупроводника диэлектрическим слоем, притягивает электроны, обедняя таким образом приграничный слой полупроводника дырками.

По мере увеличения внешнего приложенного напряжения образуется тонкий инверсионный слой, обогащенный электронами,



Рис. 1.17. Структура полевого транзистора металл/оксид/полупроводник и его энергетическая диаграмма, иллюстрирующая образование в нем двумерного электронного газа

что приводит к искривлению энергетических зон в области полупроводника, граничащей с диэлектриком. Инверсионный слой играет роль квантового колодца для электронов. Потенциальные стенки этого колодца образованы с одной стороны границей диэлектрик/полупроводник, а с другой — электрическим полем, прижимающим электроны к этой границе. Из-за малой ширины колодца в нем формируется двумерный электронный газ. Поскольку общий индуцированный заряд определяется величиной напряжения на затворе, то число электронов в двумерном газе легко регулируется внешним приложенным напряжением. В кремнии слоевая концентрация электронов достигает 10^{13} см⁻², а их подвижность нахолится в пределах $10^3 - 10^4$ см²/(B·c).

Следует отметить две важных особенности двумерного электронного газа, формирующегося в МОП-структурах полевого транзистора. Во-первых, ширина образующегося квантового колодца в таких структурах зависит от величины приложенного напряжения, следовательно, и энергетический зазор между квантованными уровнями в колодце определяется этим же напряжением. Во-вторых, только один тип носителей заряда может быть подвержен эффекту квантового ограничения. В рассмотренном примере это были электроны. Для другого типа носителей заряда потенциальный барьер отсутствует, и их энергетический спектр остается неизменным.

1.4.2. Структуры с расщепленным затвором

Электростатический подход применяют также для того, чтобы «вырезать» квантовые шнуры и квантовые точки из двумерного электронного газа, образующегося, например, при модуляционном легировании и дельта-легировании. Для этого используют структуры с *расщепленным затвором* (*split gate*). Принцип их действия схематически показан на рис. 1.18.



Рис. 1.18. Структура с расщепленным затвором, обеспечивающая формирование одномерных и нульмерных элементов в скрытом слое двумерного электронного газа

Металлические электроды затвора наносят на поверхность полупроводника со скрытым слоем двумерного электронного газа. При подаче на них внешнего отрицательного смещения находящаяся под ними область полупроводника обедняется электронами. Свободные электроны остаются только в узкой области, не подверженной воздействию электрического поля под затвором.

Увеличение обратного смещения приводит к расширению обедненной электронами области в окрестности расщепленных электродов, что дает возможность управлять геометрией индуцированной таким образом низкоразмерной структуры в пределах одного и того же прибора. Конструируя расщепленные электроды соответствующим образом, можно сформировать одномерные (полосковыми электродами) или нульмерные (кольцевыми электродами) структуры.

Применение расщепленных электродов наиболее эффективно в модуляционно-легированных структурах и менее эффективно в



Рис. 1.19. Поверхностная топология структуры с расщепленным затвором для формирования квантовых точек. Фото любезно предоставлено доктором С. Людвигом

дельта-легированных образцах. Это связано с тем, что для обеднения областей, имеющих высокую слоевую концентрацию электронов (больше 10¹³ см⁻²), необходимо прикладывать напряжения, которые превышают напряжение пробоя барьера Шоттки на границе металл/полупроводник.

Пример реальной структуры с расщепленным затвором показан на рис. 1.19. Несмотря на субмикронные размеры затворов, за счет приложения соответствующего внешнего напряжения к ним в нижележащей квантовой пленке удается электростатически «вырезать» квантовые точки нанометровых размеров.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Где в МОП-структуре возможно формирование области с двумерным электронным газом?
- 2. Чем можно регулировать толщину области с двумерным электронным газом в МОП-структуре?
- 3. Что такое структура с расщепленным затвором?
- 4. Какую топологию должен иметь металлический расшепленный затвор, чтобы «вырезать» из нижележащей области полупроводника с двумерным электронным газом квантовую точку, квантовый шнур, квантовый точечный контакт?

ГЛАВА

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР

Формирование наноразмерных структур для электроники осуществляется как с использованием традиционных микроэлектронных технологий, так и нанотехнологий. **Нанотехнология** (*nanotechnology*) – совокупность методов и средств, обеспечивающих создание контролируемым образом структур с размерами хотя бы в одном направлении менее 100 нм (1 нм = 10^{-9} м), а также материалов и функциональных систем на их основе.

Воссоздать точную историю возникновения нанотехнологий крайне сложно, поскольку человечество всегда пыталось экспериментировать с технологиями получения материалов, порой даже не подозревая о проникновении в мир наночастиц. Так, древние персы и египтяне использовали наночастицы для создания красителей еще несколько тысячелетий назад. Подтверждением этому могут служить артефакты древнего мира, хранящиеся в музеях. Глазурь на гончарных изделиях, изготовленных в этот период, содержит наночастицы (частицы нанометрового размера) металлов, которые и обеспечивают ее определенный цвет. В средние века с проникновением арабской культуры в Европу технология создания цветных глазурей и эмалей попала в Испанию, а затем и в Италию. В Британском музее в Лондоне хранится артефакт из Римской империи — кубок Ликурга (на стенках кубка изображены мифические сцены из жизни царя фракийцев Ликурга). Он изготовлен из стекла, содержащего частички серебра и золота размером около 70 нм. Его появление датируют IV веком нашей эры. Присутствие наночастиц серебра и золота приводит к оригинальному цветовому восприятию этого кубка. В отраженном свете он выглядит зеленым, а в прошедшем свете, когда световой поток направлен внутрь кубка оранжево-красным.

Очевидно, что первые нанотехнологии и изготовленные с их использованием наноматериалы появились в результате случайных находок древних мастеров и ремесленников. Первые же системные

исследования принадлежат М. Фарадею и датируются уже XIX веком. Именно он впервые детально исследовал оптические свойства коллоидного золота — частиц золота с размерами в несколько нанометров в растворе — и показал возможности целенаправленного управления его цветовой гаммой¹¹. В 1905 г. А. Эйнштейн предложил количественную теорию поведения коллоидных сред, рассматривая эти частицы как большие атомы, находящиеся в состоянии Броуновского движения. Его теория была подтверждена экспериментами Ж. Б. Перрена, который в 1926 г. удостоен Нобелевской премии по физике за работу по дискретной природе материи.

К наиболее значимым последующим вехам на пути развития нанотехнологий следует отнести работы И. Ленгмюра (1916—1918 гг.), который экспериментально получил и исследовал моноатомные, толщиной в один атом, и мономолекулярные, толщиной в одну молекулу, слои. В 1932 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии за открытия и исследования в области химии поверхности.

Значительные возможности еще непознанного наномира в 1958 г. донес до широкого круга американский физик Р. Фейнман. Его доклад «Там, внизу, еще много места»¹² представил перспективы управления свойствами материалов на атомарном и молекулярном уровнях. Он указал на возможности прямого конструирования структур путем сложения отдельных атомов.

Впервые термин «нанотехнология» употребил профессор Токийского университета Н. Танигучи в 1974 г.¹³, который вложил в этот термин смысл прецизионного производства изделий размером всего в несколько нанометров. С этого времени это слово прочно вошло в практику научных исследований и инженерных разработок.

Заметной вехой в развитии идей нанотехнологий стала серия работ американского ученого Э. Дрекслера. В 1981 г. он опубликовал статью «Молекулярная инженерия: подход к разработке общих принципов манипулирования молекулами»¹⁴. Используя известную в то время технику конструирования белковых макромолекул, он предложил создавать из атомов и молекул наноразмерные

¹¹ *M. Faraday*, Editing the Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light, Philosophical Transactions of the Royal Society **147**, 145–181 (1857).

¹² *R. Feynman*, There's plenty of room at the bottom, Science **254**, 1300–1301 (1991).

¹³ N. Taniguchi, On the basic concept of nanotechnology, Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 1974.

¹⁴ K. E. Drexler, Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78(9), 5275-5278 (1981).

аналоги различных механических устройств — зубчатые передачи, подшипники, моторы, насосы... Расширенная картина гипотетических возможностей нанотехнологий на молекулярном уровне была отражена им позже в книге «Машины создания. Грядущая эра нанотехнологий»¹⁵. В ней затрагивались также философские и этические аспекты проникновения нанотехнологий в повседневную жизнь. Несмотря на детальное обсуждение путей создания молекулярных наномашин, идеи Дрекслера до сих пор считаются научной фантастикой, стимулировавшей, однако, поисковые исследования и разработки в направлении молекулярных нанотехнологий.

Заметным практическим шагом на пути исследования и конструирования структур на атомарном и молекулярном уровне стало появление в 1982 г. сканирующего туннельного микроскопа¹⁶, а затем, в 1986 г., атомного силового микроскопа¹⁷. Их основными разработчиками были сотрудники исследовательской лаборатории фирмы IBM в Цюрихе Герд Бинниг и Генрих Рорер, которые в 1986 г. за работы по сканирующей туннельной микроскопии были удостоены Нобелевской премии по физике. С появлением этих инструментов исследователи получили возможность не только с атомарным разрешением «рассматривать» твердые объекты, но и реально конструировать твердотельные структуры из отдельных атомов и молекул, что, безусловно, способствовало прогрессу в разработке и практическом освоении нанотехнологий.

Различают два основных подхода, позволяющих формировать наноструктуры. Это — технологии, реализующие принцип «сверху–вниз», и технологии, построенные на принципе «снизу–вверх». *Принцип «сверху–вниз»* (top-down approach) предполагает создание структур с требуемыми размерами и конфигурацией путем избирательного удаления материала, заранее нанесенного на подложку. Для этого используются традиционные для микроэлектроники методы осаждения пленок и формирования легированных слоев полупроводников в сочетании с литографическим созданием на профилируемой поверхности маски и последующего удаления материала

¹⁵ K. E. Drexler, Engines of Creation: *The Coming Era of Nanotechnology* (Anchor Press, New York, 1986).

¹⁶ G. Binning, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Helv. Phys. Acta* **55**(6), 726–735 (1982); G. Binning, C. Gerber, H. Rohrer, E. Weibel, Tunneling through controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* **40**(2), 178–180 (1982); G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49**(1), 57–61 (1982).

¹⁷ G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56(9), 930–933 (1986).

в окнах маски путем травления. Наглядной аналогией технологии «сверху—вниз» является создание скульптуры из монолитной каменной глыбы путем отсечения «лишнего» материала.

Альтернативный **принцип** «снизу—вверх» (bottom-up approach) предполагает формирование требуемых структур путем селективного осаждения атомов и молекул на заданные участки поверхности подложки. Так же поступает художник, нанося те или иные краски на определенные участки поверхности холста.

Развитию современных нанотехнологий во многом способствовало постоянное совершенствование методов изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем с целью уменьшения размеров составляющих их элементов. Сегодня, когда нанотехнологии и создаваемые с их использованием наноматериалы проникли и охватывают практически все области человеческой деятельности — от искусства, медицины и косметологии до электроники, машиностроения и энергетики, основным двигателем прогресса в этом направлении являются новые уникальные свойства материалов и структур, создаваемых по нанотехнологиям. При этом нанотехнологические приемы постоянно совершенствуются, появляются все новые и новые методы.

Рассматриваемые ниже технологические методы формирования наноэлектронных структур представляют собой практическую реализацию подходов «снизу—вверх» и «сверху—вниз».

2.1. ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК

Ряд методов формирования тонких пленок, первоначально разработанных для технологии микроэлектроники, нашли широкое применение при создании наноэлектронных приборов и интегральных микросхем на их основе. К ним относятся химическое осаждение из газовой фазы и молекулярно-лучевая эпитаксия для создания планарных гетероструктур с нанометровыми размерами составляющих их слоев, а также электрохимические методы осаждения и окисления металлов и полупроводников для формирования пленок наноструктурированных материалов.

2.1.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) представляет собой группу технологических методов, в которых получение твердых веществ осуществляют с помощью химических реакций с участием газообразных реагентов. При этом используются следующие физико-химические процессы: термическое разложение или диспропорционирование газообразных химических соединений; 2) взаимодействие двух или более газообразных веществ, приводящее к образованию твердого осадка; 3) пиролиз газообразных углеводородов, отличающийся от термического разложения многостадийностью и разветвленностью;
химическое взаимодействие газообразных веществ с твердыми подложками.

Технология химического осаждения из газовой фазы широко используется для получения пленок как одноэлементного состава, так и химических соединений. Их структура может варьироваться от аморфной до монокристаллической в зависимости от физико-химических свойств осаждаемого материала и материала подложки, а также от режима осаждения. Особенно широко эта группа методов применяется для создания полупроводниковых эпитаксиальных структур. Их формирование включает рост ориентированной монокристаллической пленки на подходящей для этих целей монокристаллической подложке. Материал пленки поступает из газовой фазы. Газовая среда может содержать как пары кристаллизующегося материала, так и газообразные реагенты, способные в процессе химических реакций образовывать на подложке необходимый для эпитаксиального роста материал. Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах при атмосферном или пониженном давлении, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой монокристаллической подложкой. Химический состав газовой смеси и температура подложки являются главными параметрами, обеспечивающими процесс осаждения и свойства осажденных пленок.

Применение металлоорганических соединений в качестве исходных газообразных реагентов дает наилучший результат при создании совершенных сверхрешеток с резкой границей раздела и толщиной вплоть до одного моноатомного слоя. Термин «металлоорганика» относится к обширной группе соединений, имеющих химические связи металл—углерод и металл—кислород—углерод, а также координационные связи между металлами и органическими молекулами. На практике используются преимущественно алкилы металлов с метильной (CH₃) и этильной (C₂H₅) группами.

Подходящие для этих целей соединения и их основные свойства приведены в табл. 2.1. При комнатной температуре большинство из них представляют собой жидкости. Их вводят в реакционную камеру в потоке газа-носителя, предварительно насыщенного парами данного соединения в барботере, где газ-носитель проходит («пробулькивает») через жидкое металлоорганическое соединение.



Рис. 2.1. Принципиальная схема установки для химического осаждения пленок из газовой фазы металлоорганических соединений при атмосферном давлении

Осаждение может проводиться как при атмосферном, так и при пониженном давлении реагентов в камере.

Установка для химического осаждения из металлоорганических соединений при атмосферном давлении схематично показана на рис. 2.1 на примере осаждения GaAs и гетероструктур GaAlAs.

Триметилгаллий (CH₃)₃Ga и триметилалюминий (CH₃)₃Al служат источником металла третьей группы. Элементы пятой группы обычно вводятся в форме гидридов, таких как AsH₃, как это показано на рисунке. Другие широко используемые гидриды приведены в табл. 2.2. В качестве газа-носителя чаще всего применяют водород, чтобы предотвратить неконтролируемый пиролиз алкилов и гидридов. Химические превращения, происходящие на нагретой поверхности подложки, схематически можно представить следующей реакцией:

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \xrightarrow{650^\circ} GaAs \downarrow + 3CH_4$$
 (2.1.1)

Акцепторные примеси, такие как Zn или Cd, могут быть введены в реакционную камеру в составе алкилов, а донорные, такие как Si, S, Se — в составе гидридов. Для осаждения пленок полупроводниковых нитридов третьей группы (AlN, GaN, InN) в качестве источника азота используется аммиак (NH₃).

Для формирования резких границ раздела путем изменения химического состава осаждаемого материала или легирующей примеси необходимо быстро изменять состав газовой смеси в реакционной камере. Для этого объемы смесительной камеры и самой реакционной камеры должны быть минимизированы. Изменение состава газовой смеси должно происходить без изменения общего потока газа через реакционную камеру. Наиболее резкие межфазные границы удается сформировать, используя режимы скоростного нагрева, когда продолжительность поддержания подложки при необходимой для осаждения температуре ограничена 30–60 с (при этом значительно уменьшается диффузионное перераспределение компонентов в окрестностях границ раздела).

Эле-	Coe	динение	Температура, °С			
мент	Формула	Название	плавления	кипения	разложения	
	SiH ₄	Силан (silane)	-185	-111,9	450	
	Si ₂ H ₆	Дисилан (disilane)	-132,5	-14,5		
Si	Si ₃ H ₈	Трисилан (trisilane)	-117,4	52,9	-	
Si ₄ H ₁₀	Si ₄ H ₁₀	Тетрасилан (tetrasilane)	-108	84,3		
G Ge G	GeH₄	Герман (germane)	-165	-88,5	350	
	Ge ₂ H ₆	Дигерман (digermane)	-109	29	215	
Ge ₃ H ₈		Тригерман (trigermane)	-105,6	110,5	195	
Р	PH ₃	Фосфин (phosphine)	-133	-87,8	-	
As	AsH ₃	Арсин (arsine)	-116	-62,5	_	
S	H ₂ S	Сероводород (hydrogen sulphide)	-85,5	-59,6	-	
Se	H ₂ Se	Селеноводород (hydrogen selenid)	-65,7	-41,3	_	

Таблица 2.2. Гидриды, и	используемые для з	кимического осаждения
полупрово	дников из газовой 🤇	фазы

Прочерки в таблице означают, что достоверные данные отсутствуют.

Химическое осаждение из газообразных металлоорганических соединений обеспечивает формирование пленок практически всех бинарных, тройных и четверных полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ с высокой степенью их стехиометричности. Этот метод успешно применяется и для осаждения других полупроводников,

74

таких как $A^{II}B^{VI}$, а также оксидов. С его помощью формируются не только сплошные эпитаксиальные пленки, но и квантовые шнуры, и квантовые точки. Механизмы образования таких структур рассмотрены в разд. 2.4.3.

Химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) обычно осуществляют в откачиваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе, принципиально аналогичном показанному на рис. 2.1, помещенном в двух- или трехзонную печь. Реактивный газ, содержащий осаждаемые компоненты в виде химических соединений, подают в «низкотемпературную» зону реактора, где происходит их разложение (декомпозиция); продукты реакций откачивают с противоположной стороны реактора. Подложки располагают в «высокотемпературной» зоне вертикально, т. е. перпендикулярно газовому потоку. Давление в реакционной камере поддерживают в пределах 0,1-2,0 Торр, что обеспечивает равномерное распределение осаждаемого материала по поверхности загруженных в реактор подложек (при этом осаждение происходит на обе поверхности подложек).

Кинетика химических реакций в газовой фазе при пониженном давлении определяется теми же основными закономерностями, что и при атмосферном давлении, однако за счет пониженного давления в реакционной камере активируются диффузионные процессы на поверхности подложки. Это позволяет проводить осаждение материалов при более низких температурах и более равномерно покрывать рельеф ступенек на поверхности подложки. Повышается и точность управления составом осаждаемого материала.

Более значительные преимущества дает химическое осаждение из газовой фазы, стимулированное газоразрядной плазмой (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD). В этом методе, реализуемом также при пониженном давлении (0,1–10 Торр), газоразрядная плазма служит источником дополнительной энергии для диссоциации молекул реакционных газов. Реактор типичной установки для проведения этого процесса (рис. 2.2) включает диодную газоразрядную систему, на нижнем горизонтальном электроде которой размещают подложки. Плазму возбуждают подачей ВЧ-напряжения на электроды. В состав газовой среды помимо основных реагентов обычно добавляют инертный газ, обеспечивающий стабильность горения плазмы. Для улучшения равномерности осаждения материала на подложки нижний электрод вращают вокруг своей оси. Применение различных приемов возбуждения плазмы в реакционном объеме и изменение ее параметров позволя-


Рис. 2.2. Принципиальная схема установки для химического осаждения пленок из газовой фазы, стимулированного газоразрядной плазмой

ют управлять формированием заданного микрорельефа, структуры и примесного состава покрытия.

Основными стимулирующими факторами при плазменном осаждении являются:

- ускорение электронов в плазме при передаче энергии от внешнего источника;
- возбуждение нейтральных атомов посредством столкновений с электронами;
- ионизация нейтральных атомов под действием столкновений с электронами;
- ионизация нейтральных атомов из-за столкновений с другими атомами или ионами;
- рекомбинация ионов и электронов, сопровождаемая излучением.

Важной характерной особенностью газоразрядной плазмы является присутствие в ней атомов и ионов водорода, являющихся продуктами диссоциации реактивных газов, особенно когда в качестве таковых используются гидриды. Они инициируют травление уже осажденного на подложку материала путем удаления радикалов, слабо связанных с подложкой. Благодаря этому происходит формирование более компактной структуры пленки, а в случае высокой концентрации водорода усиливается и процесс ее кристаллизации. По этой причине реактивные газы часто разбавляются водородом, если требуется сформировать поликристаллический материал. Недостатком разбавления водородом является снижение скорости роста пленки.

Метод химического осаждения из газовой фазы, стимулированного газоразрядной плазмой, позволяет проводить формирование пленок и наноструктуры на их основе в диапазоне температур 250-400°С. Использование же двух генераторов для возбуждения плазмы (высокочастотного и низкочастотного), обеспечивает независимый контроль плотности плазмы, энергии ионов и электронов в ней. При этом высокочастотный генератор с рабочей частотой 13,56 МГц определяет плотность плазмы, а низкочастотный генератор с рабочей частотой 350 кГц задает энергию ионов и электронов.

Основным ограничением применения газоразрядной плазмы в качестве стимулирующего осаждение фактора является существенное усложнение технологического оборудования, а следовательно, снижение его экономической эффективности.

Другим важным направлением развития технологии химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении реагентов является типично нанотехнологический метод осаждения атомарных слоев (atomic layer deposition, ALD)¹⁸. В нем формирование пленок химических соединений осуществляется с использованием хемосорбции и повторения самоограничивающихся реакций на поверхности твердых подложек. Метод предполагает следующие основные операции: 1) подготовительная обработка поверхности подложки с целью придания ей необходимых хемосорбционных свойств; 2) термообработка подложки в среде первого реакционного газа для формирования моноатомного слоя определенного компонента осаждаемого соединения: 3) очистка камеры от остатков первого реакционного газа и продуктов реакций; 4) термообработка подложки в среде второго реакционного газа для формирования моноатомного слоя другого компонента осаждаемого соединения и придания его поверхности хемосорбционных свойств, необходимых для повторного осаждения атомов первого компонента; 5) очистка камеры от остатков второго реакционного газа и продуктов реакций. Операции 2-5 повторяют до тех пор, пока не будет получена пленка необходимой толщины.

В качестве реакционных газов пригодны уже отмеченные выше металлоорганические соединения и гидриды, а также алкоголяты, дикетонаты, амиды и хлориды. Главное требование к их выбору состоит в том, чтобы эти соединения не взаимодействовали друг с другом при последовательном введении в реакционную камеру. Температуру подложки в процессе осаждения поддерживают постоянной в интервале значений 100–500 °C. Осаждение одного

¹⁸ Первоначально этот метод назывался эпитаксией атомарных слоев (atomic layer epitaxy, ALE). Впервые описан в патенте T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films, U.S. Patent 4 058 430 (1977), а затем в статье M. Ahonen, M. Pessa, T. Suntola, A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method, Thin Solid Films 65, 301–307 (1980).

моноатомного слоя продолжается от десятых долей до единиц секунд. Этого времени достаточно для завершения химических реакций и установления термодинамического равновесия на поверхности подложки. Очистку реакционной камеры обычно осуществляют азотом или аргоном.

Применение метода осаждения атомарных слоев на примере формирования пленки Al_2O_3 проиллюстрировано на рис. 2.3. В качестве газообразного источника алюминия используется триметилалюминий (CH₃)₃Al, а источником кислорода служат пары воды. Подложка может быть выполнена из кремния.

Метод осаждения атомарных слоев позволяет формировать пленки обширной гаммы материалов — оксидов, нитридов, полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$. Благодаря его саморегулирующейся природе толщина и состав осаждаемых пленок контролируется с атомарной точностью. Осаждаемые пленки равномерно (конформно) покрывают все ступеньки и неровности на поверхности подложки, что актуально при изготовлении интегральных микросхем с многоуровневой развитой конфигурацией составляющих ее элементов.

Ограничением метода является его невысокая производительность, связанная с поатомным формированием пленки, требующим многократного повторения одних и тех же операций. Важный фактор — и качество подготовки исходной поверхности подложки. Любые дефекты атомарного масштаба на ней «прорастают» в пленку, что особенно критично при формировании эпитаксиальных наноструктур.

Уникальные возможности создания наноструктур, включая их трехмерные конфигурации, предоставляет метод химического осаждения, стимулированного электронным лучом (electronbeam-induced deposition, EBID). Суть метода заключается в том, что молекулы относительно летучего исходного вещества (предшественника — прекурсора), содержащего атомы подлежащего осаждению материала, вводят в вакуумную камеру в газообразном виде вблизи подложки, поверхность которой сканируют электронным лучем. Этот процесс можно осуществить как в стандартном сканирующем электронном микроскопе, так и на специально сконструированном оборудовании. Энергию электронов задают в пределах 10-200 кэВ. Бомбардирующие поверхность подложки электроны передают свою энергию адсорбированным молекулам в области сканирования. Диссоциация молекул исходного вещества обусловлена главным образом вторичными электронами с энергией порядка 1 кэВ, испускаемыми подложкой, и сопровождается об-



Рис. 2.3. Формирование пленки Al₂O₃ нанесением атомарных слоев. В уравнениях химических реакций знаком «:» отмечены соединения, образующиеся на подложке

разованием летучих и нелетучих компонентов. Нелетучие осаждаются на облучаемой поверхности подложки, тогда как летучие соединения покидают реакционную область и удаляются из системы средствами откачки. В качестве исходных реакционных материалов используют традиционные для химического осаждения

Таблица 2.1. Металлорганические соединения, используемые для химического осаждения пленок полупроводников и металлов из газовой фазы

BROWOUT	Химическое соединение		Состо	Давление паров ^а ($\lg P = A - B/T$)		
Элемент	Формула Название		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	A	B
Be	$(C_2H_5)_2Be$	Диэтилбериллий (diethylberyllium)	Твердое при 17 °C, диссоциирует при 85 °C		14,496	5102
Mg	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	Диэтилмагний (diethylmagnesium)	Твердое при 17 °C, дисе	9,121	2832	
Mg	$(C_5H_4CH_3)_2Mg$	Дитолилмагний (ditolilmagnesium)			lgP = 0,2T при 20 °С; lgP = 1,8T при 70 °С	
Zn	(CH ₃) ₂ Zn	Диметилцинк (dimethylzinc)	-29,2	44,0	7,802	1560
Zn	$(C_2H_5)_2Zn$	Диэтилцинк (diethylzinc)	-30,0	117,6	8,280	2109
Cd	(CH ₃) ₂ Cd	Диметилкадмий (dimethylcadmium)	-4,5	105,5	7,764	1850
Al	(CH ₃) ₃ Al	Триметилалюминий (trimethylaluminum)	15,4	126,1	8,224	2135

^а Давление измерялось в Торр; температура в K; ⁶ $\lg P = A - B/(T - 73,82).$

Примечание: прочерки в таблице обозначают отсутствие достоверных данных.

Продолжение табл. 2.1

Элемент	Химическое соединение		Состо	Давление паров ^а (lg <i>P</i> = <i>A</i> - <i>B/T</i>)		
	Формула	Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	A	B
Al	(C ₂ H ₅) ₃ Al	Триэтилалюминий (triethylaluminum)	-52,5	185,6	8,999 ⁶	2361
Al	i-(C₄H9)₃Al	Триизобутилалюминий (triisobutylaluminium)	4,3	_	7,121 ⁶	1710
Al	(CH ₃) ₂ NH ₂ CH ₂ Al	Триметиламиналюминий (trimethylaminealuminum)	_	_	-	-
Ga	(CH ₃) ₃ Ga	Триметилгаллий (trimethylgallium)	-15,8	55,7	8,070	1703
Ga	(C ₂ H ₅) ₃ Ga	Триэтилгаллий (triethylgallium)	-83,2	142,8	8,224	2222
In	(CH ₃) ₃ In	Триметилиндий (trimethylindium)	88,4	135,8	10,520	3014
In	$(C_2H_5)_3$ In	Триэтилиндий (triethylindium)	-32	144	8,930	2815
In	(C ₃ H ₇) ₃ In	Трипропилиндий (tripropylindium)	-51	178	-	_
Si	(CH ₃) ₄ Si	Тетраметилкремний (tetramethylsilicon)	-99,1	26,6	-	_

Элемент	Химич	еское соединение	Состояние		Давление паров ^а ($\lg P = A - B/T$)	
	Формула	Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	A	B
Si	(C ₂ H ₅) ₄ Si	Тетраэтилкремний (tetraethylsilicon)	_	153,7	_	_
Ge	(CH ₃) ₄ Ge	Тетраметилгерманий (tetramethylgermanium)	-88	43,6	_	-
Ge	(C ₂ H ₅) ₄ Ge	Тетраэтилгерманий (tetraethylgermanium)	-90	163,5	-	_
Sn	(CH ₃) ₂ Sn	Диметилолово (dimethylstanum)	_	_	7,445	1620
Sn	$(C_2H_5)_2Sn$	Диэтилолово (diethylstanum)	Жидкое при 17 °С, диссоциирует при 150 °С		6,445	1973
Р	(CH ₃) ₃ P	Триметилфосфин (trimethylphosphin)	-	37,8	-	_
Р	(C ₂ H ₅) ₃ P	Триэтилфосфин (triethylphosphine)	_	127	-	_
Р	(t-C ₄ H ₉) ₃ P	Третичный бутилфосфин (tertiarybutylphosphine)	-	215	7,586	1539
As	(CH ₃) ₃ As	Триметиларсин (trimethylarsine)	-	51,9	7,405	1480

Элемент	Химическое соединение		Состо	Давление паров ^а ($\lg P = A - B/T$)		
	Формула	Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	A	B
As	$(C_2H_5)_3As$	Триэтиларсин (triethylarsine)	_	140	-	-
As	(CH ₃) ₄ As ₂	Тетраметилдиарсин (tetramethyldiarsine)	_	170	-	_
As	(C4H9)4As	Тетрабутиларсин (Tetrabutylarsine)	_	-	7,500	1562
Sb	(CH ₃) ₃ Sb	Триметилсурьма (Trimethylstibium)	_	80,6	7,707	1697
Sb	$(C_2H_5)_3Sb$	Триэтилсурьма (Triethylstibium)		160	-	_
Те	(CH ₃) ₂ Te	Диметилтеллур (Dimethyltellurium)	-10	82	7,970	1865
Te	$(C_2H_5)_2Te$	Диэтилтеллур (Diethyltellurium)		137,5	-	
Fe	Fe(CO) ₅	Пентакарбонил железа (Ferumpentacarbonyl)	-21	102,8	-	_
Fe	$(C_5H_5)_2Fe$	Ферроцен (Ferrocene)	Твердое пр сублимирует	ои 17 °C, при 179 °C	-	-

металлоорганические соединения. Например, для осаждения вольфрама и золота хорошие результаты дает $W(CO)_6$ (гексакарбонил вольфрама) и $Me_2Au(tfac)$ (диметилтрифторацетилацетонат золота) соответственно. Данный метод можно рассматривать как вариант аддитивной литографии с использованием прямого осаждения без применения маскирующих слоев резиста. Скорость локального осаждения материалов может достигать 10 нм/с.

Недостатком этого метода является невысокая чистота осаждаемых покрытий, что связано с неполным разложением молекул исходного вещества и загрязнением осаждаемого материала компонентами остаточного газа в вакуумной камере. Металлоорганические соединения содержат большое количество углерода и кислорода, входящих в состав продуктов их распада. Продукты распада, а также непродиссоциировавшие молекулы осаждаются на подложку вместе с металлом, загрязняя его. Для преодоления этого недостатка используют: 1) отжиг структур после осаждения или осаждение на нагретую подложку; 2) введение второго газа в камеру во время осаждения с целью удаления побочных продуктов реакции; 3) применение исходных веществ, не содержащих углерод; 4) проведение процесса осаждения в условиях сверхвысокого вакуума.

Более чистые структуры можно получить путем замены электронов ионами. Этот метод получил название «химическое осажdeние, стимулированное ионным лучом» (ion-beam-induced deposition, IBID). Он обычно реализуется в микроскопах с тонким пучком ионов галлия, ускоренных до энергии в несколько десятков килоэлектронвольт. Повышение степени чистоты осаждаемого материала происходит благодаря более высокой массе бомбардирующих частиц — ионов, а также локальному нагреву под действием пучка ионов, что позволяет большему числу компонентов расщепляться в результате реакции. Однако возникают другие проблемы, например, внедрение бомбардирующих ионов в подложку, повреждение поверхности и ухудшение разрешения.

Осаждение, стимулированное электронным или ионным лучом, обычно применяется для безлитографического формирования наношнуров и наноточек из металлов и полупроводников, углеродных нанотрубок, получения наноострий катодов устройств полевой эмиссии, ферромагнитных наноструктур и других структур с размерами менее 10 нм. По экономическим показателям использование этих методов в массовом производстве изделий наноэлектроники представляется низкоэффективным.

Главное же преимущество химического осаждения — возможность одновременной обработки большого числа подложек, что как

нельзя лучше соответствует требованиям массового производства. Общим ограничением для всех описанных разновидностей метода остается плохо контролируемое загрязнение осаждаемого материала углеродом, а также необходимость строгого соблюдения мер безопасности при работе с металлорганическими соединениями и гидридами, которые токсичны и взрывоопасны.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое нанотехнология?
- 2. В чем отличие технологических принципов «сверху-вниз» и «снизу-вверх»?
- 3. Какие соединения называют металлорганическими?
- 4. Какие соединения называют гидридами?
- 5. Как устроена установка для химического осаждения из газовой фазы?
- 6. Каковы особенности химического осаждение из газовой фазы при пониженном давлении реагентов?
- 7. Каковы особенности химического осаждение из газовой фазы, стимулированного газоразрядной плазмой?
- 8. В чем суть метода осаждения атомарных слоев?
- 9. Каковы особенности химического осаждение из газовой фазы, стимулированного электронным или ионным лучом?
- 10. Каковы общие основные достоинства и недостатки методов химического осаждения из газовой фазы?

2.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (molecular beam epitaxy) появилась как развитие метода химического осаждения пленок в сверхвысоком вакууме¹⁹. Отметим, что давление остаточных газов ниже 10^{-7} Торр считается высоким вакуумом, а давление 10^{-11} Торр и ниже относится к сверхвысокому вакууму. Длина свободного (без взаимных соударений) пробега атомов и молекул в таких условиях достигает десятков метров.

При молекулярно-лучевой эпитаксии реагенты вводятся в рабочую камеру в виде молекулярных или атомных потоков. Эти потоки формируются путем испарения материала внутри замкнутой ячейки с очень малым выходным отверстием. Она называется

¹⁹ Впервые описана в статьях *В. А. Unvala*, Epitaxial growth of silicon by vacuum evaporation, Nature **194**, 966 (1962); *J. R. Arthur Jr.*, Interaction of Ga and As₂ molecular beams with GaAs surfaces, J. Appl. Phys. **39**(8), 4032–4034 (1968).

эффузионной (effusion) ячейкой, или ячейкой Кнудсена. Молекулы и атомы, выходя из отверстия ячейки в сверхвысокий вакуум, движутся без соударений (баллистически), создавая таким образом направленные, хорошо коллимированные потоки частиц.

Для молекулярно-лучевой эпитаксии обычно используют несколько эффузионных ячеек — по одной на каждый конгруэнтно испаряющийся (без нарушения стехиометрии) материал. Кроме ячеек для осаждения основных материалов должны присутствовать и источники легирующих примесей. Наряду с испарением осаждаемого материала внутри эффузионной ячейки, молекулярные потоки могут формироваться по такому же принципу также из паров или газообразных соединений. Для этого их вводят в сверхвысоковакуумную камеру через специальные подогреваемые сопла.

Конструкция типичной установки для молекулярно-лучевой эпитаксии схематически показана на рис. 2.4. Ее основными частями (помимо уже упомянутых эффузионных или газовых ячеек) являются подогреваемый подложкодержатель и система контроля за процессом осаждения. Все эти устройства размещены в сверхвысоковакуумной камере.

Конденсация атомов и молекул на нагретой подложке в требуемых стехиометрических соотношениях представляет достаточно сложную задачу. Однако проведение осаждения в сверхвысоком вакууме позволяет использовать современные методы ионного и электронного исследования твердого тела непосредственно в процессе осаждения или сразу же после его завершения. Для этих целей в сис-



Рис. 2.4. Принципиальная схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии

тему мониторинга включают: Оже-электронную спектрометрию (Auger electron spectrometry, AES), дифракцию низкоэнергетических электронов (low energy electron diffraction, LEED), дифракцию отраженных высокоэнергетических электронов (reflection high energy electron diffraction, RHEED), спектроскопию возбужденной рентгеновским или ультрафиолетовым излучением фотоэмиссии (x-ray and ultraviolet photoemission spectroscopy, XPS and UPS), вторичную ионную масс-спектрометрию (secondary ion mass spectrometry, SIMS). Проведение анализа осажденной пленки непосредственно в рабочей камере называют in situ-анализом, что означает «по месту», т. е. в данном случае — там же, где изготовлен образец.

Для оперативного контроля и управления процессом осаждения обычно используют дифракцию отраженных высокоэнергетических электронов (RHEED). Для этого электроны с энергией 10–15 кэВ направляют под скользящим углом на подложку с осажденной пленкой, как это показано на рис. 2.4. Дифракция отраженных электронов регистрируется на экране, расположенном на противоположной от электронной пушки стенке камеры. Положение и интенсивность дифракционных максимумов содержат информацию о структуре и толщине поверхностного слоя, что и используется для мониторинга процесса осаждения.

Часто применяется и дифракция низкоэнергетических электронов (LEED). Принцип ее проведения и конструкция соответствующего устройства представлены на рис. 2.5.

Молекулярно-лучевая эпитаксия широко применяется для формирования высококачественных сверхрешеток. Следует напомнить, что для этих целей подходит и более производительный метод — химическое осаждение из металлоорганических соединений





Рис. 2.5. Принцип действия (*a*) и внешний вид (*б*) устройства Omicron Vakuumphysik GmbH для регистрации дифракции низкоэнергетических электронов

из газовой фазы. Однако по степени дефектности, концентрации неконтролируемых примесей и резкости межфазных границ этот метод уступает молекулярно-лучевому осаждению. Как и в случае химического осаждения из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия обеспечивает при определенных условиях осаждения формирование и сплошных наноразмерных пленок, и квантовых шнуров, и квантовых точек. Эти условия рассмотрены в разд. 2.4.3.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Как устроена установка молекулярно-лучевой эпитаксии?
- 2. Каков диапазон значений давления газов в рабочей камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии?
- Какие методы используют для мониторинга процесса молекулярно-лучевой эпитаксии?
- Каковы основные достоинства и недостатки метода молекулярно-лучевой эпитаксии?

2.1.3. Электрохимическое осаждение металлов и полупроводников

Электрохимическое осаждение (electrochemical deposition, electroplating) состоит в нанесении материала на токопроводящую поверхность подложки за счет пропускания тока через контактируюшую с ней жидкую среду, содержащую химические элементы осаждаемого материала. Оно позволяет формировать как однородные по составу, так и многокомпонентные аморфные и наноструктурированные покрытия из металлов, их сплавов и полупроводников с хорошей адгезией к подложке.

Ключевой элемент оборудования для электрохимического осаждения материалов — электролитическая ячейка, принципиальную конструкцию и основные элементы которой иллюстрирует рис. 2.6. Она включает три электрода, помещенных в ванну, заполненную жидкой электропроводящей средой — электролитом. В качестве одного из электродов выступает подложка, на которую производится осаждение материала. На нее подается отрицательное по полярности напряжение, т. е. она является катодом по отношению к другому электроду — аноду. Пропускание тока по цепи анод—электролит—катод и обеспечивает электрохимическое осаждение материала.

Анод может быть двух типов: жертвенный (расходуемый анод) или инертный (нерасходуемый анод). Расходуемые аноды изготав-

Рис. 2.6. Электролитическая ячейка для электрохимического осаждения материалов



ливаются из материала, который необходимо осадить на катоде. Нерасходуемые аноды предназначены только для замыкания электрической цепи и не являются источником атомов материала, замещающих в электролите ушедшие на катод атомы. В качестве материала инертных анодов обычно используют платину или углерод (графит).

Третий электрод — электрод сравнения, служит для контроля потенциала катода во время процесса осаждения. Наиболее распространенными электродами сравнения являются ртутный, каломельный и хлорсеребряный электроды. Поскольку их собственные потенциалы отличаются друг от друга, за точку отсчета принимается потенциал стандартного водородного электрода, который принимается равным нулю. Потенциалы указанных выше электродов сравнения относительно водородного электрода, представляющие собой справочные данные, учитываются в измерениях.

Потенциал электрода, измеренный относительно стандартноводородного электрода, называют стандартным элекго тродным потенциалом (standard electrode potential). Если расположить все металлы в ряд по мере возрастания величины стандартного электродного потенциала, как это сделано в табл. 2.3, получается так называемый ряд напряжений металлов, который характеризует их способность отдавать и принимать электроны в электрохимических процессах. С возрастанием величины стандартного электродного потенциала металлов увеличивается окислительная способность соответствующих им катионов (катионы мепринимают электроны). Восстановительная талла легче же способность металлов (атомы металла легче отдают электроны) в этом ряду уменьшается. С понижением стандартного электродного потенциала наблюдается противоположная зависимость.

Электрод	Потенциал, В	Электрод	Потенциал, В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb⁺/Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	$2H^+/H_2$	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,607	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Таблица 2.3. Стандартные электродные потенциалы металлов

Все металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, т. е. имеющие электродный потенциал меньше, чем у водорода, в стандартных условиях могут быть окислены ионами H^+ . По этой причине эти металлы могут вытеснять водород из воды или растворов кислот.

Металлы с потенциалом меньшим, чем -0,4 В (Fe, Cr, Zn, ...), могут восстанавливать водород из воды. Однако на практике это не всегда достижимо из-за того, что происходит их окисление, и на поверхности образуются беспористые механически прочные и обладающие хорошей адгезией к поверхности металла нерастворимые (пассивирующие) пленки, препятствующие дальнейшему взаимодействию.

Металлы, расположенные после водорода, т. е. имеющие электродный потенциал больше, чем у водорода, не вытесняют водород из растворов кислот. Такие металлы, как Ti, Al можно осадить только из органических электролитов, тогда как Mg, Nb, Ta, W можно осадить из электролитов на основе расплавов солей (при температуре 700 °C и выше).

Типичный электролит представляет собой проводник, в котором электрический заряд переносится ионами (проводник второго рода). В электролитической ячейке электролит замыкает внутреннюю электрическую цепь между анодом и катодом. При протекании электрического тока через электролит положительно заряженные ионы — катионы, а это обычно ионы металлов, перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные — анионы, к аноду. Когда катионы достигают катода, поступающие к нему из внешней цепи электроны нейтрализуют положительный заряд катионов, приводя к осаждению металла на катоде.

Количественно электрохимическое осаждение материалов описывается закономерностями, открытыми М. Фарадеем²⁰. Первый закон Фарадея: при электрохимическом осаждении количество вещества, участвующего в химических превращениях, пропорционально количеству электричества, проходящему через электролит. Второй закон Фарадея: массы различных веществ, выделяемых или растворяемых одним и тем же количеством электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам²¹ (химическим эквивалентным массам). Количество электричества, соответствующее превращению одного химического эквивалента вещества, получило название «число, или постоянная, Фарадея», *F*.

Толщина *d* металла, осажденного в идеальных условиях, т. е. без побочных реакций, приводящих к отклонениям от законов Фарадея, может быть оценена из выражения

$$d = \frac{A_{\rm r}}{nF\rho} \int J(t)dt, \qquad (2.1.2)$$

где A_r — атомная масса; ρ — объемная плотность металла; n — число электронов, принимающих участие в единичном акте восстановле-

²⁰ M. Faraday, Experimental researches in electricity. Seventh series, Phil. Trans. 124, 77–122 (1834).

²¹ Электрохимический эквивалент элемента – это атомная масса элемента, деленная на величину изменения валентности данного элемента в результате реакции. Например, для реакции Fe²⁺ → Fe⁰ величина изменения валентности 2, тогда электрохимический эквивалент железа равен 55,85/2 = 27,925. В зависимости от типа реакции один элемент может иметь различные электрохимические эквиваленты.

ния; J(t) — плотность электрического тока, при которой осуществлялось катодное осаждение.

Важной характеристикой процесса электрохимического осаждения является эффективность по току (current efficiency, current yield). Это израсходованная на осаждение металла доля носителей заряда, прошедших через электролит. Она определяется как отношение количества реально осажденного на катоде (или растворенного на аноде) металла к количеству металла, которое следовало бы ожидать из расчетов согласно законам Фарадея. Эффективность по току менее 100% свидетельствует о протекании в электролите и на электродах побочных реакций, приводящих к отклонениям от этих законов.

Основными параметрами электрохимического осаждения, определяющими структуру и свойства катодных покрытий, являются состав и температура электролита, плотность пропускаемого электрического тока и продолжительность процесса осаждения, условия перемешивания электролита. На качество осаждаемых покрытий существенное влияние оказывают подготовка поверхности катода и свойства электролита.

При электрохимическом осаждении из водных электролитов металлов, имеющих стандартные потенциалы меньше, чем у водородного электрода, следует считаться и с высокой вероятностью параллельно протекающего восстановления водорода на катоде.

Структура осажденной пленки определяется скоростью образования и роста кристаллических зародышей на катоде. Образованию новых зародышей и осаждению мелкозернистого осадка способствует сохранение высокой концентрации разряжающихся ионов металла в прикатодном слое электролита. Увеличение плотности тока и связанный с этим рост поляризации катода также способствуют образованию компактного мелкокристаллического осадка. При высоких плотностях тока из-за обеднения прикатодного слоя электролита реагирующими ионами происходит усиленный рост выступающих областей осадка навстречу потоку разряжающихся ионов. При этом образуются рыхлые пористые пленки, а иногда и четко выраженные дендриты (ветвистые или игольчатые древовидные кристаллы).

Для формирования высококачественных пленок применяют электролиты сложного состава, включающие: 1) соль осаждаемого металла; 2) комплексообразователь; 3) фон — нейтральную соль, увеличивающую электропроводность; 4) буферную добавку, способствующую сохранению оптимального значения pH электролита; 5) добавки, уменьшающие пассивацию анода; 6) поверхностно-активные вещества, повышающие поляризацию катода и таким образом способствующие образованию мелкокристаллических осадков.

В наноэлектронике метод электрохимического осаждения используется для создания многослойных структур из металлов и полупроводников, а также наношнуров, нанотрубок и наноточек из этих материалов. Основные металлы и сплавы, наносимые этим методом представлены в табл. 2.4.

Технология формирования пленок полупроводников электрохимическим осаждением зародилась более чем через столетие после установления основных закономерностей электрохимического осаждения металлов М. Фарадеем. Рождение этого направления связывают с пионерской работой Ф. Крёгера²² по катодному осаждению CdTe. Сегодня полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe, ZnSe) осаждают по трехступенчатой схеме включающей: 1) осаждение металла из водного раствора; 2) химическое или электрохимическое окисление осажденного металла до образования оксида (или гидроксида) этого металла; 3) замещение кислорода (гидроксильной группы) анионом металлоида (S, Se, Te).

Электрохимическое осаждение кремния и германия осуществляют главным образом из неводных растворов или расплавов (для кремния при температуре выше 800 °C) из-за высокого отрицательного потенциала осаждения Si и чрезвычайно высокой скорости высвобождения водорода на поверхности Ge. Широкого практического распространения эти методы не получили.

Формирование периодически расположенных наноструктур – наноточек, наношнуров и нанотрубок, осуществляют селективным электрохимическим осаждением материала либо с использованием анизотропии свойств и существенной неоднородности напряженности электрического поля у ступенек на поверхности проводящих подложек, либо через сформированный на поверхности проводящих щей подложки трафарет (*template*) из материала, не проводящего электрический ток.

При использовании подложек со ступенчатым рельефом поверхности (рис. 2.7) внутренние уголки ступенек действуют как концентраторы силовых линий электрического поля. За счет этого обеспечивается максимальный приток ионов к ним из электролита. С другой стороны, конденсация и нейтрализация ионов в этих уголках энергетически более выгодна, чем на плоской поверхности. Таким способом создают наношнуры, лежащие на поверхности подложки и повторяющие геометрию ступенек на ней.

²² F. A. Kröger, Cathodic deposition and characterization of metallic or simiconducting binary alloys or compounds. J. Electrochem. Soc. **125**(12), 2028–2034 (1978).

Таблица 2.4. Металлы и сплавы, наносимые электрохимическим катодным осаждением на токопроводящие подложки из водных растворов электролитов

Наносимый материал	Источник атомов осаждаемого материала	Восстановитель	Комплексообра- зователь	Стабилизатор	Буферная добавка	Типичные режимы осаждения
Cu	CuSO ₄ · 5H ₂ O	Формалин (H ₂ CO),	Виннокислый калий-натрий KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	Натрия тиосульфат (Na ₂ S ₂ O ₃),	NaOH	рН 12,1-12,8 18-25 °C 1-5 А/дм ²
Au	KAu(CN) ₂		Кислота лимонная С ₆ Н ₈ О ₇		KH2PO4	рН 6–7 60–65°С 0,3–0,5 А/дм ²
Со	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$			NaCl	H ₃ BO ₃	рН 5-6 18-25 °C 3,0-17,0 А/дм ²
Ni	NiSO4 · 7H2O	Гипофосфит натрия NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	Тиомочевина (NH ₂) ₂ CS	Натрий уксуснокислый СН ₃ СООNа ·3H ₂ O СН ₃ СООН	H ₃ BO ₃	рН 4,5-5,0 90-95 °C 0,5-2,0 А/дм ²
	NiCl ₂ · 6H ₂ O			NiSO₄ · 6H₂O	H ₃ BO ₃	рН 3,5-5,0 30-60 °C 2,0-7,0 А/дм ²

Продолжение табл. 2.4

Наносимый материал	Источник атомов осаждаемого материала	Восстановитель	Комплексообра- зователь	Стабилизатор	Буферная добавка	Типичные режимы осаждения
Fe	FeSO ₄ · 5H ₂ O	FeCl ₂	Лимонная кислота С ₆ Н ₈ О ₇	(NH4)2SO4	Лимонная кислота С ₆ Н ₈ О7	рН 3,5–5,0 18–25 °С 1 А/дм ²
Zn	ZnSO4	H3BO3			Al ₂ (SO ₄) ₃	рН 4,0–4,2 15–30 °С 1–3 А/дм ²
Cd	CdO, CdCl ₂		NH₄CI		H ₃ BO ₃	рН 6,3 20–30 °C 1,5–2,0 А/дм ²
Sn	SnCl ₂ · 2H ₂ O	Аммония тетрабутилиодид	NH4F	NaF	НСІ	рН 1,5–2,0 70 °С 3,2–4,0 А/дм ²
Ag	KAg(CN)2		KCN		K ₂ CO ₃	рН 9 18−25 °C 0,3−1,5 А/дм ²

	Компоненты электролита					
Наносимый материал	Источник атомов осаждаемого материала	Восстановитель	Комплексообра- зователь	Стабилизатор	Буферная добавка	Типичные режимы осаждения
Cr	CrO ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	CaF ₂		KSiF ₃	40–50 °C 40–80 А/дм ²
Pd	Pd(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂	NaNO ₂			NH4NO3	рН 9,0-10,0 50 °C 1,0-4,0 А/дм ²
Pt	NaPtNH ₃ Cl ₃	NaCl			NH4CI	рН 4,0 –6,8 20–40 °C 0,07–0,5 А/дм ²
Fe-Pt	FeCl ₂ PtCl4	NaCl			HCI	рН 2,5
Fe-Ni	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$		$Na_3C_6H_5O_7$			рН 3,0-3,5 40 °C 2,0 А/дм ²
Au-Cu	KAu(CN) ₂ KCu(CN) ₂	Na ₂ SO ₃	KCN			рН 6,8–7,2 75 °C 0,08–2,5 А/дм ²

Продолжение табл. 2.4

Наносимый материал	Источник атомов осаждаемого материала	Восстановитель	Комплексообра- зователь	Стабилизатор	Буферная добавка	Типичные режимы осаждения
Au,-Ni	KAu(CN)2 NiCO3 · Ni(OH)2		Лимонная кислота С ₆ Н ₈ О ₇	Натрия цитрат Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Гекса- метилен- тетрауксус- ная кислота	рН 4,8–5,0 25–30°С 0,05–0,07 А/дм ²
Co-Ni	$\begin{array}{c} CoSO_4 \cdot 7H_2O\\ NiSO_4 \cdot 7H_2O \end{array}$			KCI	H ₃ BO ₃	рН 4,0–5,0 50–60 °C 10,0–15,0 А/дм ²
Sn-Ni	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$		NH₄F			рН 4,5 55–70 °С 1,0–3,0 А/дм ²
Zn-Ni	ZnSO4 · 7H ₂ O NiSO4 · 7H ₂ O				H ₃ BO ₃	рН 3,0-6,5 30-70 °С 1,0-7,5 А/дм ²



Рис. 2.7. Формирование наноструктур селективным электрохимическим осаждением материалов с использованием ступенчатой поверхности подложки

При трафаретном формировании наноструктур электрохимическое осаждение материала осуществляют на проводящий затравочный слой, находящийся на дне отверстий в изолирующей маске (рис. 2.8). В качестве маски используют пористый анодный оксид алюминия, пористый кремний, а также поликарбонатные мембраны. Осаждение материала в глубокие наноразмерные поры таких масок характеризуется очень высокой точностью воспроизведения геометрии отверстий в маске и позволяет формировать упорядоченные массивы наноточек, наношнуров и нанотрубок, расположенных перпендикулярно плоскости подложки.



Рис. 2.8. Формирование наноструктур селективным электрохимическим осаждением материалов с использованием не проводящего электрический ток поверхностного трафарета

Главными достоинствами метода электрохимического осаждения материалов являются простота его реализации, возможность осаждения толстых (более 1 мкм) покрытий на поверхности различной формы, контроль и изменение свойств формируемых покрытий, высокая производительность и низкая стоимость используемого оборудования. К недостаткам следует отнести высокую степень зависимости свойств осаждаемых материалов от режимов осаждения и состава электролита, а также ограниченный набор осаждаемых этим методом материалов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. В чем суть метода электрохимического осаждения материалов?
- 2. Как формулируются законы Фарадея для электрохимического осаждения материалов?
- 3. Какими параметрами процесса электрохимического осаждения определяются свойства сформированных таким образом пленок?
- Каковы особенности электрохимического осаждения полупроводниковых соединений?
- 3. Какие подходы используют для формирования наноструктур наношнуров, нанотрубок и наноточек — электрохимическим осаждением материалов?
- 4. Каковы основные достоинства и недостатки метода электрохимического осаждения материалов?

2.1.4. Электрохимическое оксидирование металлов и полупроводников

Оксидирование (oxidation) — в технологическом аспекте это процесс создания оксидной пленки на поверхности материала в результате окислительно-восстановительных реакций²³. По условиям проведения этого процесса различают термическое, химическое, электрохимическое и плазменное оксидирование. Все они широко используются в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Рассматриваемое в данном разделе электрохимическое окси *дирование* (electrochemical oxidation) или, как его еще называют, электрохимическое анодирование (electrochemical anodization) это процесс получения оксидных пленок на поверхности металлов и полупроводников при их анодной поляризации (размещении на аноде) в кислородсодержащей жидкой среде с ионной проводимостью

²³ Несмотря на использование в англоязычной литературе единого термина "oxidation", следует различать эквивалентные ему русскоязычные термины «оксидирование» и «окисление». Первый относится к методам и технологии получения оксидных пленок, второй же обозначает специфические химические реакции, происходящие при присоединении к атомам исходного вещества кислорода или отнятия у них водорода, что сопровождается увеличением положительной валентности (заряда) или уменьшением отрицательной валентности (заряда) ионов данного вещества.

(электролите). Особый интерес именно к этому технологическому методу связан с предоставляемой им возможностью формировать структуры с естественным наноструктурированием, что неосуществимо при использовании других методов оксидирования.

Технологическая установка для анодирования имеет те же основные элементы, что и рассмотренная в предыдущем разделе электролитическая ячейка для электрохимического осаждения материалов (см. рис. 2.6) — анод, катод и электрод сравнения, помещенные в жидкий электролит. Принципиальное отличие состоит лишь в том, что технологически полезные процессы в данном случае происходят на аноде.

При погружении рабочих электродов — анода и катода, в электролит у их поверхности устанавливается динамическое равновесие, при котором состав фаз, образующихся на электродах, остается неизменным. В этих условиях на каждом из них устанавливается определенный равновесный электрический потенциал, величина которого зависит от свойств материала электрода и состава электролита²⁴. При приложении к рабочим электродам напряжения в цепи анод—электролит—катод начинает протекать ток, который изменяет потенциалы этих электродов. Данное явление называется поляризацией электродов и характеризуется потенциалом поляризованного электрода. Разность между потенциалом поляризованного электрода и его равновесным потенциалом называется перенапряжением.

Для описания процесса анодирования обычно используют метод потенциодинамической поляризации анода (potential dynamics anode polarization)²⁵, при котором регистрируется зависимость анодного тока I_a от потенциала поляризованного анода V_a . Ее записывают с учетом электрода сравнения при скорости увеличения напряжения на аноде, достаточно малой в сравнении со скоростью установления равновесия в протекающих на нем процессах. Общий вид типичной анодной поляризационной кривой изображен на рис. 2.9.

Участок 1 поляризационной кривой отражает активное состояние анода. С ростом перенапряжения на аноде ток экспоненциально возрастает, при этом происходит растворение материала анода, которое поддерживается ионизацией атомов анода. Далее, по мере

²⁴ Равновесный потенциал — это потенциал, возникающий на электроде, погруженном в раствор электролита, вследствие установления динамического фазового равновесия на границе электрод/электролит.

²⁵ Подробно данный метод рассматривается в учебном пособии В. А. Батенкова, Электрохимия полупроводников, изд. 2-е, доп. (Изд-во Алтайского университета, Барнаул, 2002).

Рис. 2.9. Типичная анодная поляризационная кривая



увеличения перенапряжения на поверхности анода, формируется и утолщается пленка из продуктов реакций, которые не успевают растворяться и переходить в объем электролита. Пик поляризационной кривой соответствует максимальной скорости окисления анода, сбалансированной скоростью растворения продуктов окисления. Максимальному току соответствует так называемый Фладе-потенциал (V_F), по превышении которого скорость анодного окисления становится больше скорости растворения продуктов реакции.

Участок 2 соответствует переходу анода из активного состояния в пассивное. Растущая на нем оксидная пленка все больше препятствует проникновению ионов электролита в анод, что приводит к уменьшению анодного тока, несмотря на возрастание прилагаемого напряжения.

Участок 3 характеризует пассивное состояние анода, при котором скорость окисления анода, значительно упавшая из-за образования на аноде слабопроводящей электрический ток оксидной пленки, снова становится равной скорости ее растворения. Последняя не зависит от падения потенциала на границе анод/электролит, а является функцией концентрации в электролите частиц, способствующих растворению продуктов окисления анода, скорости их подвода к поверхности анода и скорости отвода от нее продуктов растворения. Она определяет остаточный ток I_r , называемый также коррозионным током. Пассивное состояние анода сохраняется в диапазоне перенапряжений от V_t до V_b . Участок 4 демонстрирует возрастание анодного тока, связанное с так называемой транспассивацией анода. Рост тока на этом участке связан со следующими возможными процессами:

 увеличение степени ионизации атомов анода и образование ими легко растворимых соединений;

- электрический пробой образовавшейся оксидной пленки и ускоренное анодное окисление в местах пробоя;
- возрастание электронной проводимости пленки.

Одним из основных параметров процесса анодирования является скорость роста анодной оксидной пленки. Она зависит как от свойств материала анода и состава электролита, так и от электрического режима анодной обработки, характеризуемого анодным током и анодным напряжением.

Анодирование можно проводить, поддерживая постоянным анодный ток — это *гальваностатический режим* (galvanostatic mode), или напряжение на аноде — *потенциостатический режим* (controlled potential mode), а также комбинируя эти два режима. В любом случае, если скорость растворения образующейся оксидной пленки мала, то ее толщина согласно закону Фарадея пропорциональна количеству прошедшего через анод электричества.

Для гальваностатического анодирования плотность тока обычно задают по значению в середине второго участка анодной поляризационной кривой (см. рис. 2.9), экспериментально полученной для данной системы электрод-электролит. Обычно она составляет 0,3-3 мА/см² и поддерживается постоянной с помощью внешних элементов питающей анод электрической цепи. Скорость роста анодной пленки линейно зависит от плотности анодного тока. Толщина же пленки пропорциональна продолжительности анодирования — рис. 2.10. С ростом толщины пленки поддержание постоянным анодного тока требует соответствующего повышения питающего напряжения. На постоянном токе эта возможность ограничивается потенциалом начала транспассивации (V, на рис. 2.9), при превышении которого происходит электрический пробой растущей оксидной пленки и другие необратимые изменения ее свойств, вследствие воздействия на нее сильного электрического поля.



Рис. 2.10. Зависимость толщины анодной оксидной пленки от продолжительности анодирования в разных режимах: гальваностатическом, потенциостатическом и комбинированном (гальваностатический до t_c и далее потенциостатический) Напряжение для потенциостатического анодирования — напряжение формовки — выбирают на 15–30% меньше напряжения начала транспассивации V_t (см. рис. 2.9). В начальный момент подачи на анод напряжения анодный ток максимален и ограничивается лишь сопротивлением внешних элементов питающей цепи. Он экспоненциально уменьшается по мере увеличения времени анодирования и стабилизируется на уровне остаточного тока (I_r на рис. 2.9). Аналогично изменяется и скорость роста оксидной анодной пленки.

Анодирование в комбинированном режиме обычно начинают с гальваностатических условий, повышая анодное напряжение до величины на 15—30% меньше напряжения пробоя пленки. Затем это напряжение поддерживают постоянным, переходя, таким образом, к потенциостатическому анодированию — до тех пор, пока анодный ток не уменьшится до остаточного тока. Такой режим позволяет получать пленки более совершенной структуры и с улучшенными диэлектрическими свойствами.

Наряду с электрическим режимом анодирования, важным фактором, определяющим и кинетику роста анодной оксидной пленки, и ее свойства, является состав электролита. Выделяют две основные группы электролитов оксидирования. В первую группу входят слабые электролиты, такие как растворы борной и разбавленной лимонной кислот, бикарбонатов, нитратов и фосфатов. В них образуются плотные оксидные пленки так называемого барьерного типа. Толщина этих пленок, как правило, не превышает 500 нм. Ко второй группе относят электролиты, слабо растворяющие оксид. Их готовят на основе серной, фосфорной, хромовой, щавелевой, сульфосалициловой и других сильных кислот, а также из сульфатов и концентрированных растворов лимонной и винной кислот. Формируемые в этих электролитах оксидные пленки имеют двухслойную структуру. Тонкий, прилегающий к материалу анода слой образован плотным оксидом барьерного типа, а наружный более толстый слой имеет пористую или трубчатую структуру. Его толщина может достигать сотен микрометров.

Формирование анодных оксидных пленок имеет свои специфические особенности для металлов и для полупроводников.

Электрохимическое окисление металлов происходит за счет дрейфа ионов металла и кислорода через растущий оксидный слой к внутренней и внешней границам оксида и образования оксидов на этих границах. Детальное количественное описание этих процессов осложняется наличием границ металл/оксид и оксид/электролит, гетерогенным строением оксидной пленки, а также возможностью

протекания побочных реакций, связанных с разрядом иона кислорода и растворением образовавшейся оксидной пленки. Тем не менее, кинетические закономерности образования анодных оксидных пленок и их свойства для многих металлов достаточно хорошо изучены экспериментально и рассмотрены в ряде обзорных работ.

Методика и теория процесса электрохимического окисления наиболее детально разработаны для Al и тугоплавких²⁶ металлов (в первую очередь Ti, Ta, Nb, а также Zr, Hf, W). На этих металлах можно получить достаточно толстые (от 300 нм до 500 нм) плотные оксидные пленки барьерного типа, обладающие хорошими антикоррозионными свойствами и высокими электрическими характеристиками. Близкие по свойствам формируемых оксидов дает анодирование Be, Mg, Sn, U.

С практической точки зрения одной из основных целей электрохимического оксидирования является получение анодных оксидных пленок, обладающих высокими диэлектрическими свойствами, так как в основном они используются в качестве разделительных изолирующих элементов, элементов конденсаторных и туннельных структур в интегральных микросхемах и дискретных электронных приборах. Для оксидов, являющихся хорошими электронными проводниками (оксиды V, Cr, Mn), задача получения их методом анодного окисления осложняется тем, что достаточная напряженность поля достигается только в слоях толщиной в несколько нанометров. Дальнейший рост оксидной пленки прекращается, на аноде начинается выделение кислорода или растворение металла.

При анодировании металлов переходных групп следует иметь в виду, что важнейшей особенностью их взаимодействия с кислородом является переменная валентность, связанная с существованием у них незаполненной *d*-оболочки. Вследствие этого при анодном окислении этих металлов возможно образование слоев оксидов различного состава. Как правило, они в основном состоят из оксида высшей валентности (например Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2), но на границе с металлом существуют оксиды и низшей валентности (для Ta и Nb степень окисления может быть равна 3, 4 и 5, а для Ti — 2, 3 и 4). Состав и толщина таких слоев определяются условиями оксидирования, что позволяет в некоторых случаях формировать слои низших оксидов переходных металлов толщиной до нескольких десятков нм.

Процессы, протекающие при оксидировании полупроводников, во многом схожи с теми, что имеют место для металлов. Глав-

²⁶ К тугоплавким относят металлы с температурой плавления 1850 °С и выше.

ное отличие — атомы полупроводника слабее ионизируются и менее подвижны в растущем слое оксида, чем атомы металлов. Вследствие этого образование новых порций оксидов происходит преимущественно на границе полупроводник/оксид, за счет дрейфа к ней ионов кислорода. Основной целью оксидирования полупроводников является получение тонких (не более 0,5 мкм) диэлектрических слоев с удельным сопротивлением $10^{12}-10^{16}$ Ом · см и малым встроенным зарядом.

При выборе условий анодирования полупроводников особенно важен тип электролита, который должен удовлетворять следующим требованиям: содержать малые количества воды (полностью ее исключать не нужно, так как она является источником кислорода для образования оксидов): иметь достаточно высокую электропроводность и диэлектрическую проницаемость; плохо растворять продукты окисления анода; оставаться стабильным при прохождении электрического тока. Этим требованиям в определенной степени удовлетворяют электролиты, приготовленные на основе органических растворителей, таких как этиленгликоль, изопропиловый спирт, диметилформамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофурфуриловый спирт и другие. Они содержат электропроводящие добавки слабых кислот (борная, пирофосфорная, уксусная, винная, сульфосалициловая и др.) или оснований (гидроксид аммония, гуанидин), их солей, окислителей (нитраты, феррицианид). Нежелательно присутствие в электролите ионов металлов, особенно щелочных, которые способны внедряться в оксид и ухудшать его электрофизические свойства.

Формирование анодных оксидных пленок на кремнии осложнено трудностями достижения равновесного потенциала как за счет малых токов обмена на границе полупроводник/электролит, обусловленных высоким сопротивлением материала, так и вследствие склонности кремния к пассивации. Анодное окисление кремния обычно осуществляют в электролитах на основе этиленгликоля и N-метилацетамида при плотностях тока 3–15 мA/см².

Анодное окисление германия обычно сопровождается образованием нескольких оксидов — GeO и GeO₂, толщиной до десятков нм. Аналогичные ограничения, а именно композиционный состав и малые толщины, присущи анодным оксидным пленкам и на полупроводниковых соединениях, вследствие чего такие пленки не находят практического применения.

Анодные же оксидные пленки металлов, наряду с традиционными приложениями в микроэлектронике для тонкопленочных конденсаторов, межуровневой и межкомпонентной изоляции, защиты и пассивации поверхности элементов интегральных микросхем, получают все большее распространение в технологии изготовления наноэлектронных приборов и схем. Так, матрицы из пористого анодного оксида алюминия Al_2O_3 используются в качестве трафарета при изготовлении эмиссионных нанокатодов, массивов наноточек из золота и других металлов. Нанопористые и нанотрубчатые структуры из TiO₂, WO_x, являющихся широкозонными полупроводниками, активно осваиваются для фотоэлектрических и фотокаталитических применений.

Главными достоинствами метода электрохимического оксидирования являются: простота, экономичность, низкая температура (чаще всего комнатная), пригодность для обработки изделий любой сложности (формы), равномерность формируемых оксидных пленок по толщине на изделиях большой площади. К недостаткам следует отнести необходимость применения токсичных, экологически небезопасных электролитов, сопутствующую им коррозию технологического оборудования, что зачастую требует существенных затрат на противокоррозионную защиту и на утилизацию использованных химических реагентов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- В чем сущность метода электрохимического оксидирования (анодирования) материалов?
- 2. Как выглядит анодная поляризационная кривая и каким процессам соответствуют ее основные участки?
- 3. Какими параметрами процесса электрохимического оксидирования определяются свойства сформированных таким образом оксидных пленок?
- 4. В каких режимах проводят анодное оксидирование и чем они отличаются?
- 5. Какова роль электролита в формировании анодных оксидных пленок?
- 6. Каковы особенности электрохимического оксидирования металлов и полупроводников?
- В чем состоят основные достоинства и недостатки метода электрохимического оксидирования материалов?

2.2. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВ

Методы создания наноразмерных структур с применением сканирующих точечных зондов берут свое начало от сканирующей туннельной микроскопии и атомной силовой микроскопии. Роль этих методов быстро эволюционировала от фундаментальной (научной) к прикладной (технологической). Они сочетают возможности получения наноструктур с проведением их исследования с атомным разрешением. В связи с этим в данном разделе рассмотрены как фундаментальные основы зондовых методов анализа, так и их технологическое применение.

2.2.1. Физические основы

Нанотехнологические подходы, применяющие сканирующие зонды, базируются на научном фундаменте и технических приемах, разработанных для *сканирующей туннельной микроскопии* (scanning tunneling microscopy, STM) и атомной силовой микроскопии (atomic force microscopy, AFM). Они используют возможность позиционирования атомарно острого зонда вблизи поверхности образца с высокой точностью.

Физическую основу сканирующей туннельной микроскопии составляют явления, определяемые туннелированием электронов в зазоре между атомарно острым зондом и поверхностью анализируемого образца. Рассмотрим ситуацию, когда к поверхности проводящего электричество образца подведен металлический зонд, на острие которого находится один атом. При расстоянии между ними, сравнимом с межатомным (0,1–0,3 нм), волновые функции электронов, принадлежащих атому зонда и ближайших к нему атомов на поверхности образца, будут перекрываться, обеспечивая таким образом благоприятные условия для туннелирования электронов через этот зазор. В квазиклассическом приближении вероятность туннелирования W определяется преимущественно шириной зазора z и приложенным напряжением V:

$$W \sim \exp\left(-\frac{2}{\hbar}z\sqrt{2me(U-V)}\right), \qquad (2.2.1)$$

где \hbar — постоянная Планка; *m* и *e* — масса и заряд электрона; *U* — электрический потенциал, характеризующий потенциальный барьер в зазоре между зондом и поверхностью образца.

Туннельный ток через зазор пропорционален вероятности туннелирования. Он экспоненциально зависит от ширины зазора, а следовательно, очень чувствителен к структурным неоднородностям поверхности образца. Поэтому, перемещая зонд вдоль поверхности и контролируя протекающий по нему туннельный ток, можно анализировать топологию поверхности с атомным разрешением.



Рис. 2.11. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа

В сканирующем туннельном микроскопе эта идея реализуется следующим образом (рис. 2.11). Металлический зонд, обычно изготавливаемый из вольфрама, закрепляют в держателе, пространственное положение которого регулируется тремя пьезоэлементами с помощью подаваемого на них управляющего напряжения. Зонд подводят к образцу на расстояние, обеспечивающее протекание туннельного тока, и сканируют вдоль поверхности пьезоэлементами, задающими положение зонда в плоскости образца ху. Изменение туннельного тока при неизменной высоте расположения зонда и постоянном приложенном напряжении отражает изменение топологии поверхности. Этот режим называют режимом с постоянной высотой зонда (constant height mode). Возможно также поддерживать постоянным туннельный ток, меняя с помощью системы обратной связи приложенное напряжение V. Этот режим называют режимом с постоянным током (constant current mode). Зависимость V(x, y) отражает атомный рельеф поверхности.

Локальное изменение работы выхода, характерное для образцов, состоящих из различных по своим свойствам атомов, учитывается с помощью дополнительной небольшой модуляции ширины зазора между зондом и анализируемой поверхностью. Таким образом удается не только «увидеть» расположение атомов на поверхности, но и различить области с разным химическим составом. Вертикальное разрешение достигает 0,01–0,05 нм, а горизонтальное – 0,3 нм. Размер анализируемой поверхности обычно составляет сотни микрометров. Ограничением метода является требование высокой электропроводности исследуемого материала, что необходимо для протекания достаточного для регистрации туннельного тока.



Рис. 2.12. Относительное расположение зонда и подложки (a) и соотношение сил, действующих между зондом и подложкой в атомном силовом микроскопе (δ)

В атомной силовой микроскопии для анализа поверхности вместо туннельного тока регистрируется сила взаимодействия между зондом и подложкой (рис. 2.12). Для определения этой силы острый зонд закрепляют на упругой консоли.

Отклонение консоли пропорционально действующей на нее силе. Это отклонение регистрируется с высокой точностью оптическими (например, посредством лазерной интерференции) или электронными (например, зондом сканирующего туннельного микроскопа) методами. При сканировании зонда вдоль анализируемой поверхности сигнал об отклонении консоли дает информацию о распределении атомных и молекулярных сил по поверхности образца, а следовательно, и о расположении и природе поверхностных атомов.

Атомная силовая микроскопия, в отличие от сканирующей туннельной микроскопии, может быть использована для анализа поверхности как проводящих, так и диэлектрических материалов.

Обычно атомную силовую микроскопию проводят в контактном (зонд контактирует с анализируемой поверхностью) или бесконтактном режиме. В контактном режиме на зонд действует сила отталкивания величиной порядка 10^{-9} Н. Эта сила уравновешивается пьезоэлектрическим элементом позиционирования, толкающим зонд к поверхности. Бесконтактный режим с зазором 5–15 нм используется, когда имеется опасность того, что зонд может изменить (повредить) поверхность. В контактном режиме сканирование выполняется непрерывно или же путем «обстукивания» образца.

Контролируя возмущение у поверхности образца, можно осуществлять управляемую локальную модификацию поверхности с атомным разрешением. Этому способствуют экстремальные условия, которые можно создать вблизи острия зонда, а именно — электрические поля с напряженностью порядка 10^9-10^{10} В/м и токи с плотностью до 10^7 А/см². Таким образом, использование сканирующих зондов позволяет реализовать локальное окисление поверхности, осаждение на нее различных материалов, манипулирование отдельными атомами (атомная инженерия), низкоэнергетическую электронно-лучевую литографию. Преимущества зондовых методов модификации материалов обусловлены не только высокой локальностью воздействия на поверхность, но и возможностью непосредственной визуализации результата этого воздействия и даже проведения локальных электрических измерений с использованием того же самого зонда.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какое явление лежит в основе метода сканирующей туннельной микроскопии?
- 2. Какими элементами осуществляют перемещение зонда на субнанометровые расстояния?
- Каковы основные режимы работы сканирующего туннельного микроскопа?
- 4. Как можно распознать химическую природу атомов под зондом сканирующего туннельного микроскопа?
- 5. Какое явление лежит в основе метода атомной силовой микроскопии?
- 6. Как контролируют отклонение консоли с зондом от равновесного положения в атомном силовом микроскопе?
- 7. Какую напряженность электрического поля и плотность тока можно достичь в зазоре зонд-подложка?

2.2.2. Атомная инженерия

Помимо исследовательских приложений, сканирующий туннельный микроскоп получил широкое применение для направленного манипулирования атомами на поверхности твердого тела. Выделяют параллельные и перпендикулярные процессы переноса атомов²⁷. При параллельных процессах атомы или молекулы перемещают вдоль поверхности, а при перпендикулярных их переносят с поверхности на острие зонда и обратно. В обоих случаях конечной целью является перестройка поверхности на атомном уровне. Такую пере-

²⁷ Согласно классификации, предложенной в обзоре *E. S. Snow, P. M. Campbell, F. K. Perkins*, Nanofabrication with proximal probes, Proceedings of the IEEE **85**(4), 601–611(1997).

стройку можно рассматривать как серию последовательных действий, приводящих к селективному разрыву химических связей между атомами и к последующему образованию новых связей. С другой точки зрения, это эквивалентно движению атома по некоторой потенциальной поверхности от начального состояния к конечному. Оба подхода позволяют понять физические механизмы, посредством которых осуществляется манипулирование атомами с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа.

2.2.2.1. Параллельные процессы переноса атомов

Перемещение атомов параллельно поверхности подложки может быть осуществлено в процессе **полевой диффузии** (field diffusion) или **скольжения** (sliding). В обоих случаях связи между перемещаемыми атомами и подложкой не разрываются. Адсорбированный атом всегда находится в потенциальной яме. Энергия, необходимая для его перемещения, соответствует энергетическому барьеру для диффузии по поверхности. Она обычно находится в пределах от 1/10 до 1/3 от энергии адсорбции, что соответствует диапазону 0,01–1,0 эВ.

Полевая диффузия адсорбированных на поверхности атомов вызывается сильно неоднородным электрическим полем, создаваемым между острием зонда и поверхностью. Напряженность этого поля может достигать 30—50 В/нм. Этого вполне хватает для ионизации и десорбции атомов. Для ускорения же поверхностной диффузии достаточно электрических полей и с меньшей напряженностью. Взаимодействие дипольного момента адсорбированного атома с неоднородным электрическим полем, индуцированным зондом в его окрестности, приводит к диффузии этого атома в направлении убывания градиента потенциала. Дипольный момент адсорбированного атома во внешнем электрическим поле \mathbf{E} определяется двумя составляющими — его статическим дипольным моментом μ и индуцированным полем моментом $\alpha \mathbf{E}$:

$$\mathbf{p} = \mathbf{\mu} + \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E} + \dots, \qquad (2.2.2)$$

где α — тензор поляризуемости; **E** — напряженность электрического поля. С учетом (2.2.2) пространственное распределение потенциальной энергии атома имеет вид

$$U(\mathbf{r}) = -\mu(\mathbf{r}) \cdot E(\mathbf{r}) - 0.5\alpha(\mathbf{r}) \cdot E(\mathbf{r}) \cdot E(\mathbf{r}), \qquad (2.2.3)$$

 $\mu(\mathbf{r})$ и $\alpha(\mathbf{r})$ — величины статического дипольного момента и поляризуемости в направлении **г**.


Рис. 2.13. Потенциальная энергия атома, адсорбированного на поверхности кристаллической подложки, как функция его положения относительно зонда сканирующего туннельного микроскопа

Эта потенциальная энергия добавляется к периодическому потенциалу поверхности (рис. 2.13, *a*), образуя потенциальный рельеф, благоприятный для направленного движения адсорбированного атома в область, находящуюся непосредственно под острием зонда. В зависимости от особенностей взаимодействия рассматриваемого атома и зонда возможно два варианта результирующего потенциального рельефа.

При слабом взаимодействии обычно формируется широкая потенциальная яма (рис. 2.13, б) с рельефом, модулированным периодическим потенциалом поверхности. В случае же сильного ориентированного взаимного притяжения атома и зонда, связанного с их химической природой, потенциальная яма для атома сужается и локализуется строго под зондом (рис. 21.3, в). В процессе диффузии по поверхности адсорбированный атом «проваливается» в эту яму и задерживается в ней.

Скольжение перемещаемого атома инициируется силами его взаимодействия с атомами зонда. Величина этих сил определяется потенциалом межатомного взаимодействия. Задавая определенное положение зонда, можно управлять величиной и направлением действия результирующей этих сил. Перемещение атома посредством скольжения схематически показано на рис. 2.14.

Первоначально зонд устанавливается в позицию наблюдения адсорбированного атома по обычной процедуре. Затем зонд приближают к атому на расстояние, необходимое для появления сил межатомного взаимодействия. Это достигается путем увеличения туннельного тока. Поддерживая ток постоянным, зонд перемеща**Рис. 2.14.** Схема манипулирования атомами посредством скольжения: a, ∂ — наблюдение; δ — связывание с зондом; θ — скольжение; e — отделение от зонда



ют вдоль поверхности в новую позицию, после чего, уменьшая туннельный ток, отводят зонд от поверхности на прежнее расстояние.

Для того чтобы атом двигался по поверхности в направлении перемещения зонда, результирующая сил их взаимодействия должна превышать силу связи атома с подложкой. Величина этой силы в первом приближении может быть оценена как отношение энергии, необходимой для поверхностной диффузии, к расстоянию между атомами на подложке. Близкое расположение зонда может привести к смещению адсорбированного атома в его сторону, т. е. в направлении нормали к поверхности подложки. Оторвав этот атом от подложки, мы получим оценку величины силы, необходимой для его движения по поверхности данной подложки.

Процесс перемещения атомов путем скольжения очень чувствителен к расстоянию между зондом и поверхностью подложки. При расстоянии свыше некоторой критической величины взаимодействие между зондом и адсорбированным атомом становится слишком слабым и недостаточным для движения атома в направлении перемещения зонда. Поскольку абсолютная величина расстояния между зондом и подложкой не контролируется, а лишь характеризуется сопротивлением туннельного перехода между ними, то критическому расстоянию соответствует определенное сопротивление.

В зависимости от характера расположения атомов на острие зонда величина этого сопротивления может изменяться в несколько раз. Однако наиболее существенное влияние на него оказывают особенности химической природы адсорбированного атома и материала подложки. Типичные значения порогового для скольжения туннельного сопротивления лежат в диапазоне от десятков кОм до нескольких МОм, отражая тем самым значительный разброс энергии связи различных атомов с разными подложками.

2.2.2.2. Перпендикулярные процессы переноса атомов

В этой группе процессов отдельные атомы, молекулы или их группы переносятся с поверхности подложки на острие зонда и обратно. Для простоты ограничимся рассмотрением переноса только с поверхности на зонд. Энергия, требующаяся для такого процесса, соответствует потенциальному барьеру, который должна преодолеть покидающая поверхность частица. Величина этого барьера зависит от расстояния между зондом и поверхностью подложки, на которой находятся предназначенные для перемещения атомы, а также от величины и направления электрического поля в зазоре. В зависимости от роли и характера действия электрического поля манипулирование атомами может быть осуществлено с помощью контактного переноса (contact transport), полевого испарения (field evaporation) и электромиграции (electromigration).

Контактный перенос представляет собой простейшую реализацию перпендикулярных процессов. Он осуществляется путем сближения зонда и предназначенного для переноса атома до расстояния, при котором силы притяжения атома к зонду и к подложке сравниваются. Атом при этом оказывается связанным одновременно и с зондом, и с подложкой. Затем зонд отводят от поверхности вместе с адсорбированным на нем атомом. Такое поведение перемещаемого атома может, конечно, иметь место лишь в случае, когда сила его связи с подложкой слабее сил его адсорбции на зонде.

Перемещение атомов может быть осуществлено и без их отрыва от подложки. При этом расстояние от зонда до подложки выбирают таким образом, чтобы различие потенциальной энергии атома на зонде и на подложке было сравнимо с тепловой энергией, благодаря чему и осуществляется перенос атомов. Такой процесс называют «почти контактным» переносом. Он существенно анизотропен, поскольку величина барьера, который приходится преодолевать перемещаемому атому, определяется потенциальным рельефом подложки.

Как контактный, так и «почти контактный» перенос осуществляют без приложения электрического поля, что затрудняет управление перемещением атомов с помощью внешних воздействий.

Полевое испарение основано на способности атомов переходить с подложки на зонд при наличии в зазоре между ними электрического поля. Его рассматривают как термически активируемый процесс, в котором поверхностные атомы ионизируются приложенным электрическим полем, испаряются и, дрейфуя в этом поле, легче преодолевают потенциальный барьер (барьер Шоттки), отделяющий их от зонда. Такие условия обычно создают для положительно заряженных

Рис. 2.15. Изображение искусственно созданной из 48 атомов железа на подложке Cu(111) кольцеобразной структуры, полученное в сканирующем туннельном микроскопе. Радиус структуры — 7,13 нм

(http://www.almaden.ibm.com/vis/stm)



ионов, подавая на подложку положительный относительно зонда импульсный потенциал. Полевому испарению отрицательно заряженных ионов препятствует конкурирующая электронная эмиссия, которая приводит к плавлению зонда при подаче на него потенциала, необходимого для формирования отрицательно заряженных ионов.

Основные закономерности электромиграции в зазоре зонд—подложка такие же, как и в твердом теле. Поток носителей заряда увлекает за собой отдельные атомы как благодаря кулоновскому взаимодействию, так и вследствие передачи части кинетической энергии движущихся электронов атомам при их прямых соударениях. Атомная электромиграция обратима и не имеет пороговых ограничений по величине напряженности электрического поля в зазоре. Для эффективного наблюдения электромиграции плотность тока должна быть достаточной для «разогрева» перемещаемых атомов, т. е. для их перевода в колебательные состояния с более высокой энергией.

Классический пример, иллюстрирующий возможности манипулирования атомами на поверхности твердого тела, приведен на рис. 2.15. Эта структура сформирована из атомов железа на поверхности меди. Данное изображение получено с помощью сканирующего туннельного микроскопа и представляет собой распределение плотности электронных состояний, соответствующих атомам железа и меди.

Рассмотренные подходы к манипулированию атомами на поверхности подложки составляют основу атомной инженерии. Они позволяют создавать наноразмерные структуры с заданным атомным составом. Однако следует иметь в виду, что их реальные возможности, ограничения и практическая применимость для различных комбинаций атом—подложка сегодня являются предметом интенсивных научных исследований.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какие группы процессов используют для манипулирования атомами?
- Как реализуется перенос атомов с использованием полевой диффузии, скольжения, контактного переноса, полевого испарения, электромиграции?
- 3. Какие основные достоинства и недостатки присущи методам атомной инженерии?

2.2.3. Зондовые методы формирования наноструктур

Возможность создания высоких напряженностей электрического поля у острия зонда (до 10^{10} B/м) и высоких плотностей тока между зондом и подложкой (до 10^7 A/см²⁾ позволяет осуществлять локальное анодное окисление полупроводников и металлов, а также локально осаждать различные материалы. Особенности этих процессов рассмотрены ниже.

2.2.3.1. Локальное окисление металлов и полупроводников

Сканирующие зонды позволяют проводить локальное окисление материала подложки. Окисление осуществляется на воздухе с использованием изготовленного из проводящего материала зонда сканирующего туннельного микроскопа или атомного силового микроскопа. Процесс во многом аналогичен обычному электрохимическому анодному окислению. Примеры локального окисления кремния и пленки металла схематически показаны на рис. 2.16.

В режиме анодного окисления на зонд подается отрицательное относительно подложки смещение. Влага из окружающей среды служит электролитом. Вследствие капиллярного эффекта и под дей-



Рис. 2.16. Локальное зондовое окисление кремния (а) и пленки металла (б)

ствием сильного электрического поля вода конденсируется на острие зонда и обволакивает его. Там молекулы воды диссоциируют $(H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-)$ и находятся в равновесии с продуктами своей диссоциации H^+ и OH^- . Электрическое поле разделяет эти ионы, направляя OH^- -группы к подложке, где они вступают в химическую реакцию с материалом подложки, неизбежно приводя к его окислению. Толщина образующегося при этом оксидного слоя зависит от напряженности электрического поля (которое понижает потенциальный барьер для диффузии отрицательных ионов через растущий оксид) и от скорости сканирования. Индуцированная высокой плотностью тока атомная перестройка поверхности и локальный разогрев также могут влиять на процесс окисления.

Закономерности окисления имеют достаточно общий характер для большинства твердых тел, поэтому методика локального зондового окисления применима ко всем материалам, которые допускают электрохимическое анодное окисление, а таких материалов очень много. Бездефектные полоски оксидов толщиной 1–10 нм получают на кремнии, алюминии, ниобии, титане и других материалах при скорости сканирования от 1 до 10 мкм/с. Их используют как элементы наноэлектронных приборов, а также в качестве маски при последующем селективном травлении. Это позволяет создавать электронные приборы с размерами элементов менее 1 нм.

2.2.3.2. Локальное химическое осаждение из газовой фазы

Зондовое локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы обычно проводят при комнатной температуре в сканирующем туннельном микроскопе, оснащенном газовым инжектором, сопло которого располагают в непосредственной близости от острия зонда (рис. 2.17). Этот метод опробован на металлах и полупроводниках. В качестве исходных реагентов обычно используют



Рис. 2.17. Зондовое локальное химическое осаждение материала из газовой фазы те же соединения, что и при традиционном осаждении материалов из газообразных металлоорганических соединений.

Процесс осаждения материала под зондом микроскопа регулируется несколькими механизмами, связанными с действием электрического поля в зазоре зонд-полложка. Сначала в сильном электрическом поле или за счет электронной бомбардировки происходит диссоциация исходных реагентов. Молекулы газа могут также ионизироваться за счет присоединения электронов. Продукты диссоциации дрейфуют в электрическом поле, создаваемом зондом, и адсорбируются только на расположенной непосредственно под острием зонда области поверхности подложки, поскольку напряженность неоднородного электрического поля в этой области максимальна и ионы мигрируют в нее. Хотя эффективность различных механизмов диссоциации и возбуждения расположенных под зондом молекул газа остается предметом научных дискуссий, это не ограничивает разработку различных вариантов практического использования локального зондового осаждения материалов. Метод обеспечивает нанесение полосок материала толщиной несколько нанометров и шириной 3-5 нм. Скорость осаждения составляет около 3 нм³/с.

Для контроля процесса локального осаждения в сверхвысоком вакууме могут быть использованы механизмы хемосорбции. Они основаны на селективной десорбции атомов водорода с поверхности кремния сканирующим зондом. Различие химических свойств чистой и пассивированной водородом поверхности кремния позволяет осуществлять пространственно-селективные химические реакции в нанометровых дегидрогенизированных областях. Эти области затем служат трафаретом для селективного окисления, нитрирования и металлизации путем химического осаждения из газовой фазы.

Нанотехнологические методы, использующие сканирующие зонды, достаточно перспективны для создания наноразмерных элементов из различных материалов. Они обеспечивают формирование твердотельных квантовых шнуров и квантовых точек с размерами порядка 10 нм и менее. Однако существенным ограничением для широкого применения этих методов является низкая скорость обработки подложек. Она остается недостаточной для массового производства. Между тем малые размеры зондов позволяют интегрировать их в многозондовые блоки для одновременной обработки больших участков поверхности. Создание надежных многозондовых (1000 зондов и более) головок приближает зондовые методы формирования наноразмерных структур к их широкому практическому использованию.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какой механизм окисления металлов и полупроводников реализуется при использовании сканирующих зондов?
- 2. Каков типичный диапазон толщин оксидных слоев, формируемых зондовыми методами?
- 3. Каковы основные механизмы, обеспечивающие зондовое локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы?
- 4. Каков типичный диапазон толцин слоев материалов, осаждаемых зондовыми методами?

2.3. НАНОЛИТОГРАФИЯ

Размеры элементов интегральных микросхем определяются преимушественно литографическими процессами. Эта область технологии постоянно развивается, чтобы отвечать все возрастающим требованиям микро- и наноэлектроники. В нанометровом диапазоне размеров используют два основных технологических подхода. Первый берет свое начало от микроэлектронной технологии и основан на оптической, рентгеновской и электронно-лучевой литографии. Уменьшение длины волны света при экспонировании фоторезиста (а также применение рентгеновского излучения и электронных потоков) обеспечивает создание рисунков с размером элементов менее 100 нм. Другой подход является типично нанотехнологическим, поскольку основан на использовании сканирующего зонда - инструмента, обладающего самым высоким разрешением и позволяющего манипулировать даже отдельными атомами. Полагая, что читатель уже знаком с обычной оптической литографией, подробно описанной в учебниках по микроэлектронике, здесь мы рассмотрим другие литографические процессы, подходящие для создания рисунка с нанометровыми размерами.

2.3.1. Электронно-лучевая литография

Среди различных методов формирования наноразмерного рисунка элементов полупроводниковых приборов электронно-лучевая литография (electron-beam lithography) наилучшим образом сочетает в себе высокое разрешение с приемлемой производительностью, что является непременным условием для массового производства.

Установка для электронно-лучевой литографии включает вакуумируемую колонну с источником электронов, системой ускоряющих электродов, магнитными линзами и системой сканирования электронного луча по поверхности экспонируемой подложки. Системы формирования электронного луча обеспечивают создание потока электронов с энергией 20–100 кэВ, сфокусированного в пятно размером 1-1,5 нм. Этот луч сканируют по поверхности подложки, покрытой чувствительным к облучению материалом — резистом. С помощью электростатической системы запирания луча, управляемой компьютерным генератором изображения, экспонирование поверхности резиста производится выборочно, в соответствии с требуемой геометрией элементов.

Воздействие электронного луча на резист, в зависимости от состава его материала, может сопровождаться либо разрушением молекул на фрагменты, растворимые при последующем проявлении экспонированных областей, либо соединением молекул резиста в более устойчивые к растворению полимерные структуры. В качестве резистивного материала используют как органические, так и неорганические соединения²⁸. По аналогии с материалами классической фотографии, первую группу резистов называют позитивными. Полученный после их проявления рисунок повторяет рисунок экспонированных областей, а материал резиста в этих областях отсутствует. Во второй группе резистов, которые называют негативными, ситуация противоположная — экспонированные области после проявления сохраняются нерастворенными. Это достигается за счет полимеризации исходных мономеров в экспонированных областях, что обеспечивает их химическую устойчивость в соответствующих растворителях, тогда как исходный мономер легко растворяется в них и удаляется с подложки при проявлении.

В качестве резиста чаще всего используют **полиметилметакрилат** (polymethyl methacrelate, PMMA). В подверженных воздействию электронного луча участках этого полимера молекулярные цепочки разрываются и вследствие этого укорачиваются, что делает их растворимыми в соответствующих проявителях. Порог чувствительности РММА к электронному облучению составляет порядка $5 \cdot 10^{-4}$ Кл/см².

Среди органических негативных резистов требованиям нанолитографии отвечают *каликсарен* (*гексаацетат п-метилкаликсарен*) и о*-метилстирол*, которые обладают необходимой стойкостью к плазменному травлению. Каликсарен имеет циклическую структуру, представляющую собой кольцеобразную молекулу с диаметром около 1 нм (рис. 2.18). Ее главный фрагмент — фенольная

²⁸ Расширенный анализ свойств и особенностей применения различных резистивных материалов для электронно-лучевой литографии представлен в обзоре *A. E. Grigorescu, C. W. Hagen*, Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art, Nanotechnology **20**(29), 292001(31 pp.) (2009).

Рис. 2.18. Молекула каликсарена

CH₃ CH₂]₆ OCOCH₃

производная, которая очень устойчива благодаря сильным химическим связям в бензольном кольце. Каликсарен почти в 20 раз менее чувствителен к электронному облучению, чем РММА. Малый размер молекулы каликсарена и ее высокая однородность обеспечивают резистам на его основе гладкую поверхность резистивных пленок и сверхвысокое разрешение.

Ограничения на разрешающую способность органических резистов определены главным образом тем, что при бомбардировке этого материала высокоэнергетическими электронами в нем генерируются низкоэнергетические (~50 эВ) вторичные электроны, которые экспонируют область резиста на расстоянии до 5 нм за пределами области облучения. Это ограничивает разрешающую способность на уровне 10 нм. Роль же обратно рассеянных электронов зависит как от материала подложки, так и от энергии электронов в первичном пучке.

Повышение разрешающей способности РММА до 6 нм может быть обеспечено при ультразвуковом проявлении и тщательном контроле процесса экспонирования. Это достигается за счет снижения эффективности образования вторичных электронов при использовании для экспонирования резиста электронов с энергиями 2–10 кэВ. Однако увеличению разрешающей способности сопутствует снижение чувствительности резиста, что требует увеличения дозы и, соответственно, времени экспонирования.

Кроме органических резистов хорошие перспективы для электронно-лучевой литографии имеют неорганические соединения (соединения кремния и галогениды металлов), которые обеспечивают лучший контраст изображений и более высокую стойкость при последующем травлении рисунка. Их разрешение составляет менее 5 нм, однако чувствительность к электронному воздействию, характеризующаяся порогом около 0,1 Кл/см², остается недостаточно высокой.

Значительный практический интерес представляют соединения кремния, среди которых в первую очередь следует отметить **диоксид кремния** (SiO₂) и **силсесквиоксан водорода** (hydrogen silsesquioxane, HSQ) ввиду хорошей совместимости с традиционной технологией изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии.

Нанопрофилирование SiO₂ электронным лучом может быть реализовано на пленках толщиной менее 1 нм. Облучение таких пленок проводят при комнатной температуре сильносфокусированным электронным лучем. При последующей термообработке в вакууме при 720–750 °C диоксид в облученных областях редуцируется до монооксида (SiO), который испаряется. Такой подход привлекателен для формирования наноструктур *in situ*, поскольку все процессы, связанные с формированием SiO₂-маски и последующим нанесением других материалов, могут быть осуществлены в высоковакуумной камере без извлечения подложки на воздух.

Силсесквиоксан водорода образует в растворах кубоподобные структуры с обобщенной химической формулой (HSiO_{3/2})_{2n}. Его используют в качестве негативного резиста при формировании элементов с размерами менее 10 нм. Под действием электронного облучения Si—H-связи в этом материале разрываются, образуя метастабильные группы Si—OH, которые разрушают кубоподобную структуру и приводят к образованию сети линейных полимеров со стабильными Si—O-связями. Это и обеспечивает устойчивость экспонированных областей к растворению при последующем проявлении.

Среди галогенидных резистов можно выделить две специфические группы. В первой группе (AlF₃, LiF, NaCl) электронное облучение приводит к диссоциации молекул на атомы металла и атомы галоида. Атомы галоида переходят в газообразное состояние и покидают облучаемую поверхность. Освободившиеся атомы металла за счет диффузии по поверхности подложки также уходят из облучаемой электронами области. Использование таких резистов не требует дополнительной операции проявления, поскольку рисунок резистивной маски формируется непосредственно в процессе облучения электронами.

Вторая группа галогенидных резистов, типичными представителями которой являются CaF_2 и MgF₂, требует значительных доз облучения электронами (до 10 Кл/см²), поскольку прямого их разложения не происходит, а образуются промежуточные соединения, легко растворимые в воде при последующем проявлении рисунка.

Требуемая конфигурация пленочных элементов может быть создана путем вытравливания материала в окнах резистивной маски или нанесения материала на поверхность подложки с предварительно сформированным на ней рисунком маски. Первый подход широко используется в традиционной полупроводниковой техно-



Рис. 2.19. Создание наноструктур методом взрывной литографии с использованием позитивного резиста (PMMA): a – электронно-лучевое экспонирование пленки резиста; δ – проявление резиста; e – осаждение металла; e – взрывное удаление резиста и металла на его поверхности

логии. В технологии же наноэлектроники он применяется для профилирования пленок диэлектриков и полупроводников, тогда как для пленок металлов часто используется второй подход, который получил название «*взрывная литография*» (*lift-off process*). Основные операции этого процесса представлены на рис. 2.19.

На этапе подготовки маски пленка резиста экспонируется электронным лучом за один проход, после чего проявляют резист в соответствующих химических реагентах. Затем проводят осаждение пленки металла. При этом атомы и молекулы металла должны поступать к поверхности подложки в направлениях, близких к нормали, что необходимо для формирования пленки исключительно в окнах резистивной маски и на поверхности резиста. Подготовленные таким образом структуры подвергают химической обработке в активном органическом растворителе, например в ацетоне, для удаления неэкспонированных участков резиста и находящейся на них пленки металла. Оставшаяся на подложке пленка металла полностью повторяет рисунок экспонированных областей. Созданные таким образом металлические области могут быть использованы и в качестве элементов наноэлектронных приборов, и в качестве маски для последующего профилирования расположенных под ними диэлектрических и полупроводниковых пленок.

Техника и технология электронно-лучевой литографии постоянно совершенствуются. Тем не менее, они еще не достигли уровня, необходимого для широкого применения в массовом производстве. Основным сдерживающим фактором здесь остается невысокая скорость обработки подложек большого диаметра. Одним из путей решения этой проблемы является использование многопучковых электронных пушек, работающих параллельно. Другое перспективное направление связано с экспонированием резистов низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с острых концов сканирующих зондов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Каковы типичные параметры электронного луча, используемого для электронно-лучевой литографии?
- Какие материалы используют в качестве резистов для электронно-лучевой литографии?
- 3. Какое разрешение обеспечивает электронно-лучевая литография?
- Что принципиально ограничивает разрешающую способность электронно-лучевой литографии?
- 5. Пленки из каких материалов могут быть профилированы с использованием взрывной литографии?
- 6. Каковы основные достоинства и недостатки электронно-лучевой литографии?

2.3.2. Зондовая нанолитография

Сканирующие зонды благодаря возможности их позиционирования с нанометровой точностью обладают значительными перспективами в создании наноразмерных элементов интегральных микросхем²⁹. В данном разделе рассмотрены принципы профилирования резистов сканирующими зондами и перьевая нанолитография.

2.3.2.1. Профилирование резистов сканирующими зондами

Сканирующие зонды могут использоваться как для электронной, так и для механической модификации резистивных пленок. При

²⁹ Подробный анализ этой группы методов можно найти в обзоре L. G. Rosa, J. Liang, Atomic force microscope nanolithography: dip-pen, nanoshaving, nanografting, tapping mode, electrochemical and thermal nanolithography, J. Phys.: Condens. Matter **21**(48), 483001 (2009).

электронном воздействии точечный зонд (обычно это зонд атомного силового микроскопа) играет роль источника низкоэнергетических электронов. В качестве резистов применяются те же материалы, что и для электронно-лучевой литографии.

Для электронного профилирования резистов в атомном силовом микроскопе зонд должен очень эффективно инжектировать электроны. Поэтому на обычные «коммерческие» зонды, изготовленные из нитрида кремния или покрытые им, наносят слой металла (например золота). При бесконтактном режиме сканирования на зонд подается отрицательное напряжение величиной 5–20 В. В процессе сканирования ширину зазора зонд-подложка и поток электронов с зонда поддерживают постоянными. Таким образом на резистивной пленке толщиной 30–70 нм можно создавать рисунки с размерами элементов до 10 нм.

Использование низкоэнергетических электронов для экспонирования резистов исключает их обратное рассеяние от границы резист/подложка и значительно ослабляет генерацию вторичных электронов. Эти два фактора существенно улучшают разрешение зондового метода электронного экспонирования по сравнению с традиционной высокоэнергетической электронно-лучевой литографией. Бесконтактные зонды легко интегрируются в многозондовые головки, в которых высота расположения каждого зонда регулируется индивидуально. Это открывает перспективы наращивания производительности таких систем.

Зонд атомного силового микроскопа, работающего в контактном режиме, может использоваться как для механической модификации пленки резиста (с последующим его проявлением и травлением через образовавшуюся маску), так и для непосредственного механического удаления материала. При этом зонд играет роль точечного инструмента для прецизионного формирования канавок в резистивной металлической пленке на поверхности подложки. В качестве резистивного слоя могут использоваться и молекулярные пленки, сформированные на поверхности подложки по механизму самосборки. В данном случае с помощью сканирующего зонда осуществляют их «стрижку» и «причесывание».

Механическую обработку материалов острием сканирующих зондов можно проводить с высокой точностью, однако при этом не всегда удается получить высококачественные (без неровностей) стенки формируемых структур.

2.3.2.2. Перьевая нанолитография

Использование сканирующего зонда атомного силового микроскопа для локального нанесения пленок молекулярной толщины нашло оригинальное применение при создании литографических изображений с нанометровыми размерами элементов. Этот метод получил название «*перьевая нанолитография*» (*dip-pen nanolithography*)³⁰.



Рис. 2.20. Формирование рисунка методом перьевой нанолитографии

Для формирования рисунка (рис. 2.20) используют жидкие чернила на основе воды. В ней растворяют молекулы вещества, которые предполагают осадить на подложку. Зонд погружают в чернильницу, обеспечивая тем самым нанесение необходимого количества чернил на его острие. Затем зонд перемещают к поверхности подложки и сканируют ее в комбинированном режиме - с контактом (через мениск) и без контакта с подложкой. Мениск служит в качестве как источника молекул, так и среды для их транспорта. Молекулы осаждаются только в тех областях. где чернила через мениск контактируют с подложкой. На образование мениска влияют влажность окружающей среды и характер взаимодействия воды с поверхностью подложки (гидрофильная или гидрофобная). Скорость сканирования определяет число молекул, которое переносится с острия зонда на подложку. Поскольку транспорт молекул в самих чернилах контролируется в основном их диффузией, то число осаждаемых молекул пропорционально $t^{1/2}$, где t – время контакта с подложкой.

Эффективность данного нанолитографического метода зависит от способности осаждаемых молекул формировать мономолекулярные слои на поверхности подложки. Из числа уже проверенных соединений этому требованию удовлетворяют 1,6-меркаптогексадеконовая кислота и 1-октадекантиол. Наилуч-

122

³⁰ Впервые описан в статье *R. D. Piner at al*, Dip-pen nanolithography, Science **283**, 661–663 (1999).

шие результаты получены при нанесении на подложку пленки золота нанометровой толщины с предварительно сформированным на ней рисунком и последующим использовании этой пленки в качестве маски для более глубокого профилирования нижележащей области. С помощью данного метода можно сформировать поверхностные структуры с характерными размерами вплоть до 10 нм.

Оригинальное развитие перьевая нанолитография получила при использовании в качестве чернил электролитов, применяемых для электрохимического катодного осаждения материалов³¹, главным образом металлов и некоторых полупроводников. Этот метод назвали «электрохимическая перьевая нанолитография» (electrochemical dip-pen nanolithography). Процесс осаждения и свойства осажденных материалов контролируются известными из электрохимии закономерностями. Толщина осадка обычно не превышает 1 нм, а минимальная ширина составляет 30 нм.

В перьевой нанолитографии, как и в других зондовых методах, рисунок формируется последовательно, что при использовании одного пера-зонда ограничивает производительность. Более высокую производительность могут дать находящиеся в стадии активной разработки высокоинтегрированные микроэлектромеханические перьевые системы с канальной подачей чернил.

Активно исследуется и осваивается применение для нанолитографических процессов сканирующих зондов с использованием саморегулирующихся процессов на поверхности твердого тела (самосборка, самоорганизация). Они будут рассмотрены в разд. 2.4.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какие основные механизмы модификации резистов используют для нанолитографии сканирующими зондами?
- 2. Каковы типичные энергии электронов, используемых для зондовой электронно-лучевой литографии?
- 3. Как осуществляется перьевая нанолитография?
- 4. Какое разрешение обеспечивают зондовые нанолитографические методы?
- Каковы основные достоинства и недостатки зондовых нанолитографических методов?

³¹ Впервые описана в статье Y. Li, B. W. Maynor, J. Liu, Electrochemical AFM "Dip-Pen" Nanolithography, J. Am. Chem. Soc. **123**(9), 2105–2106 (2001).

2.3.3. Нанопечать

Нанопечать — новое направление в литографических процессах, сочетающее в себе сравнительную простоту, низкую стоимость, достаточно высокую производительность и нанометровое разрешение. К этой технологии относятся несколько методов: чернильная печать, тиснение, нанопечать с фотополимеризацией мономера.

В методе, который получил название «чернильная nevamь» (ink contact printing, inking)³², материал резиста в виде чернил наносится на эластичный штамп с требуемым рисунком и затем механически отпечатывается на подложке. Процесс чернильной печати схематически представлен на рис. 2.21. Эластичный штамп покрывают чернилами и прижимают к подложке. Состав чернил выбирают таким образом, чтобы они при контакте с подложкой образовывали на ней мономолекулярную пленку. Эта пленка, нанесенная в соответствии с поверхностным рисунком штампа, используется затем в качестве маски при проведении травления и поверхностных реакций.

Эластичный штамп обычно изготавливают из полидиметилсилоксана (ПДМС). В качестве чернил подходит тиол и его производные. Определенными технологическими проблемами для реализации метода чернильной печати являются подгонка рисунка, диффузионное расплывание чернил и деформация штампа.

Прикладываемые к штампу механические напряжения отрицательно сказываются на подгонке и совмещении рисунка, особенно при многократной печати. Кроме того, из-за термического расширения эластомера, из которого изготовлен штамп, даже незначительные



Рис. 2.21. Чернильная печать: *а* – штамп, покрытый чернилами из мономера, и подложка перед печатью; *б* – рисунок пленки, оставшейся на поверхности подложки после удаления штампа

³² Впервые описан в статье *A. Kumar, G. M. Whitesides,* Features of gold having micrometer to centimetre dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol 'ink' followed by chemical etching, Appl. Phys. Lett. **63**(14), 2002–2004 (1993).

флуктуации температуры окружающей среды изменяют размеры элементов на штампе. Этот эффект удается устранить, используя штампы не из сплошного эластомера, а из его пленки толщиной до 10 мкм, нанесенной на жесткое основание (например на кремниевую подложку).

При контакте штампа с подложкой происходит диффузионное размытие чернильного рисунка. Оно сложным образом контролируется конкуренцией между диффузией в газовой фазе и движением молекул, физически и химически адсорбированных на поверхности подложки. Подавление диффузии способствует улучшению разрешения. Для этого лучше всего подходят чернила из тяжелых молекул. Тиол обеспечивает разрешение на уровне 100 нм.

Метод, основанный на механическом вдавливании жесткого штампа в полимерную пленку резиста при повышенной температуре, получил название «*тиснение*» (*embossing*)³³. Здесь, как и при чернильной печати, перенос изображения осуществляется без использования какого-либо излучения, поэтому оба метода свободны от ограничений, связанных с дифракцией и рассеянием. Основные этапы тиснения показаны на рис. 2.22.

Поверхность штампа имеет рисунок требуемых окон в резистивной пленке. Она покрыта тонким слоем соединения, предотвращающего прилипание штампа к пленке в процессе тиснения.



Рис. 2.22. Печать тиснением: *a* – подложка с пленкой полимерного резиста на поверхности перед печатью; *б* – печать; *в* – профилированная пленка резиста с остатками материала резиста в окнах; *е* – травление остатков материала резиста в окнах

³³ Впервые описан в статье S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, Appl. Phys. Lett. 67(21), 3114-3116(1995).

В качестве материала резистивной пленки выбирают термопластичный полимер. Подложку, покрытую пленкой такого полимера, нагревают до температуры размягчения (температуры перехода в стеклообразное состояние), после чего в нее вдавливают штамп. Время нагрева и продолжительность вдавливания составляют до нескольких минут. После этого всю систему охлаждают ниже точки размягчения полимера и отделяют штамп от пленки. Остатки полимера в окнах удаляют путем травления в кислородной плазме или химического растворения. Профилированную таким образом пленку резиста используют в качестве маски для последующего травления материала подложки или же для взрывной литографии.

Как правило для тиснения применяют полиметилметакрилат, традиционно используемый в качестве резиста при электронно-лучевой литографии. Температура его размягчения составляет около 105 °C, обеспечивая хороший рисунок тиснения в диапазоне 190–200 °C. Разъединение штампа и подложки проводят после охлаждения до 50 °C. Разрешение может достигать 10 нм.

Нанопечать с фотополимеризацией мономера (step and flash imprint lithography, S-FIL) представляет собой развитие метода тиснения. Основные этапы формирования рисунка резистивной маски иллюстрирует рис. 2.23.

В отличие от тиснения в данном методе в качестве резиста используется мономер, имеющий низкую вязкость при комнатной температуре. Его в виде капель наносят на поверхность подложки, предварительно покрытой планаризирующим рельеф подложки разъединяющим слоем, который облегчает в дальнейшем отделение штампа от подложки с репликой. Количество материала в каждой капле задают таким образом, чтобы одновременно копировать и большие, и маленькие элементы рисунка за одну операцию печати. Затем формируют рисунок, подвергая резист мягкому механическому прессованию твердым штампом, изготовленным из прозрачного для ультрафиолетового излучения материала (обычно из плавленого кварца). Последующая полимеризация мономера облучением рисунка резистивной пленки ультрафиолетовым светом придает ему необходимые механические и химические свойства. После отделения штампа на поверхности подложки остается рисунок, представляющий собой позитивное отображение рельефа штампа. Остаточный слой полимера между элементами рисунка удаляют травлением. На подложке остается идеальная реплика штампа, готовая для дальнейшего использования. Этим методом получено разрешение до 20 нм. В отличие от других литографических методов нанопечать с фотополимеризацией мономера позволяет формировать трехмерные отпечатки.

Рис. 2.23. Нанопечать с фотополимеризацией мономера: a – нанесение капель резиста; δ – прессование резиста; e – фотополимеризация резиста; e – отделение штампа от подложки



Общей чертой всех методов нанопечати является то, что в них механически репродуцируется рисунок штампа. Поэтому рисунок на самом штампе должен изготавливаться с использованием самых высокоразрешающих технологий, например, электронно-лучевой литографии или сканирующих зондов. В технологии нанопечати штамп эквивалентен фотомаске в традиционной проекционной фотолитографии. Поэтому при промышленном использовании этого метода возможно применение таких же, как и в проекционной литографии, устройств пошагового экспонирования — степперов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Как осуществляется чернильная печать?
- 2. Какие материалы используют в качестве резистов для нанолитографии чернильной печатью?

- 3. Как осуществляется тиснение?
- 4. Какие материалы используют в качестве резистов для нанолитографии тиснением?
- 5. Как осуществляется нанопечать с фотополимеризацией мономера?
- 6. Какое разрешение обеспечивают методы нанопечати?
- 7. Каковы основные достоинства и недостатки нанопечати?

2.3.4. Сравнение нанолитографических методов

Возможности различных литографических методов, пригодных для создания резистивных масок с размерами элементов в диапазоне 10–1000 нм, показаны на рис. 2.24, где координатами являются разрешение и скорость экспонирования.

Если при создании наноэлектронных приборов разрешающая способность литографии имеет принципиальное значение для воспроизводимого формирования элементов с требуемыми нанометровыми размерами, то скорость экспонирования является ключевой характеристикой, определяющей пригодность литографии для массо-



Рис. 2.24. Соотношение между разрешением и скоростью экспонирования для различных литографических методов

вого производства. С точки зрения эффективности производства производительность этого процесса должна превышать 50 подложек/ч, что предполагает скорость экспонирования не менее 1 см²/с. На рис. 2.24 эта критическая величина отмечена пунктирной линией.

Оптическая литография с типичной скоростью экспонирования в диапазоне 10-100 см²/с полностью удовлетворяет требованиям массового производства. Однако по разрешающей способности она имеет существенные ограничения на минимальный размер элементов, что связано главным образом с конечной длиной волны излучения, использующегося для экспонирования резистов. В этой группе методов работа по увеличению разрешающей способности и соответствующему снижению минимальных размеров формируемых элементов идет по пути уменьшения длины волны излучения за счет, например, использование G-линии (436 нм) и I-линии (365 нм) ртути, излучения эксимерных лазеров KrF (248 нм), ArF (197 нм), F₂ (157 нм) и пр. При этом минимальный размер элементов составляет 100 нм. Его дальнейшее уменьшение до 50 нм представляется в принципе возможным, что требует, однако, существенного прогресса в технологии изготовления резистивных масок и повышения чувствительности фоторезистов с высоким разрешением.

Фотолитография в ультрафиолетовом диапазоне длин волн представляет собой естественный путь развития оптической литографии с применением коротковолнового излучения. Для этих целей используются синхротронное излучение и излучение плазменных лазерных источников, что обеспечивает формирование элементов с размерами менее 100 нм. Соответствующие методики могут быть усовершенствованы для создания элементов с размерами 30 нм. Несмотря на ряд преимуществ, синхротронное излучение не находит пока широкого технологического применения в полупроводниковой электронике из-за сложности, энергоемкости и громоздкости синхротронов. Плазменные лазерные источники во многом лишены этих недостатков, что делает их более перспективными для практической нанолитографии.

Формирование рисунка с размерами меньше длины волны излучения ограничивается дифракционными эффектами на границе маски. Для преодоления этого предложено несколько специальных методов. Это внеосевое освещение (off-axis illumination) системы фотошаблон/подложка и маскирование с фазовым сдвигом (phase shift masking). Применение этих методов (по теоретическим оценкам и без учета роли фоторезиста) позволит формировать линии с шириной в два раза меньше длины волны используемого излучения. На практике это требует сложных (а следовательно дорогих) в изготовлении масок, при этом имеются определенные ограничения геометрии формируемого рисунка.

Рентгеновская литография, использующая излучение с длиной волны в диапазоне от 0,4 нм до 5 нм, представляет собой последнюю ступень на пути уменьшения длины волны экспонирующего электромагнитного излучения для целей литографии. При этом, в отсутствие подходящей рентгеновской оптики, приходится проводить прямое экспонирование (1:1). Достаточную для практических целей интенсивность рентгеновского излучения обеспечивают синхротроны и плазменные лазерные источники. Минимальные размеры элементов составляют 50-70 нм. Преимуществом рентгеновской литографии является возможность использования однослойных резистивных масок. Кроме того, благодаря высокой проникающей способности рентгеновских лучей достигается высокая воспроизводимость результатов, а дефектность создаваемого рисунка не чувствительна к поверхностным загрязнениям шаблона, поскольку такие загрязнения слабо поглощают рентгеновское излучение, так как имеют в основном органическое происхождение и состоят из легких атомов (Н, С, О и др.). Недостатки аналогичны отмеченным выше для литографии в глубоком ультрафиолетовом диапазоне длин волн и дополняются необходимостью использования сложного дорогостоящего оборудования.

Электронно-лучевая литография является наиболее подходящей основой для массового производства наноструктур. При использовании одиночного луча она обеспечивает скорость экспонирования 10⁻³ ÷ 10⁻² см²/с, а в режиме модульного экспонирования — на два-три порядка выше. Типичное разрешение составляет 30 нм с возможностью его уменьшения до 5 нм за счет применения неорганических резистов. Основной недостаток этого метода - невысокая производительность, которая определяется плотностью электронного тока и чувствительностью резиста. Увеличение плотности тока Ј в электронном луче сопряжено помимо технических сложностей с тем, что взаимодействие между электронами приводит к пропорциональному $J^{2/3}$ расширению луча и соответствующему ухудшению разрешения. Для обеспечения приемлемой производительности требуются резисты с порогом чувствительности ниже 10 мКл/см². Чувствительность к изменению дозы экспозиции и глубины фокуса (деформации маски) намного меньше, чем при оптической литографии.

Ионно-лучевая литография по своим технологическим принципам близка к электронно-лучевой литографии. Облучение легкими ионами — ионами водорода (H⁺) и гелия (He⁺) используется для экспонирования резистов толщиной до 50 нм. Более тяжелые ионы — ионы «технологических» примесей — применяются для безмасочного создания рисунка элементов интегральных схем путем прямой модификации материала подложки. Установки для ионно-лучевой обработки материалов обеспечивают приемлемые скорости экспонирования. Сравнивая эффективность экспонирования резиста ионами и электронами в одном энергетическом диапазоне (50–100 кэВ), следует отметить, что ионы полностью передают свою энергию резистивному слою, тогда как электроны проходят глубже в подложку. Это приводит к существенному различию в пороговой чувствительности резистов, которая оказывается ниже для ионного экспонирования. Однако процесс последовательного экспонирования ионным лучом остается пока слишком медленным для массового производства.

Нанопечать является многообещающей технологией литографии, хотя для ее использования в промышленном производстве требуются дополнительные исследования. Одним из сдерживающих факторов здесь остается сравнительно большое время обработки одной подложки, что связано с необходимостью ее нагрева и охлаждения в контакте со штампом (имеются впрочем определенные резервы для интенсификации этого процесса).

Литография сканирующими зондами дает наиболее высокое разрешение, обеспечивая даже возможность манипулирования отдельными атомами. Типичное же разрешение составляет 30–50 нм. Основным недостатком этой группы методов является низкая скорость экспонирования одиночным зондом. Для ее увеличения следует использовать при экспонировании многозондовые устройства с независимым управлением каждым зондом.

Для обеспечения приемлемой производительности число интегрированных в одной головке зондов должно составлять $10^4 - 10^6$. Положение каждого зонда относительно поверхности подложки должно задаваться индивидуально. Несмотря на практические сложности, формирование рисунка наноразмерных элементов интегральных микросхем с использованием сканирующих зондов рассматривается как наиболее перспективное направление для организации массового производства.

В заключение раздела следует отметить, что известные нанолитографические методы обеспечивают разрешение в пределах 10–100 нм. Этого вполне достаточно для изготовления большинства наноэлектронных приборов. Однако для соответствия уровню требований промышленного производства производительность этих методов должна быть повышена.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Какой разрешающей способностью характеризуются методы оптической литографии, электронно-лучевой литографии, зондовой нанолитографии, нанопечати, рентгеновской литографии, ионно-лучевой литографии?
- Охарактеризуйте по производительности возможности методов оптической литографии, электронно-лучевой литографии, зондовой нанолитографии, нанопечати, рентгеновской литографии, ионно-лучевой литографии?

2.4. САМОРЕГУЛИРУЮЩИЕСЯ ПРОЦЕССЫ

Саморегулирование является одной из наиболее общих закономерностей в природе. Оно осуществляется различными путями, но всегда с одной общей целью — обеспечить наибольшую устойчивость системы. В нанотехнологии практическое применение нашли *самосборка* (self-assembling) и *самоорганизация* (selforganization), которые подробно описаны в этом подразделе.

2.4.1. Самосборка

Самосборка (самоупорядочение) — это процесс адсорбции и формирования специфического расположения молекул на твердой поверхности. Ее движущей силой является хемосорбция, которая проявляется в высокоэнергетических реакциях между адсорбатом и адсорбирующей поверхностью. В отличие от сильного взаимодействия между адсорбируемой молекулой и поверхностью, взаимодействие между самими молекулами остается слабым. В органическом и неорганическом мире существует большое число примеров самосборки.

Пленки мономолекулярной толщины, сформировавшиеся по механизму самосборки, имеют очень низкую плотность дефектов, достаточно стабильны и отличаются механической прочностью. Они служат в качестве трафарета для литографических процессов. При этом нанометровое разрешение достигается путем использования зондов сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа.

Молекулярные блоки для самосборки (рис. 2.25) должны содержать три основные функциональные группы: группу, прикрепляющую их к поверхности, промежуточную группу и поверхностную функциональную группу. Эти группы не являются взаимозаменяемыми. Так, функции позиционирования и распознавания лучше



Рис. 2.25. Структура и состав молекулярных блоков для самосборки

реализуются при использовании органических групп, нежели неорганических, хотя электронные свойства последних изучены более детально. Комбинация различных по составу групп постоянно приводит к появлению новых форм самосборки.

В качестве групп, прикрепляющих весь молекулярный блок к поверхности подложки, чаще всего используют силаны RSiX₃ ($R = CH_3$, C_2H_5 , ...). Это нужно для образования связей с гидроксильными (OH) группами, которые обычно покрывают поверхность кремния и другие технологически важные поверхности. В качестве компонента X, замещающего в силане водород, применяются метоксигруппы, хлор или их комбинации. Состав прикрепляющей группы существенно влияет на упорядоченное расположение адсорбированных молекул и на плотность их упаковки. Например, для поверхности арсенида галлия и золота хорошие результаты дает тиол и его производные RSH ($R = CH_3, C_2H_5, ...$).

Промежуточная группа определяет взаимодействие всего хемосорбированного молекулярного блока с обрабатывающим его зондом. Отдаление поверхностной функциональной группы от подложки при увеличении размеров промежуточной группы (например, путем повторения CH₂-группы в ней) позволяет располагать зонд ближе к пленке и тем самым понижать дозу экспонирования и пороговое напряжение. Фенильные группы, обладая определенной проводимостью, хорошо подходят в качестве промежуточных групп при электронном экспонировании зондом сканирующего туннельного микроскопа.

Поверхностные функциональные группы определяют свойства «новой» поверхности. Например, аминогруппы (NH₂) могут быть использованы для прикрепления к ним определенных молекул. Галогены (хлор, иод и др.) имеют большие сечения электронного захвата, что облегчает десорбцию галогенсодержащих фрагментов. Их последующая обработка может осуществляться с целью замены галогенных групп более активными. Поверхности, покрытые алкильными группами, инертны и гидрофобны. По своей химической активности они идентичны парафину, вследствие чего они хорошо подходят для масок, использующихся при жидкостном травлении и ограниченно — при сухом травлении.

Молекулярные пленки, сформированные самосборкой, отличаются высокой степенью совершенства и отсутствием примесей. Они чувствительны к локальному механическому, электронному, световому воздействию, что делает их незаменимыми для нанолитографических процессов. Электронно-лучевая литография по таким пленкам может осуществляться в широком диапазоне энергий электронов — от 10 эВ до 200 кэВ.

Пример, иллюстрирующий использование самосборки для создания нанометровых элементов на кремниевой подложке, показан на рис. 2.26³⁴. Перед нанесением пленки подложку очищают и пассивируют водородом в растворе HF. Затем ее окунают в раствор органосиланового мономера и высушивают, чтобы сформировать на ее поверхности мономолекулярную пленку из молекул, один конец которых закреплен на подложке, а другой образует новую поверхность. Среди подходящих для этих целей органосиланов октадецилтрихлорсилан (C₁₈H₃₇Cl₃Si), фенилэтилтриметоксисилан ($C_6H_5CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$), хлорметилфенилтриметоксисилан $(ClCH_{2}C_{6}H_{4}(CH_{3}O)_{3}Si)$, хлорметилфенилэтилтриметоксисилан $(ClCH_2C_6H_4CH_2CH_2(CH_3O)_3Si)$ и другие аналогичные соединения. Приготовленную таким образом мономолекулярную пленку, типичная толщина которой составляет около 1 нм, обрабатывают по требуемому рисунку низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с зонда сканирующего тупнельного или атомного силового микроскопа. Напряжение при этом выбирают в диапазоне 2-10 В в зависимости от конкретного состава пленки (определяемого главным образом составом поверхностных групп) и от типа пассивации поверхности подложки. После этого образец окунают в раствор с коллоидными частицами палладия, которые прикрепляются к необлученным областям пленки. Затем образец снова высушивают и помещают в ванну для электролитического осаждения

³⁴ E. S. Snow, P. M. Campbell, F. K. Perkins, Nanofabrication with proximal probes, Proceedings of the IEEE 85(4), 601–611 (1997).



Рис. 2.26. Формирование наноразмерного рисунка путем самосборки мономолекулярной пленки: a – осаждение мономолекулярного слоя; δ – создание рисунка зондом сканирующего туннельного микроскопа; e – осаждение палладиевого катализатора; e – осаждение никеля

никеля. Островки палладия на поверхности служат каталитическими центрами для осаждения никеля. За счет бокового роста никелевых островков на палладии промежутки между палладиевыми островками заполняются, и образующаяся толстая пленка никеля имеет сплошную бездефектную структуру. Приготовленную таким образом профилированную металлическую пленку используют в качестве маски при последующем травлении. На практике разрешение составляет при этом 15–20 нм, хотя с теоретической точки зрения минимальный размер элементов интегральной микросхемы ограничен лишь размерами применяемых для самосборки молекул.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое самосборка и какой движущей силой она обусловлена?
- Какие химические соединения используют в качестве прикрепляюшей группы, промежуточной группы, поверхностной функциональной группы?
- 3. Какие свойства молекулярных пленок, сформированные самосборкой, делают их привлекательными для нанолитографии?

2.4.2. Самоорганизация в объемных материалах

Самоорганизация — это процесс, приводящий к определенному упорядоченному расположению взаимодействующих атомов в твердом теле, соответствующему минимуму потенциальной энергии данной атомарной системы.

Спонтанная самоорганизация в объеме и на поверхности твердого тела — эффективное нанотехнологическое средство создания квантовых шнуров и квантовых точек. Из числа таких процессов наиболее значимым и часто используемым является процесс спонтанной кристаллизации. Кристаллическое состояние вещества более устойчиво, чем аморфное, поэтому любая аморфная фаза имеет тенденцию к кристаллизации. Закономерности этого процесса определяются как индивидуальными физико-химическими свойствами среды, в которой он протекает, так и внешними условиями, в которых эта среда находится. Главная характеристика среды это ее температура.

Образование кристаллических зародышей приводит к уменьшению энергии системы на величину $\Delta g = g_{am} - g_{cr}$, где g_{cr} и g_{am} – энергии кристаллической и аморфной фаз, соответственно, в расчете на единицу объема. Этому понижению объемной энергии противостоит увеличение поверхностной энергии растущих зародышей. Появление зародышей с радиусом *r* и удельной поверхностной энергией σ^* приводит к общему изменению свободной энергии системы на величину

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - (4\pi r^3/3) \Delta g, \qquad (2.4.1)$$

которая немонотонно зависит от размера (радиуса) зародышей, как это показано на рис. 2.27.



Рис. 2.27. Изменение свободной энергии кристаллического зародыша как функция его радиуса

Образование поверхности зародышей требует совершения над системой работы, в то время как формирование кристаллического объема зародышей высвобождает энергию в системе. Изменение свободной энергии имеет максимум для кластера с критическим радиусом

$$r_{cr} = 2\sigma^* / \Delta g. \tag{2.4.2}$$

Зарождение кристаллических кластеров с радиусом меньше и больше критического требует меньшего изменения свободной энергии, чем для кластера критического размера, и система в таких условиях оказывается нестабильной. Образующиеся вследствие тепловых и структурных флуктуаций кластеры с отличными от критического радиусами тут же распадаются. Между тем, всегда существует некоторое динамически равновесное количество таких кластеров.

Следует иметь в виду, что на процессы зародышеобразования оказывают влияние адсорбирующиеся на зародышах примеси. Существенно влияет на критический размер зародыша понижение поверхностной энергии, обусловленное адсорбцией, что может быть использовано для направленного воздействия на зародышеобразование при соответствующем подборе адсорбирующихся компонентов.

Зародыши с критическим размером имеют благоприятные энергетические условия для последующего роста. Скорость образования кристаллитов v_n пропорциональна концентрации зародышей с критическим размером и скорости их роста:

$$v_n \sim \exp\left[-\Delta G_{cr}/(k_B T)\right] \exp\left[-E_a/(k_B T)\right], \qquad (2.4.3)$$

где ΔG_{cr} — изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Член $\exp[-E_a/(k_BT)]$ учитывает вклад диффузии атомов в образование зародышей и их последующий рост. Он характеризуется энергией активации E_a . Поскольку величина ΔG_{cr} обратно пропорциональна T^2 , то скорость образования кристаллитов зависит от температуры как $\exp(-1/T^3)$. Очевидно — зарождение каждой определенной кристаллической фазы происходит в узком температурном интервале, ниже которого ничего не происходит, а выше процессы образования и распада зародышей протекают настолько быстро, что не оставляют возможности для роста даже зародышам с критическими размерами.

Спонтанная кристаллизация широко применяется для создания структур с квантовыми точками без использования литографических методов. С ее помощью формируют нанокристаллы как в неорганических, так и в органических материалах. В качестве неорганических матриц для изготовления полупроводниковых нанокристаллов используют различные плотные и пористые стекла, ионные кристаллы, цеолиты, а также композиционные материалы, созданные путем ионной имплантации или кластерного осаждения.

Встроенные в плотные стекла нанокристаллиты выращивают, проводя диффузионно-контролируемые процессы, коммерчески применяемые для создания цветных фильтров и фотохромных стекол. Для этого обычно используют силикатные или боросиликатные стекла. Зарождение и рост кристаллитов в таких системах происходит вследствие фазовых превращений в пересыщенном вязком растворе. Процесс контролируется диффузией растворенных в материале примесей и протекает в интервале температур $T_g < T < T_m$, где T_g — температура перехода в стеклообразное состояние, а T_m^m — температура плавления материала матрицы. Реальные температуры формирования нанокристаллитов в стеклах варьируются от 550 до 700 °C в зависимости от требуемого размера кристаллитов и материала матрицы. На ранних стадиях формирования и роста распределение кристаллитов по размерам обычно имеет гауссову форму. Для формирования нанокристаллитов по-лупроводников А^{II}В^{VI} и А^IВ^{VII} с размером 1–10 нм в стеклянных матрицах используются процессы, контролируемые диффузией.

Другой метод создания нанокристаллитов в неорганических материалах основан на золь-гель-технологии, применяемой для получения пористых стекол. Раствор коллоидных частиц в жидкости называют золем (sol). Коллоидные частицы — это твердые частицы с размером 1-100 нм. Гель (gel) представляет собой сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как состояние, промежуточное между жидкостью и твердым телом (так называемое жидкообразное твердое состояние). Образование геля из золя обусловлено химическими превращениями в жидкой коллоидной системе, которые приводят к образованию сетки (или каркаса) и придают ей определенные свойства твердого тела. Эти превращения составляют основу золь-гель-технологии (sol-gel technology) формирования тонких пленок из жидких эмульсионных композиций. Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при последующей термообработке в процессе золь-гель-превращений переходит в твердое состояние.

Наиболее подходящими реагентами для таких превращений являются алкоксисоединения кремния. Их обобщенная формула имеет вид Si(OR)₄, где R это CH₃, C_2H_5 , C_3H_7 и т. д. Аналогичные

органические соединения других элементов также пригодны для формирования пленок по золь-гель-технологии. Из числа кремниевых органических соединений чаще всего используется тетраэтилортосиликат (ТЭОС) Si(OC₂H₅)₄, называемый также тетраэтоксисиланом.

В исходном состоянии и в органических растворителях указанные соединения не образуют полимерных цепочек. Для золь—гель-превращений требуются молекулы воды или неорганические соединения с ОН-группами, которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации. При гидролизе происходит замещение алкильной группы ОН-группой:

$$\begin{array}{ccc} OR & OH \\ I \\ RO - Si - OR + 4H_2O \rightarrow HO - Si - OH + 4ROH \\ I \\ OR & OH \end{array}$$
(2.4.4)

Образовавшиеся в результате молекулы гидрооксида кремния Si(OH)₄ взаимодействуют между собой, образуя посредством связей ≡Si–O–Si≡ цепочки, а из них – и трехмерную сетчатую структуру. Происходит поликонденсация:

$$\begin{array}{cccc} OH & OH & OH & OH \\ I & I \\ HO - \stackrel{I}{Si} - OH + HO - \stackrel{I}{Si} - OH \rightarrow HO - \stackrel{I}{Si} - O - \stackrel{I}{Si} - OH + H_2O & (2.4.5) \\ I & I \\ OH & OH & OH & OH \end{array}$$

Эти превращения имеют место при относительно низких температурах, меньше 400 °C. Конкретная структура образующегося геля определяется составом коллоидного раствора, типом и концентрацией катализатора, видом органического растворителя и температурой проведения золь-гель-перехода. Однако ее общей характерной чертой является наличие пор с размером менее 20 нм. Последующая обработка при более высокой температуре способствует удалению из пор воды и других продуктов химических реакций, что приводит к уплотнению геля, которое облегчает спонтанное зарождение и рост кристаллической фазы. В зависимости от исходной композиции кристаллиты могут быть образованы основным элементом (в рассматриваемом случае — кремнием), его оксидом, а также металлическими и полупроводниковыми примесями и соответствующими оксидами (если соединения примесей были использованы для приготовления золя). Такие кристаллиты распределяются по толщине пленки квазиравномерно.

Щелочно-галоидные ионные кристаллы (NaCl, KBr, KI), сильно легированные медью, используют в качестве матрицы для формирования нанокристаллитов (CuCl, CuBr, CuI). Для этого, например, в порошок NaCl добавляют CuCl до концентрации около 1% (мол.) и из этой смеси традиционным методом выращивают кристаллы NaCl. Их последующая термообработка при 600 °C обеспечивает формирование кристаллитов CuCl с размером 2–5 нм.

Цеолиты – это кристаллические вещества Al–O–Si с регулярно расположенными порами диаметром около 1 нм. Синтез полупроводниковых материалов внутри этих пор обеспечивает создание периодических структур из полупроводниковых квантовых точек, образованных нанокристаллитами с близкими размерами. Таким образом успешно изготавливают нанокристаллиты CdS, PbI₂ и Ge. Использование цеолитов для формирования наноструктур ограничено небольшим размером образцов — как правило не более 100 мкм в каждом измерении.

Композиционные материалы полупроводник-в-диэлектрике получают путем кластерного осаждения или ионной имплантации. Эти методы обычно используют для создания квантовых точек и квантовых пленок кремния и германия, встроенных в SiO₂ или CaF₂.

В случае кластерного осаждения (cluster deposition) для формирования исходной пленочной композиции, состоящей из атомов или молекул полупроводника и диэлектрика, используется обычное химическое осаждение, электронно-лучевое или лазерное испарение, а также магнетронное распыление. Если температура подложки поддерживается достаточно высокой для инициирования кристаллизации, то нанокристаллиты полупроводника зарождаются непосредственно в процессе нанесения пленки. Последующая термообработка этой пленки при более высокой температуре обычно ставит своей целью увеличение размеров зародившихся кристаллитов или (в случае слоистой структуры) используется для коалесценции малых кристаллитов и формирования сплошного слоя.

Метод **ионной имплантации** (ion implantation) для создания самоорганизующихся наноструктур отличается от кластерного осаждения только на этапе приготовления исходной композиции. Эта операция осуществляется путем внедрения ионов кремния или германия в пленку SiO₂. Имплантированные атомы полупроводника неравномерно распределены по толщине пленки: их концентрация максимальна на глубине, соответствующей проецированному пробегу ионов с заданной энергией. Последующая термообработка образцов, как и в случае кластерного осаждения, проводится с целью формирования кристаллитов требуемого размера. Использование методики ионной имплантации обеспечивает создание встроенных в SiO₂ квантовых точек (в виде нанокристаллитов) и квантовых пленок (в виде наноразмерных слоев). Возможно применение этого подхода и к другим диэлектрикам.

Нанокристаллиты полупроводников А^{ПВVI} можно вырастить и в органическом окружении, применяя методы, основанные на химических свойствах металлоорганических соединений и полимеров. В одном из таких методов используются коллоидные растворы. Основной проблемой при этом является предотвращение быстрой агломерации коллоидных частиц, для чего в жидкие органические растворы солей металла и галогеносодержащих соединений добавляют стабилизирующий агент. Приготовленные таким образом растворы наносят на поверхность кристаллов и подвергают термообработке (обычно при температуре не выше 200 °С). Объединение коллоидных частиц приводит к образованию нанокристаллитов, размер которых определяется температурой, скоростью перемешивания реагентов и концентрацией стабилизатора. Полимер может выполнять одновременно как функции материала матрицы, так и функции стабилизатора. В качестве полимерной основы используют поливиниловый спирт и полиметилметакрилат (РММА). В отношении дефектности кристаллитов и качества их поверхности органические матрицы дают лучший результат, чем неорганические, однако разброс по размерам нанокристаллитов в них больше.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое самоорганизация и какой движущей силой она обусловлена?
- 2. Как описывается изменение свободной энергии кристаллического зародыша, связанное с увеличением его объема и его поверхности?
- Каковы основные факторы, влияющие на скорость образования кристаллических зародышей?
- 4. Что такое золь?
- 5. Что такое гель?
- 6. Как происходят золь-гель-превращения?
- 7. Какие методы и технологии подходят для формирования нанокристаллитов в объеме материалов?

2.4.3. Самоорганизация при эпитаксии

При осаждении одного материала на подложку из другого материала возможно три варианта формирования поверхностных структур. Они показаны на рис. 2.28. Это — послойный двумерный рост



Рис. 2.28. Режимы роста тонких пленок

сплошной пленки в режиме, называемом модой **Франка – Ван дер Мерве** (Frank–Van der Merwe)³⁵, образование и рост островков (трехмерный рост) – мода **Волмера–Вебера** (Volmer–Weber)³⁶ и комбинированный режим – мода **Странского–Крастанова** (Stranski–Krastanov)³⁷, когда пленка сначала растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру.

Когда атомы материала пленки образуют более сильные связи с подложкой, чем друг с другом, и рост каждого последующего слоя начинается после завершения формирования предыдущего слоя, полностью покрывающего поверхность подложки, говорят о послойном формировании пленок по механизму Франка – Ван дер Мерве. Когда атомы материала пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой, формируются пленки островкового типа по механизму Волмера–Вебера. В режиме Странского–Крастанова сочетаются послойный и островковый рост.

Режим (мода) формирования эпитаксиальных поверхностных структур определяется соотношением между поверхностной энергией и энергией границы раздела материалов пленки и подложки,

³⁵ Впервые описан в статье *F. C. Frank, J. H. Van der Merwe*, One-dimensional dislocation. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth, Proc. Roy. Soc. A **198**, 216–225 (1949).

³⁶ Впервые описан в статье *M. Volmer, E. Weber*, Nuclei formation in supersaturated states, Z. Phys. Chem. **119**, 277–301 (1926).

³⁷ Впервые описан в статье *I. N. Stranski, L. von Krastanow*, Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. IIb **146**, 797–810 (1938).

а также рассогласованием параметров их кристаллических решеток. Важно отметить: все энергетические аргументы справедливы лишь для равновесного состояния системы. Формирование же эпитаксиальных пленок происходит в условиях, отличающихся от равновесных, что затрудняет анализ этого процесса и интерпретацию результатов по одним лишь энергетическим критериям. Кинетические эффекты, контролируемые температурой подложки и скоростью осаждения материала, существенно влияют на режим формирования поверхностных структур. Тем не менее, энергетические соображения, рассматриваемые ниже, полезны для многих практических случаев, поскольку позволяют предсказать поведение различных систем в, по крайней мере, равновесных и квазиравновесных условиях.

В системе, образованной материалами с согласованными параметрами решеток, режим роста определяется только соотношением поверхностной энергии и энергии границы раздела. Если сумма поверхностной энергии эпитаксиальной пленки и энергии границы раздела меньше, чем поверхностная энергия подложки (осаждаемый материал смачивает подложку), то имеет место послойный рост пленки в режиме Франка — Ван дер Мерве. При этом формируются однородные псевдоморфные и напряженные сверхрешетки. Такой режим пригоден и для создания самоорганизующихся квантовых шнуров на вицинальных поверхностях кристаллов. Вицинальными (vicinal) называют поверхности, которые не являются равновесными для данного кристалла — рис. 2.29. Обычно они представляют собой поверхности, слегка разориентированные относительно основных низкоиндексных плоскостей кристалла; на практике чаще всего используют разориентацию относительно плоскостей (001) и (311).



Рис. 2.29. Вицинальная поверхность кристалла: структурная схема (*a*) и изображение поверхности кремния, полученное с помощью атомного силового микроскопа (*б*). Любезно предоставлено профессором Ф. Дж. Химпселем

На рис. 2.30 показаны основные этапы формирования методом самоорганизации встроенных квантовых шнуров с использованием вицинальной поверхности кристалла.


Рис. 2.30. Создание квантовых шнуров самоорганизацией в процессе эпитаксиального роста на вицинальной поверхности: a – нанесение материала шнура; δ – нанесение материала подложки до полного моноатомного слоя (θ); z – встроенный квантовый шнур, созданный повторением (a) и (δ)

Подготовленная вицинальная поверхность состоит из эквидистантно расположенных террас, плоскость которых совпадает с одной из низкоиндексных плоскостей кристалла. Высота каждой террасы соответствует одному моноатомному слою. Изготовление квантовых шнуров начинают с нанесения материала. из которого будет формироваться шнур. Температуру подложки выбирают таким образом, чтобы обеспечить достаточную диффузионную подвижность атомов наносимого материала на поверхности подложки. Осажденным атомам энергетически более выгодно прикрепляться к ступенькам террасы, нежели находиться на ее поверхности. Количество наносимого материала для формирования шнура составляет лишь небольшую часть от количества, необходимого для покрытия подложки сплошным моноатомным слоем, так как на террасе должно остаться место для заполнения материалом подложки после прекращения подачи материала шнура. Нанесение материала подложки продолжают до полного восстановления террас, которые при этом становятся на один моноатомный слой толще. Нанесение материала шнура, а затем подложки повторяют несколько раз, обеспечивая, таким образом, формирование встроенного в подложку квантового шнура. При практической реализации этого подхода основной проблемой является волнообразный характер границ террас, что приводит к образованию таких же волнообразных шнуров. Для изготовления строго линейных шнуров поверхность профилируют канавками, вдоль которых и происходит самоорганизованный рост квантовых шнуров.

Однородные напряженные эпитаксиальные пленки начинают расти послойно даже в том случае, когда имеет место рассогласова-

ние решеток наносимого материала и подложки. Накопление энергии в напряженном состоянии по мере увеличения толщины пленки неизбежно ведет к образованию островков, что в конечном итоге понижает общую энергию системы. Такие превращения происходят при эпитаксии в режиме Странского-Крастанова. При этом на монокристаллической подложке образуются самоорганизующиеся нанокристаллические эпитаксиальные островки. Переход от двумерного послойного роста сплошной пленки к трехмерному росту островков (2D→3D-переход) имеет место, когда в кристаллической решетке осаждаемого материала межатомные расстояния больше, чем в решетке подложки. Островковая структура энергетически более благоприятна для релаксации механических напряжений, нежели слоистая. Релаксация напряжений в двумерном слое может осуществляться только в направлении, перпендикулярном плоскости этого слоя. В островке же напряжения могут релаксировать как в самом островке, так и в его окрестности.

Рассмотрим зависимость полной энергии системы, образуемой рассогласованными кристаллическими решетками, от времени нанесения материала, полагая, что скорость его нанесения мала для проявления динамических эффектов³⁸. Изменение энергии для этого случая схематически показано на рис. 2.31. Материал, подвергающийся сжатию на подложке, наносится с постоянной ско-



Рис. 2.31. Полная энергия эпитаксиальной структуры, растущей в режиме Странского-Крастанова, как функция времени

³⁸ Представленная здесь модель, включая соответствующие рисунки, предложена в статье *W. Seifert et al, In situ* growth of nano-structures by metal-organic vapour phase epitaxy, J. Cryst. Growth **170**(1–4), 39–46 (1997).

ростью вплоть до момента времени, обозначенного на рисунке буквой Х. Различимы три основных этапа роста структуры, обозначенных буквами А, В и С.

На начальном этапе A за счет послойного роста формируется двумерная эпитаксиальная пленка. Поверхность подложки при этом идеально смочена наносимым материалом. Упругие напряжения линейно увеличиваются с ростом объема нанесенного материала. В момент времени t_{cw} толщина смачивающего слоя достигает критической величины, и послойный рост становится метастабильным. При дальнейшем поступлении материала создаются сверхкритические условия: пока еще сплошной эпитаксиальный слой уже готов к разрыву и переходу в режим роста трехмерных островков по механизму Странского–Крастанова. Временной диапазон существования метастабильного состояния определяется энергетическим барьером E_a для этого перехода.

Этап В. представляющий собой 2D -> 3D-переход (т. е. фрагментацию сверхкритического смачивающего слоя), начинается в момент времени Х, когда накопленной упругой энергии становится достаточно для преодоления энергетического барьера этого перехода. Предполагается, что, однажды начавшись, 2D → 3D-переход может продолжаться и без дальнейшего поступления материала пленки, за счет материала, запасенного в сверхкритическом смачивающем слое. Период В включает в себя две стадии: зарождение островков и их последующий рост. Флуктуации толщины пленки или механических напряжений по поверхности подложки приводят к зарождению островков только в определенных местах. Толщина смачивающего слоя, при которой начинается спонтанное зарождение островков, зависит от рассогласования параметров решеток материалов пленки и подложки, а также от типа наносимого материала и от анизотропии свойств подложки. Например, при эпитаксии германия на монокристаллическом кремнии островки образуются, когда толщина пленки германия превышает несколько моноатомных слоев. Для контролируемого расположения островков в определенных местах подложки пленку подвергают предварительной обработке с целью создания на ее поверхности неоднородностей, служащих центрами зарождения островков.

Стадия зарождения определяет поверхностную плотность островков. Вслед за образованием первого сверхкритического зародыша сразу же следует фрагментация всего смачивающего слоя. Предполагаемое распределение напряжений в окрестности островка показано на рис. 2.32.

Поверхность островка благоприятна для понижения напряжений, которые максимальны на границе островка с подложкой.



Рис. 2.32. Локальные механические напряжения на границе островка с подложкой и деформация решетки в островке

Из-за релаксации напряжений в объеме островка на его поверхности они минимальны. Островок имеет монокристаллическую напряженную структуру без дислокаций.

Последующий рост островков стимулируется избытком материала в сверхкритическом смачивающем слое, предшествовавшем фрагментации. Его скорость в десятки раз больше обычных скоростей роста при данной температуре. В процессе роста четко определяются низкоиндексные плоскости $\{11n\}$ (n = 0, 1, 3), на которых скорость роста ограничена. В результате островки приобретают пирамидальную форму с гранями $\{113\}$ или $\{110\}$ или же форму усеченных пирамид. Хотя кристаллическая структура растущих островков контролируется подложкой, если скорость поступления материала на подложку слишком велика, то не исключено появление разориентированных островков и возникновение в островках дислокаций несоответствия на границе с подложкой.

Дальнейший рост островков на этапе С происходит по «механизму дозревания». Система уже растратила основную часть запасенной в упругих напряжениях энергии. Различие свободной энергии больших и маленьких островков приводит к медленному росту больших островков за счет поглощения ими маленьких. Этот процесс контролируется поверхностной диффузией атомов.

Эпитаксиальное осаждение в режиме Странского-Крастанова успешно используется для изготовления квантовых точек с размерами 2–40 нм из полупроводников A^{III}B^V, A^{II}B^{VI}, SiGe, Ge. Они могут быть достаточно однородны по размеру. В них нет дислокаций несоответствия, поскольку благодаря трехмерной релаксации напряжений в окрестностях островка его высота может превышать критическую для псевдоморфного роста толщину. Разработано несколько методов для задания областей зарождения островков с нанометровым разрешением. Эти методы основаны на эпитаксиальном осаждении в окна маски, созданной путем электронно-лучевой или зондовой литографии.

Предложены также и безмасочные методы контролируемого создания центров зарождения островков зондом сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Один из них, использующийся для формирования квантовых точек из InAs, проиллюстрирован на рис. 2.33 и 2.34.³⁹

Сначала материал с острия вольфрамового зонда наносится на поверхность подложки GaAs путем подачи на зонд нескольких им-



Рис. 2.33. Самоорганизация квантовой точки InAs/GaAs в области, отмеченной зондом сканирующего туннельного микроскопа, при эпитаксиальном осаждении в режиме Странского–Крастанова



Рис. 2.34. Полученное в сканирующем туннельном микроскопе изображение квантовых точек из InAs на GaAs, приготовленных путем самоорганизации. Каждая точка имеет высоту 6 нм и диаметр основания 30 нм

³⁹ S. Kohmoto, H. Nakamura, T. Ishikawa, K. Asakawa, Self-controlled self-organization of individual InAs dots by scanning tunneling probe-assisted nanolithography, Appl. Phys. Lett. **75**(22), 3488–3490 (1999). пульсов напряжения. Сканируя зонд вдоль поверхности подложки, наноразмерные образования создают в местах желаемого расположения квантовых точек.

Нанесенный материал должен быть стабилен в парах мышьяка при температурах до 610 °С, поскольку он играет роль наномаски при последующем эпитаксиальном осаждении GaAs. Сформированные ранее наноостровки остаются на начальных этапах эпитаксии GaAs непокрытыми, однако по мере увеличения толщины осажденного слоя GaAs они постепенно закрываются за счет бокового роста над островком, в результате чего образуются пирамидальные впадины. Затем проводят эпитаксиальное осаждение InAs. Зарождение и рост самоорганизующихся островков InAs происходит исключительно в этих впадинах. На рис. 2.33 представлено изображение сформированной таким образом наноструктуры, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Повторение операций осаждения GaAs и InAs позволяет создавать многослойные структуры с квантовыми точками из InAs, встроенными в GaAs. Квантовые точки в таких структурах располагаются строго друг над другом в местах, обозначенных предварительным нанесением маскирующего материала с зонда.

Несмотря на то, что детали механизма, контролирующего образование наноразмерных островков, пока остаются объектом исследования, метод эпитаксиального осаждении материалов в режиме Странского-Крастанова находит применение для массового производства структур с квантовыми точками, а также нанои оптоэлектронных приборов на их основе.

При формировании поверхностных структур в режиме Волмера—Вебера островки из осаждаемого материала образуются на поверхности подложки уже с момента зарождения. Зародыши могут иметь куполообразную, дискообразную или полиэдрическую форму в зависимости от свойств материалов пленки и подложки. Получены следующие выражения свободной энергии их образования:⁴⁰

— для куполообразного зародыша с радиусом кривизны *r*

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \left[\frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \right] \Delta G_v + 4\pi r^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right) \sigma_{mx} + \pi r^2 (\sigma_{xs} - \sigma_{ms}) \sin^2 \theta, \qquad (2.4.6)$$

⁴⁰ Д. Робертсон, Г. М. Паунд, Гетерогенное образование зародышей и рост пленок, в кн.: *Новое в исследовании поверхности твердого тела*, Вып.1, под редакцией Т. Джайядевайя, Р. Ванселова (Мир, Москва, 1977), с. 64–128.

где ΔG_{ν} — изменение свободной энергии Гиббса, сопровождающее образование единичного макроскопического объема из пересыщенной или переохлажденной фазы. Контактный угол θ определяется уравнением Юнга:

$$\sigma_{ms} = \sigma_{xs} + \sigma_{ms} \cos \theta, \qquad (2.4.7)$$

где σ_{ms} , σ_{xs} , σ_{mx} — свободные энергии поверхностей раздела между материнской фазой *m*, подложкой *s* и зародышем *x*. Критический радиус зародыша

$$r_{cr} = -2\sigma_{cr} / \Delta G_{v}; \qquad (2.4.8)$$

— для дискообразных зародышей высотой b и радиусом r

$$\Delta G = \pi r^2 b \Delta G_{\nu} + \pi r^2 \sum \sigma + 2\pi r \eta, \qquad (2.4.9)$$

где $\sum_{n=1}^{\infty} \sigma = \sigma_{mx} + \sigma_{xs} - \sigma_{ms}; 2\pi n - cвободная краевая энергия;$ $<math>\eta \cong b\sigma_{mx}$. Критический радиус зародыша

$$r_{cr} = -\eta/(b\Delta G_{\nu} + \sum \sigma); \qquad (2.4.10)$$

 для зарождения полиэдрических островков, в частности в форме гексагональных призм с высотой с и ребром а,

$$\Delta G = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 c \Delta G_v + 6ac\sigma_{am} + \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \sum \sigma, \qquad (2.4.11)$$

где $\sum \sigma = \sigma_{cs} + \sigma_{cm} - \sigma_{ms}$, σ_{cs} , σ_{cm} , σ_{am} , σ_{ms} — свободные энергии границ раздела между *с*-гранями зародышей, *а*-гранями зародышей материнской фазы *m* и подложкой *s*. Размеры критического зародыша находятся посредством максимизации по высоте *c* и ребру *a*:

$$a_{cr} = -4\sigma_{am}/\sqrt{3}\Delta G_{v}, \ c_{cr} = -2\sum \sigma/\Delta G_{v}^{2}.$$
 (2.4.12)

Из приведенных конфигураций поверхностных структур, формируемых в режиме Волмера—Вебера, наиболее интересны для практического использования полиэдрические островки, поскольку они обладают монокристаллической структурой. Однако, как и в случае создания островковых структур в режиме Странского—Крастанова, основным затруднением является формирование таких островков не произвольно, а в заранее определенных областях подложки.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Как происходит рост тонких пленок в режиме Франка Ван дер Мерве, режиме Волмера–Вебера, режиме Странского–Крастанова?
- 2. Что такое вицинальная поверхность?
- 3. Какие низкоразмерные структуры можно формировать самоорганизацией на вицинальных поверхностях?
- 4. При каких условиях реализуется режим Странского-Крастанова?
- 5. Каковы критические условия для перехода от двумерного роста сплошной пленки к трехмерному росту островков в режиме Странского-Крастанова?
- 6. Как распределены напряжения в монокристаллических островках, сформированных в режиме Странского-Крастанова?
- 7. Какие низкоразмерные структуры возможно формировать в режиме Странского-Крастанова?
- 8. Как описывается формирование островковых структур в режиме Волмера-Вебера?

2.4.4. Формирование пленок Ленгмюра-Блоджетт

Пленками Ленгмюра—Блоджетт (Langmuir-Blodgett films). или LB-пленками, называются мономолекулярные или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода/воздух (в общем случае – жидкость/воздух) на твердую подложку. Процесс формирования таких пленок подчиняется закономерностям самосборки. Молекулярную пленку на границе раздела вода/воздух называются ленгмюровской пленкой (Langmuir film). Первые систематические исследования монослоев из амфифильных молекул на границе раздела вода/воздух были выполнены Ленгмюром в 1917 г., а первые эксперименты по осаждению на твердую подложку многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты – К. Б. Блоджетт в 1935 г.⁴¹. Это привело к появлению специфической группы методов формирования мономолекулярных пленок⁴². Метод физического осаждения LB-пленок при погружении в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка (или при подъеме из этой жидкости), называется LB-осаждением. В качестве жидкой среды чаще всего используется деионизированная вода, но могут применяться и другие

⁴¹ K. B. Blodgett, Films built by depositing successive monomolecular layer on a solid surface, J. Am. Chem. Soc. 57(6), 1007–1022 (1935).

⁴² I. Langmuir, K. B. Blodgett, Methods of investigation of monomolecular films, Kolloid Zeits. 73, 257–263 (1935).

жидкости (например, глицерин и ртуть). Все органические примеси должны быть предварительно удалены с поверхности воды путем фильтрации через фильтр из активированного угля.

Вещества, мономолекулярные слои которых при переносе LB-методом взаимодействуют с водой (растворяются в ней), смачиваются или набухают, называются гидрофильными. Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются в ней), не смачиваются водой и не набухают, называются гидрофобными. Существуют и так называемые амфифильные вещества, которые растворяются и в воде, и в жирах. Один конец молекулы таких веществ – гидрофильный (и поэтому предпочитает быть погруженным в воду), тогда как ее другой конец — гидрофобный, поэтому обычно находится в воздухе или в неполярном растворителе. Классический пример амфифильного вещества — стеариновая кислота (C₁₇H₃₅CO₂H), в которой длинный гидрокарбонатный «хвост» (С17Н35-) является гидрофобным, а основная (головная) карбоксильная группа (-СО2Н) - гидрофильной. Поскольку у амфифильных соединений один конец — гидрофильный, а другой гидрофобный, то они располагаются на таких границах раздела, как воздух/вода или масло/вода. По этой причине их называют поверхностно-активными веществами.

Уникальной особенностью LB-пленок является возможность формирования упорядоченной структуры на твердой поверхности из некристаллического материала. Это позволяет переносить мономолекулярные слои на различные подложки. В большинстве случаев используются подложки с гидрофильной поверхностью, на которые молекулы переносятся в «стянутом виде». Можно применить такие материалы, как стекло, кварц, алюминий, хром, олово (последние — в окисленном состоянии, например, Al₂O₃/Al), золото, серебро и полупроводниковые материалы (кремний, арсенид галлия и др.). В экспериментах обычно используются пластины кремния, очищенные путем их кипячения в смеси 30%-го пероксида водорода и концентрированной серной кислоты (30:70 мас. %) при температуре 90 °C в течение 30 мин. В зависимости от способа обработки подложки ее поверхности можно придать гидрофильные или гидрофобные свойства. Представляют интерес подложки из свежерасщепленной слюды. Они имеют атомарно гладкую поверхность и широко используются в LB-экспериментах как сами по себе, так и для изготовления атомарно плоских поверхностей золота.

Известны две разновидности метода переноса мономолекулярных пленок с границы раздела вода/воздух на твердую подложку.



Рис. 2.35. Схема формирования многослойных пленок методом Лэнгмюра-Блоджетт: *а* – первое погружение; *б* – первый подъем; *в* – второе погружение; *г* – второй подъем

Первый, наиболее распространенный вариант — это вертикальное осаждение, впервые продемонстрированное Блоджетт и Ленгмюром. Они показали, что мономолекулярный слой амфифильного вещества может быть осажден с границы раздела вода/воздух путем вертикального смещения пластины, как показано на рис. 2.35.

При этом такой слой может быть перенесен на нее в процессе извлечения данной подложки (подъема вверх) или ее погружения (опускания вниз). Если поверхность подложки гидрофильная, то мономолекулярный слой обычно переносится в процессе извлечения подложки. Если же ее поверхность гидрофобная, то мономолекулярный слой можно перенести в процессе погружения, так как гидрофобные алкильные цепочки взаимодействуют с поверхностью. В случае, когда осаждение начинается на гидрофильную подложку, после осаждения первого молекулярного слоя подложка становится гидрофобной, и поэтому второй слой переносится на нее при погружении. Последний вариант представляет собой наиболее общий способ формирования многослойных пленок из амфифильных молекул, у которых головные группы являются сильно гидрофильными (-COOH, -H₂PO₃ и др.), а другой конец – алкильными цепочками.

Этот процесс можно повторить для добавления следующего слоя. Данный тип осаждения К. Блоджетт назвала **У-типом** осаждения, а сами пленки – **У-пленками**. Поверхность таких пленок является либо гидрофобной, либо гидрофильной — в зависимости от направления, в котором подложка последний раз проходила через мономолекулярный слой на поверхности жидкости. Но если гидрофобная поверхность (например, поверхность чистого кремния) проходит из воздуха в воду, то гидрофобные концы связываются с ее поверхностью.

Можно сконструировать устройство для перемещения подложки из непокрытой пленкой области воды и погружения ее в покрытую пленкой область с целью создания на подложке последовательности сдоев «голова-хвост». Такой метод называется Х-типом осаждения, а пленки, состоящие из одинаково ориентированных мономолекулярных слоев, называют Х-пленками. Здесь существенно следующее: во-первых, этот метод осаждения легко контролируется; во-вторых, толщина пленки в точности равна длине осаждаемых молекул; и, наконец, Х-тип осаждения является нецентросимметричным, что очень важно для устройств нелинейной оптики. При осаждении молекул сильно гидрофильными головными группами этот метод наиболее надежен, так как имеет место взаимодействие между соседними молекулярными слоями типа гидрофобный-гидрофобный или гидрофильный-гидрофильный, как показано на рис. 2.36. Такие пленки могут включать сотни мономолекулярных слоев.

Последовательно нанесенные слои могут не обладать фиксированной ориентацией. В ставшем уже классическим исследовании надстроенных X- и Y-пленок стеарата бария было установлено,



Рис. 2.36. Схематическое изображение пленок Ү-, Х- и Z-типа

что внутренняя ориентация молекул в обоих типах пленок одинакова. Предполагается, что Y-структура более устойчива.

Пленки, которые могут быть сформированы только в процессе погружения, являются, как правило, пленками Х-типа. Третий тип осаждения имеет место, когда пленки формируются только при подъеме (пленки Z-типа).

Существуют молекулы, у которых гидрофильный характер головных групп явно не выражен (например, –СООМ, где М — металл) или алкильная цепочка заканчивается слабо полярной группой (например, –NO₂). В обоих случаях взаимодействие между двумя соседними слоями происходит по типу гидрофильный–гидрофобный, в результате чего такие слои оказываются менее устойчивыми, чем в системах Y-типа. Отметим, однако, что X-тип осаждения почти неполярных амфифильных материалов (таких как сложные эфиры) позволяет получать упорядоченные пленки. Кроме того, X- и Z-типы осаждения являются нецентросимметричными, и потому важны для применений в нелинейной оптике. Следует также отметить, что X-, Y-, и Z-типы осаждения не обязательно приводят к формированию X-, Y-, и Z-типов пленок соответственно.

В связи с этим вводится понятие так называемого коэффициента передачи. Как было установлено Блоджетт, количество амфифильных веществ, которые можно осадить на стеклянную поверхность, зависит от нескольких факторов. Коэффициент передачи определяется как отношение A_l/A_s , где A_s — плошадь подложки, покрытая мономолекулярным слоем, а A_l — уменьшение занятой этим слоем площади на границе раздела вода/воздух (при постоянном давлении). Идеальная пленка Y-типа — это многослойная система с постоянным коэффициентом передачи, равным единице для обоих вариантов осаждения (при движении подложки вверх и вниз). Идеальной пленкой X-типа можно соответственно считать слоистую систему, в которой коэффициент передачи всегда равен единице при погружении и нулю при подъеме. На практике имеют место отклонения от идеальности.

На рис. 2.37 представлена схема устройства для осаждения LB-пленок. На этой схеме: А – ванна, обычно изготавливаемая из тефлона; Б – движущийся барьер, который позволяет оказывать контролируемое давление на мономолекулярный слой вещества, находящийся на поверхности жидкости (обычно воды); В – мотор для передвижения барьера; Г – измерительный прибор, контролирующий давление на поверхности жидкости (воды); Д – устройство балансировки; Е – мотор с редуктором (коробкой скоростей);



Рис. 2.37. Схема устройства для осаждения пленок Лэнгмюра-Блоджетт путем вертикального подъема подложки из жидкости с мономолекулярной пленкой амфифильного материала на ее поверхности. Пояснение см. в тексте

Ж – твердая подложка. Были разработаны и другие установки (с двумя и более ваннами) для осаждения LB-пленок.

Органические слои переносятся таким устройством с границы раздела жидкость/газ на твердую поверхность подложки при ее вертикальном погружении (или подъеме). Как было показано выше, осаждаемые на подложку органические молекулы состоят из двух типов функциональных групп: один конец у них гидрофильный (например, гидрокарбонатная цепочка, содержащая растворимую в воде кислотную или спиртовую группу), а другой гидрофобный (содержащий, например, нерастворимые гидрокарбонатные группы). В результате такие молекулы формируют на поверхности воды пленку с гидрофильными концами со стороны воды и с гидрофобными – со стороны воздуха. Затем эта пленка может быть сжата движущимся барьером для формирования на поверхности жидкости непрерывного мономолекулярного слоя. При движении твердой подложки с определенной скоростью, задаваемой редуктором, органическая пленка прилипает к поверхности твердой подложки, проходящей через границу раздела воздух/вода. Так, если стеклянную пластинку поднимать через мономолекулярный слой стеарата бария на воде, то к пластинке прилипает пленка, гидрофобная поверхность которой ориентирована наружу. Покрытая пленкой поверхность подложки гидрофобна в значительно большей степени, чем поверхность самого стеарата бария. Если затем пластинку погружать обратно, то на ней «спиной к спине» осаждается второй слой.

Несмотря на кажущуюся простоту, изготовление многослойных пленок LB-методом является достаточно сложным процессом. Чтобы добиться хорошей воспроизводимости, необходим тщательный контроль за мельчайшими деталями изготовления LB-пленок (атмосферное давление, температура, влажность, наличие загрязнений в воздухе и др).

Другой метод создания многослойных LB-структур был разработан Ленгмюром и Шайфером в 1938 г. и получил название «*метод Шайфера*» (*Schaefer's method*). Согласно этому методу (рис. 2.38), сначала на границе раздела вода/воздух формируется сжатый мономолекулярный слой. Затем на пленку монослоя сверху опускается плоская подложка (этапы 2 и 3 на рис. 2.38). Когда эта подложка поднимается вверх и отделяется от поверхности, мономолекулярный слой переносится на нее (4), сохраняя, теоретически, расположение молекул (Х-тип осаждения). Метод Шайфера полезен для изготовления жестких пленок.

Пока нет публикаций о каких-либо существенных успехах в этом направлении. Можно ожидать, что мономолекулярные слои полимерных амфифильных материалов являются хорошими кандидатами для горизонтального осаждения из-за их большой вязкости. Как только практические проблемы будут решены, метод Шайфера найдет широкое применение благодаря своим существенным преимуществам. Первое из них состоит в том, что скорость горизонтального осаждения не уменьшается с ростом вязкости пленки, и поэтому можно использовать полимерные пленки – это позволит изготовить термически стабильные мономолекулярные слои.

Второе преимущество – возможность формирования нецентросимметричных многослойных пленок Х-типа, которые могут быть использованы в различных областях. Третье (и наиболее важное на сегодняшний день) преимущество - это возможность конструировать органические сверхрешетки. Под сверхрешетками в данном случае понимаются плотноупакованные упорядоченные трехмерные молекулярные образования, которые имеют уникальные физические свойства и формируются путем повторения процессов осаждения мономолекулярных слоев из органических молекул различных типов. Такой способ конструирования структур на молекулярном уровне (молекулярная инженерия) представляет собой значительный практический интерес, поскольку позволяет изготавливать сверхрешетки с различными функциональными возможностями. Эти сверхрешетки могут затем использоваться для создания молекулярных интегральных приборов, так как их различные слои способны выполнять различные функции (усиление, оптическая обработка сигналов, электронная передача информации и др.).

Несмотря на большие потенциальные возможности рассмотренных методов, в настоящее время они не нашли широкого при-



Рис. 2.38. Формирование пленок методом Шайфера

менения из-за того, что LB-пленки не могут пока конкурировать с хорошо отработанными современными методиками конструирования электронных приборов и технологиями их изготовления. Кроме того, остается открытым вопрос о термической устойчивости этих пленок и характере изменения их свойств со временем.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что представляет собой Ленгмюровская пленка?
- 2. Что представляет собой пленка Ленгмюра-Блоджетт?

- 3. Что такое гидрофильные, гидрофобные, амфифильные вещества?
- 4. Как наносят пленки Ленгмюра-Блоджетт?
- 5. Каковы особенности строения пленок Х-, Ү- и Z-типов?
- 6. Как формируют пленки методом Шайфера?

2.5. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Существует класс материалов, которые по своей природе являются наноструктурированными, т. е. содержат структурные элементы с нанометровыми размерами. Это делает их привлекательными для использования в наноэлектронных и оптоэлектронных приборах. К таким материалам относятся, например, пористый кремний, пористый оксид алюминия, пористые оксиды тугоплавких металлов, углеродные наноструктуры. Их формирование и основные свойства рассмотрены ниже.

2.5.1. Пористый кремний

Ансамбли кремниевых наноструктур, состоящие из квантовых шнуров и квантовых точек, образуются в пористом кремнии (porous silicon)⁴³, который получают путем локального анодного электрохимического растворения монокристаллического или поликристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты (HF). Пористый кремний обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые определяются плотной сетью наноразмерных пор в кристаллической матрице и развитой внутренней поверхностью этих пор. Квантовое ограничение и поверхностные эффекты в наноструктурах пористого кремния приводят к тому, что этот материал (в отличие от монокристаллического кремния) является прямозонным полупроводником, демонстрируя достаточно интенсивную фото- и электролюминесценцию, которые используются для создания светоизлучающих приборов, интегрированных с монокристаллическим кремнием. Кремний представляет собой один из немногих материалов полупроводниковой электроники, в котором возможно формирование наноразмерных пор. Поры удается создать и в других полупроводниках, а именно - в SiC, SiGe, GaAs, GaP, InP. Однако в них не удалось обнаружить таких же, как в пористом кремнии наноструктурных эффектов.

⁴³ Впервые описан в статьях A. Ulhir, Jr., Electrolytic shaping of germanium and silicon, Bell Syst. Tech. J. 35(2), 333–347 (1956) и D. R. Turner, Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, J. Electrochem. Soc. 105(7), 402–408 (1958).



Рис. 2.39. Принципиальное устройство однокамерной ячейки для электрохимического анодирования

Простейшая ячейка для электрохимической обработки состоит из ванны, выполненной из химически инертного материала и наполненной раствором HF, в который помещают кремниевую пластину и платиновый электрод. Одна из таких конструкций показана на рис. 2.39.

Для инициирования электрохимического растворения на пластину подают положительный (анодный) относительно платинового электрода потенциал. Процесс электрохимической обработки проводят при определенной плотности анодного тока, что позволяет получать требуемые значения пористости⁴⁴ и толщины пористого слоя, а также обеспечивает их воспроизволимость от процесса к процессу. Если кремниевая пластина погружается в ванну на токоподводящем зажиме, остающемся над поверхностью электролита, то пористый слой образуется на обеих поверхностях и кромке пластины, контактирующих с электролитом. При этом имеет место неравномерное распределение плотности тока по поверхности пластины. Из-за резистивного падения напряжения в объеме пластины электрический потенциал на ее более глубоко погруженной части меньше, чем на верхней. В результате по мере движения от верхней части пластины к нижней плотность анодного тока уменьшается, что приводит к соответствующей неоднородности свойств пористого слоя. Этот эффект наиболее сильно проявляется в слабо легированных высокоомных кремниевых пластинах.

Формирование более однородного пористого слоя (и только с одной стороны) достигается в электрохимической ячейке с плос-

⁴⁴ Под пористостью понимают объемную долю материала занятого пустотами – порами.

ким электрическим контактом по всей поверхности кремниевой пластины. В ней с электролитом соприкасается только одна сторона кремниевой пластины, а металлический или графитовый токоподводящий контакт прижимается к ее обратной стороне. Для низкоомного кремния (удельное сопротивление ниже нескольких мОм · см) достаточно хорошая однородность пористого слоя вдоль анодируемой поверхности обеспечивается даже без специальной подготовки токоподводящей поверхности пластины. Для высокоомного кремния на токоподводящую поверхность осаждают пленку металла или легируют ее с целью улучшения электрического контакта и обеспечения равномерного протекания тока. Принудительное перемешивание электролита с продуктами реакции на аноде, которое приводит к удалению с поверхности пузырьков газообразных продуктов реакции, также улучшает однородность пористого слоя.

Химические превращения, ответственные за локальное электрохимическое растворение кремния в электролитах на основе HF, предполагают участие в них дырочно-электронного (h^+-e^-) обмена, протекающего по следующей схеме:

$$Si + 2HF + lh^+ \rightarrow SiF_2 + 2H^+ + (2 - l)e^-,$$
 (2.5.1)

$$\operatorname{SiF}_2 + 2\operatorname{HF} \rightarrow \operatorname{SiF}_4 + \operatorname{H}_2\uparrow,$$
 (2.5.2)

$$\mathrm{SiF}_4 + 2\mathrm{HF} \to \mathrm{SiH}_2\mathrm{F}_6, \qquad (2.5.3)$$

где *I* — число элементарных зарядов, участвующих в обмене на кажлой сталии процесса. Растворение кремния требует наличия в зоне реакции молекул HF (со стороны электролита) и дырок (в кремнии). Для создания в кремнии достаточного количества электронов и дырок его поверхность в процессе анодирования часто облучают светом. Это особенно актуально для кремния с *п*-типом проводимости и слабо легированного (концентрация примесей меньше 10¹⁸ см⁻³) кремния с *р*-типом. Газообразный водород и растворимое соединение SiH₂F₆ являются основными продуктами реакции. При анодировании в чистых водных растворах НГ пузырьки водорода прилипают к поверхности кремния, что приводит к неоднородности пористого слоя в различных местах поверхности пластины по его толщине. Эффективному удалению пузырьков способствует введение в электролит смачивающих поверхностно-активных веществ. Такими свойствами обладает, например, абсолютный этанол, который добавляют до концентрации не более 15%. Другой подходящей добавкой является уксусная кислота, нескольких процентов которой достаточно для эффективного удаления пузырьков с поверхности анодируемой пластины кремния и регулировки рН электролита.

Свойства пористого слоя (его пористость, толщина, размер и структура пор) зависят как от характеристик собственно кремния, так и от условий анодирования. Наиболее важными факторами при этом являются: тип проводимости, удельное сопротивление и кристаллографическая ориентация кремния, а также концентрация HF в электролите, pH электролита, наличие в нем других соединений, температура, плотность анодного тока, освещенность анодируемой поверхности, перемешивание электролита и продолжительность анодной обработки. Оптимальное управление процессом формирования пористого слоя и воспроизводимость его характеристик требуют тщательного контроля за всеми этими факторами.

Пористость и толщину пористого слоя обычно определяют взвешиванием образца перед анодной обработкой (масса M_1), после анодной обработки (масса M_2) и после удаления пористого слоя травлением в 3%-м растворе КОН (масса M_3). Тогда пористость определяется выражением $P = (M_1 - M_2)/(M_1 - M_3)$, а толщина $d = (M_1 - M_3)/\rho S$, где ρ — объемная плотность монокристаллического кремния; S — площадь протравленной поверхности.

В зависимости от перечисленных факторов пористый слой может иметь один из трех типов структуры, которые показаны на рис. 2.40: а) структура с упорядоченными несвязанными цилиндроподобными каналами пор (cylinder-like structure); б) древовидная структура с квазиупорядоченными ветвистыми каналами пор (tree-like structure); в) губкообразная структура с сеткой хаотически расположенных пор (sponge-like structure). Цилиндроподобная структура, как правило, формируется на слабо легированном монокристаллическом кремнии с *n*- и *p*-типом проводимости путем анодного травления в темноте (без освещения). Она характеризуется малой степенью ветвления, соответствующей пористости менее 10%. Древовидная структура, состоящая из расположенных перпендикулярно поверхности длинных отверстий диаметром около 10 нм, формируется на сильно легированном кремнии (удельное сопротивление менее 0,05 Ом · см) независимо от типа его проводимости с пористостью вплоть до 60%. Для слабо легированного кремния ситуация несколько иная. Пористый слой, сформированный при освещении на слабо легированных подложках с *p*-и *n*-типом проводимости, состоит предположительно из очень маленьких хаотически расположенных отверстий размером примерно 2-4 нм. В этом случае максимальная пористость выше.



Рис. 2.40. Типичная морфология слоев пористого кремния: *а* – цилиндроподобная; *б* – древовидная; *в* – губкообразная. Фотографии любезно предоставлены С. К. Лазаруком и В. В. Старковым

Кристаллографическая ориентация влияет на морфологию пористого слоя только в случае монокристаллического кремния с *n*-типом проводимости, определяя направление главных каналов пор. Во всех остальных случаях пористые материалы, полученные из аморфного, поликристаллического и монокристаллического кремния с одним и тем же типом проводимости и одной и той же концентрацией основных носителей заряда, имеют одинаковые свойства, хотя и ведут себя при анодировании по-разному.

Плотность тока анодирования, как правило, изменяют в пределах от 10 до 200 мА/см². Более высокой плотности тока соответствует более высокая пористость. Увеличение концентрации HF в электролите приводит к уменьшению пористости. С ростом времени анодирования толщина пористого слоя увеличивается линейно. Можно получать пористые слои толщиной от нескольких нанометров до сотен микрометров. Тонкопленочные маски из Si_3N_4 или других устойчивых к HF материалов используют для формирования локальных областей пористого кремния в монокристаллической подложке по требуемому рисунку.

В промежутках между порами кремний сохраняет свою кристаллическую структуру. Поры и их пересечения образуют различные наноструктуры, имеющие форму нанокристаллических кластеров и шнуров. Они хаотически разбросаны по толщине пористого слоя, а их интегральная концентрация и распределение по размерам определяются свойствами исходного кремния и условиями его анодной обработки. Выделение каких-либо наноструктур из пористого слоя невозможно, поскольку все они образуют ансамбль. По этой причине практическое применение пористого кремния ограничено оптическими и оптоэлектронными приборами, работа которых основана на статистическом поведении ансамблей квантово-размерных частиц монокристаллического кремния.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое пористый кремний?
- 2. Как получают пористый кремний?
- 3. Какие низкоразмерные структуры присутствуют в пористом кремнии?
- 4. Какие свойства исходного кремния влияют на тип и размер пор, формируемых его анодированием?
- 5. Какие параметры анодной обработки влияют на тип и размер пор формируемого пористого кремния?
- 6. Какие типы пористых структур возможно сформировать в кремнии?
- 7. Какова структура кремния в межпоровом пространстве?

2.5.2. Пористый оксид алюминия

Пористый анодный оксид алюминия (porous anodic aluminum oxide, porous anodic alumina) обладает уникальной собственной структурой, позволяющей изготавливать из него столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами, которые невозможно получить и воспроизвести известными методами микрообработки (в частности, путем литографии). Его структура показана на рис. 2.41.

Особенностями этой структуры являются: упорядоченное по поверхности расположение гексагональных ячеек с цилиндрическими каналами пор внутри; возможность управления размерами пор и ячеек в диапазоне от единиц до сотен нанометров; ориентирование пор перпендикулярно поверхности; высокие аспектные отношения (до 1000) для пор; высокая воспроизводимость геометрических параметров структуры в образцах с большой площадью поверхности и от образца к образцу при прочих равных условиях. Пренебрегая толщиной тонкого плотного оксидного слоя на дне пор, путем простого



Рис. 2.41. Схематическое изображение (*a*) и внешний вид (*б*) фрагмента поверхности и скола пористого анодного оксида алюминия, состоящего из плотноупакованных гексагональных ячеек с порами в центре каждой ячейки. Фото любезно предоставлено Т. И. Ореховской

геометрического расчета можно получить соотношение пористости такой пленки (P) и параметров гексагональных ячеек, из которых она состоит:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d}{l}\right)^2,$$
 (2.5.4)

где d — диаметр пор, l — размер ячейки (см. рис. 2.41). Эти параметры определяются соответствующим выбором состава электролита, температурного и электрического режима анодной обработки алюминия.

Образование анодных оксидов на тонких пленках или массивных образцах алюминия при их электрохимическом анодном оксидировании в жидких электролитах происходит в результате встречной миграции ионов Al^{3+} (к границе оксид/электролит) и O^{2-} (к границе оксид/алюминий) в растущем оксиде под действием электрического поля. Определяющими при этом являются четыре основных процесса: 1) перенос кислородсодержащих анионов или молекул раствора к анодируемому металлу и образование на его поверхности соединения алюминия с кислородом; 2) формирование сплошной тонкой оксидной пленки барьерного типа; 3) локальное растворение образующейся пленки анодного оксида алюминия и зарождение пор; 4) рост пленки пористого типа. Донорами кислорода могут быть все кислородсодержащие ионы электролита ($SO_4^{2^-}$, HSO_4^{-} , $PO_4^{3^-}$, $C_2O_4^{2^-}$, OH^-), а также недиссоциировавшие молекулы раствора и, прежде всего, молекулы воды. Так как при анодировании в водных растворах кислот (например, серной) не наблюдается восстановления компонентов кислоты (например, H_2SO_4 до H_2SO_3 , SO_2 или элементарной серы), то можно заключить, что анионы кислот (в приведенном примере это $SO_4^{2^-}$) в водных растворах электролитов выполняют только функцию переносчиков электрического заряда, а основным донором кислорода являются молекулы воды. Анодное окисление алюминия в общем виде описывается реакцией:

$$2AI + 3H_2O \to AI_2O_3 + 6H^+ + 6e^-, \qquad (2.5.5)$$

представляющей собой совокупность нескольких процессов, наиболее вероятным из которых является анодная ионизация алюминия на границе раздела металл/барьерная оксидная пленка:

$$Al \to Al^{3+} + 3e^{-}$$
. (2.5.6)

Образующиеся в процессе этой реакции электроны под действием приложенного напряжения уходят во внешнюю цепь, создавая в ней электрический ток, который называют током анодирования, а ионы Al³⁺ мигрируют в электрическом поле ионной решетки оксида к внешней поверхности барьерного слоя.

При анодировании алюминия существенного выделения кислорода не происходит, что указывает на то, что образующиеся на аноде ионы O^{2-}

$$H_2O \to 2H^+ + O^{2-}$$
 (2.5.7)

затягиваются электрическим полем в растущую оксидную пленку.

Толщина *h* образующегося при анодировании плотного барьерного слоя зависит от напряжения формовки V_f (напряжения на аноде). В электролитах, слабо растворяющих оксид алюминия с pH 5,5, их отношение h/V_f называемое коэффициентом формовки (formation factor), находится в пределах 1,0–1,5 нм/В. Рассчитанная, исходя из этой величины, критическая напряженность электрического поля составляет (6 ÷ 10) · 10⁶ В/см. В более слабых полях движение ионов алюминия и кислорода прекращается (а следовательно, прекращается и рост барьерного слоя).

Формирование пор происходит за счет локального растворения образовавшегося оксида в «энергетически выгодных» для этого местах, какими являются участки выхода дислокаций на поверхность, линии скольжения, границы кристаллических зерен алюминия, примеси и другие структурные неоднородности. Поэтому первоначально поры располагаются на анодируемой поверхности хаотично, отражая несовершенство структуры и состояние поверхности алюминия. Одновременно с возникновением и развитием пор на внешней поверхности оксидного слоя, уменьшающих толщину барьерного слоя на дне пор, образование новых порций оксида алюминия на границе раздела оксид/металл уравновешивает потери растворенного оксида. Подвод электролита и удаление продуктов реакции осуществляется через формируемые поры. Таким образом, толщина барьерного слоя на дне пор квазипостоянна, пропорциональна напряжению формовки и характеризуется коэффициентом формовки 1,0 нм/В. Толщина же пористой части анодной пленки зависит от прошедшего через анод количества электричества и возрастает с увеличением продолжительности анодирования в соответствии с законом Фарадея.

Преимущественный рост и растворение оксидного слоя на дне поры приводит к образованию на поверхности металла специфического рельефа из ячеек в виде полусфер. По мере протекания анодного окисления алюминия между уже имеющимися ячейками начинают образовываться новые, постепенно покрывая собой всю поверхность металла. Очевидно, что первые ячейки с полусферическим основанием не могут расти безгранично, поскольку их размеры определяются приложенным напряжением и проводимостью пленки. Поначалу размеры ячеек отличаются друг от друга, так как возникшие позже ячейки имели меньше времени для роста, а центры ячеек расположены хаотично. После того как отдельные ячейки смыкаются и покрывают всю поверхность металла, остается возможным только рост каждой ячейки в глубину. В этих условиях «запоздавшие» ячейки, имеющие в своем основании полусферу меньшего диаметра, получают больше возможностей для роста, так как толщина барьерного слоя в них меньше. Поэтому их размеры увеличиваются за счет соседних ячеек, т. е. образование строго упорядоченной ячеистой структуры происходит путем перестройки самих ячеек в процессе их роста. При этом ячейки оксида алюминия самоорганизуются в правильную гексагональную структуру.

Рост и растворение образовавшегося оксида алюминия усиливаются локальным увеличением напряженности электрического поля на дне пор. Этот механизм считается наиболее приемлемым для объяснения того факта, что поры возникают не сразу, а лишь по достижении некоторой критической толщины барьерного слоя. По мере увеличения продолжительности анодирования происходит упорядочение ячеисто-пористой структуры вследствие окисления участков алюминия в боковом направлении (между растущими оксидными ячейками). Замедление процесса растворения объясняется уменьшением числа ионов алюминия, вовлекаемых в химические реакции.

Снимки, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа, показывают, что под пористым оксидом на поверхности металла каждой поре соответствует ямка, причем каждая пора со всех сторон отделена от поверхности металла сравнительно однородным барьерным слоем, который немного тоньше в основании пор, чем на их стенках.

Целый ряд экспериментальных исследований показывает, что пористый анодный оксид алюминия с периодическим расположением пор образуется при длительном анодировании в специальных режимах. Один из них предполагает жесткую фиксацию подложки, понижение температуры электролита вплоть до 0 °C. циркуляцию электролита (для сохранения постоянных значений его концентрации и рН), удаление пузырьков газа с поверхности подложки посредством перемешивания электролита или путем добавления смачивающих веществ. При соблюдении этих условий достигается состояние с фиксированным диаметром пор, что позволяет проводить процесс анодирования массивного алюминия (фольги или подложек из алюминия) в течение очень длительного времени. Созданная таким образом ячеистая структура на дне пор близка к идеальной, но носит доменный характер. Верхняя же часть оксида, сформированная еще в самом начале процесса анодного оксидирования, несет отпечаток конкурентной борьбы между нерегулярно расположенными зародышами пор и не отличается регулярностью.

Другой специальный режим включает две (и более) стадии анодирования⁴⁵. Первая стадия анодирования необходима для формирования «жертвенного слоя» пористого оксида алюминия с достаточно регулярной структурой. После его селективного травления на поверхности пленки металла остаются отпечатки ячеек удаленного оксида. Эти участки (углубления) являются местами зарождения пор на второй стадии и формирования пористого оксида алюминия с более упорядоченной структурой.

Углубления на поверхности алюминия можно создавать и механически с помощью специального прецизионного штампа с выступами из твердого материала, например из карбида кремния

⁴⁵ A. I. Vorobyova, V. A. Sokol, E. A. Outkina, SEM investigation of pillared microstructures formed by electrochemical anodization, Appl. Phys. A 67(4), 489–492 (1998).

(SiC)⁴⁶. При этом места зарождения будущих пор создаются на поверхности алюминия искусственно в строго определенном порядке. Последующее анодирование приводит к формированию регулярной пористой структуры. Штамп с микроскопическими выступами изготавливают методом электронно-лучевой литографии. Такой метод используется при необходимости получения слоя регулярного пористого оксида небольшой толщины, когда длительное анодирование является неприемлемым.

Для получения упорядоченных наноструктур применяется также принудительное изменение по определенному закону технологических параметров в процессе анодирования (динамический режим). Этот метод основан на том, что размер оксидной ячейки линейно зависит от напряжения формовки. Поэтому для его сохранения необходимо использовать потенциостатический режим анодирования. Кроме того, степень упорядоченности оксида зависит от процессов массопереноса продуктов электрохимических реакций в зоне анодного окисления, которые напрямую зависят от диаметра пор. На диаметр пор влияют плотность тока анодирования и температура электролита. Как отмечалось выше, наиболее эффективное упорядочение оксида достигается при одинаковом диаметре пор. Чтобы создать условия постоянства диаметра пор, необходимо обеспечить оптимальное соотношение между температурой электролита и плотностью анодного тока.

Соответствующий выбор состава электролита и условий анодирования позволяет формировать пленки анодного оксида алюминия с упорядоченной пористой структурой толщиной до 100 мкм с размером ячеек в диапазоне 50–500 нм и диаметром пор 13–20 нм (серная кислота), 25–80 нм (шавелевая кислота), 100–250 нм (ортофосфорная кислота).

В барьерном слое и межпоровом пространстве анодный оксид алюминия независимо от электролита и режимов анодирования представляет собой рентгеноаморфное твердое вещество. Его основная масса (более 90%) — это безводный стехиометрический Al_2O_3 . Однако на поверхности оксида барьерного типа и на стенках пор находится гидратированный оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (2–3%) и встроенные анионы электролита в количестве 6–15% в зависимости от режима анодирования.

Анодированием алюминия при высоких анодных напряжениях (напряжения 40 В и более для электролитов на основе H₂SO₄)

⁴⁶ H. Masuda, K. Yasui, K. Sakamoto, M. Nakao, Ideally ordered anodic porous alumina mask prepared by imprinting of vacuum-evoporated Al on Si, Jpn. J. Appl. Phys. **40**(9), L1267–L1269 (2001).



Рис. 2.42. Внешний вид фрагмента поверхности и скола нанотрубчатого оксида алюминия. Фото любезно предоставлено С. К. Лазаруком

возможно формировать нанотрубчатую структуру оксидного слоя рис. 2.42. Высокие напряженности электрического поля обеспечивают самоорганизацию пористых гексагональных ячеек оксида алюминия без предварительного текстурирования в пленках толщиной до 1 мкм. При этом коэффициент объемного роста оксида, т. е. отношение объема исходного алюминия к объему образовавшегося оксида, составляет 2 и выше. В обычных режимах анодирования его величина находится в пределах 1,5–1,6.

Значительное объемное расширение оксида, формируемого при высоких анодных напряжениях, приводит к возникновению больших механических напряжений, релаксация которых возможна лишь вдоль оси гексаногальных ячеек. В результате происходит их сдвиг относительно друг друга и разделение на отдельные трубки.

Анодный оксид алюминия обладает целым рядом ценных физико-химических свойств. Помимо значительного электрического сопротивления ($10^{11}-10^{15}$ Ом · см) у него до температуры порядка 400 °C сохраняется сравнительно высокая диэлектрическая проницаемость (6–10). Значительная теплоизлучательная способность анодных оксидных пленок на алюминии, возрастающая с увеличением толщины оксида, делает их перспективными с точки зрения терморегулирующих покрытий. При этом сами оксидные пленки оказываются весьма стойкими к воздействию электромагнитного излучения в широком диапазоне вплоть до вакуумного ультрафиолета и ядерного γ-излучения, а также к большим потокам α-частиц и протонов (до 10^{16} част./см²).

Благодаря хорошей механической прочности, химической инертности и коррозионной стойкости мембраны из пористого анодного оксида алюминия могут применяться вплоть до температуры 850 °С при рН от 3 до 11 без потери функциональных характеристик. Регулярность расположения пор и возможность управлять размерными параметрами пористых слоев используются в нанофо-

тонике для создания фотонных кристаллов с фотонной запрещенной зоной как в видимом, так и ближнем ИК диапазонах длин волн.

Пористый оксид алюминия применяют также в качестве простой и эффективной матрицы при создании функциональных элементов приборов наноэлектроники и нанофотоники, оптоэлектроники и сенсорики, а также при изготовлении жидкостных и газовых фильтров и мембран.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какова структура пористого анодного оксида алюминия?
- Каков основной механизм движения ионов, образующих оксид алюминия при анодировании?
- Из каких основных стадий состоит процесс анодного окисления алюминия?
- 4. От чего зависит размер ячейки пористого анодного оксида алюминия?
- 5. От чего зависит диаметр поры в ячейке пористого анодного оксида алюминия?
- 6. Какими основными свойствами обладает пористый анодный оксид алюминия?

2.5.3. Пористые оксиды тугоплавких металлов

Уникальные электронные, фотоэлектрические, фотокаталитические, электрохромные, термохромные и магнитные свойства оксидов тугоплавких металлов⁴⁷ определяют их применение в широкой гамме электронных приборов. В объемном состоянии эти материалы являются полупроводниками и диэлектриками (табл. 2.5). Приведенный в таблице разброс параметров связан с особенностями их получения, структурой и примесным составом.

В наноструктурах из оксидов тугоплавких металлов размерные эффекты и развитая поверхность усиливают их прикладную привлекательность. Основным методом формирования таких структур является электрохимическое анодное оксидирование тугоплавких металлов, хотя для отдельных применений достойную альтернативу составляют золь—гель-метод и толстопленочная технология.

В данном разделе рассмотрены особенности только электрохимического формирования самоорганизующихся оксидных наноструктур

⁴⁷ Тугоплавкие металлы (температура плавления 1850 °С и выше): Nb, Mo, Ta, W, Re, Ti, V, Cr, Zr, Hf, Ru, Os, Ir.

Параметр	<i>Еg</i> , эВ	3
VO ₂	0,7-1,12	36
WO ₃	2,6–2,8	20-29
TiO ₂ (рутил)	3,0-3,3	89
ТіО ₂ (анатаз)	3,2	31
ZrO ₂	3,2-5,8	12–25
Nb ₂ O ₅	3,4-5,3	38-77
Ta ₂ O ₅	4,4	25-27
Cr ₂ O ₃	4,8	9–12
HfO ₂	5,8-6,0	20-25
MgO	7,67	8-11

Таблица 2.5. Ширина запрещенной зоны (*E_g*) при комнатной температуре и относительная диэлектрическая проницаемость (ε) оксидов тугоплавких металлов

с хаотическим или упорядоченным расположением наноразмерных пор, как это имеет место в нанотрубках из этих материалов. Представлены сведения о наиболее исследованных материалах. Анализируя их, следует иметь в виду, что структура пористого материала, полученного путем электрохимического анодного оксидирования, существенно определяется неравновесными электрохимическими процессами на границе раздела электролит/металл, а не термодинамическим фактором. Это может приводить к появлению фаз оксидов тугоплавких металлов, которые являются метастабильными.

Оксид титана (TiO₂). Оксид титана в объемном состоянии имеет три полиморфные кристаллические модификации – *анатаз* (*anatase*) и *рутил* (*rutile*) с тетрагональными кристаллическими решетками, а также *брукит* (*brookite*) с ромбоэдрической решеткой. В объемном состоянии анатаз сохраняет свою кристаллическую решетку до температуры 700 °C, выше которой переходит в рутил. Устойчивость кристаллической решетки рутила сохраняется вплоть до его плавления при 1800 °C. Кристаллическая решетка брукита сохраняется до температуры 750 °C, выше которой она трансформируется в решетку рутила. Поскольку брукит сложно сформировать без включений анатаза и рутила, он не получил широкого применения.

По своим фундаментальным электронным свойствам анатаз и рутил являются широкозонными полупроводниками ($E_g = 3,0 \div 3,3 \Rightarrow B$)



Рис. 2.43. Внешний вид фрагментов поверхности (*a*, *б*) и скола (*в*) оксида титана с наногубчатой (*a*) и нанотрубчатой (*б*, *в*) структурой. Фото любезно предоставлены С. К. Лазаруком

с валентной зоной, образуемой 2*p*-электронными состояниями кислорода и зоной проводимости, сформированной 3*d*-состояниями титана. В нелегированных материалах основными носителями заряда являются электроны, что связывают с кислородными вакансиями в них.

Оксид титана, сформированный электрохимическим анодным оксидированием титана, может иметь губкообразную или трубчатую структуру в зависимости от состава используемого электролита и режима анодирования. Примеры таких структур показаны на рис. 2.43.

Типичные электролиты и режимы формирования пленок оксида титана различного типа приведены в табл. 2.6.

Реагентами, которые могут растворять оксид титана, являются НF и H_2O_2 , а также сильно щелочные растворы гидроксидов (благодаря формированию растворимых комплексных соединений). Такие соли, как KF, NH₄F, NaF диссоциируют в водном растворе и гидролизуются с образованием HF. Поэтому пленки с нанопористой и нанотрубчатой структурой формируются только при достаточном содержании указанных компонентов в электролите. Коэффициент формовки пленок, состоящих из плотного и нанотрубчатого оксида титана, находится в пределах 1–3 нм/В.

Замечено, что формирование нанотрубок во фторсодержащих электролитах при напряжении ниже 11 В и плотности тока менее 1 мА/см² не происходит. Устойчивое образование нанотрубок происходит при анодном напряжении 20 В и выше. Начало формирования нанотрубок сопровождается резким увеличением тока анодирования. Толщина нанотрубчатой пленки ограничивается

Таблица. 2.6. Составы электролитов и режимы анодирования титана, обеспечивающие формирование плотных и наноструктурированных пленок оксида титана

Состав электролита	Режим анодирования		
Плотный оксид титана			
1M H ₂ SO ₄	25 °C, 20 B		
0,14М (NH ₄) ₂ SO ₄ + этиленгликоль	20 °C, 20 B		
0,5M H ₃ PO ₄	0,1-0,6 А/м ² (гальваностати- ческий режим) или 0,8-3,0 В (потенциостатический режим)		
Нанопористый губчатый оксид титана			
0,5% HF; pH 4,5	25 °C, 2–10 B,		
1M H ₂ SO ₄ + 0,5% HF	20 °C, 40 B		
0,5M H ₃ PO ₄ + 0,14M HF	24 °C, 10–20 B		
HF + CH ₃ COOH = 1 : 7; pH 3–5			
1M Na ₂ SO ₄ + 0,025 M + 0,08 M NaF	20 B		
1M H ₂ SO ₄ + 0,15% HF			
0,5M H ₃ PO ₄ + 0,138M NaCl	20 B		
Нанотрубчатый оксид титана			
NH₄F + этиленгликоль	25 °C, 60 B		
0,1M KF + 1M H ₂ SO ₄ + 0,2M лимонная кислота + NaOH; pH 4,5	25 B		
0,5M щавелевая кислота + + 0,1M KCl + 0,15M NH4Cl + + 0,15M KOH; pH 1,3-3,2	18 B		
0,5% HF	18 °C, 20B		
$0,16M HF + 1M H_2SO_4$	25 °C, 20B		
$1M Na_2SO_4 + 0,14M NaF + H_2SO_4; pH 2,0$	20 B		
$HF + CrO_3$	25 °C, 20–40 B		
2,5% HNO ₃ + 1% HF	20 B		
H ₃ BO ₃ + HNO ₃ + HF; pH 3–5	20 B		
0,14M NH ₄ F + 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ + + глицерин	20 °C, 20 B		
$0,25M \text{ NH}_4\text{F} + 0,1M \text{ H}_3\text{PO}_3 + 0,05M \text{ H}_2\text{O}_2$	24 °C, 15B		
H ₂ SO ₄	24 °C, 20 и 50 мА/см ²		

Примечание: в составе электролита указаны % (мас.)

равновесием между скоростью роста трубок и скоростью их растворения, которое устанавливается уже через 10–20 мин после начала процесса анодирования. На характер анодирования оказывает влияние рН электролита и/или концентрация ионов фтора. Введение в состав электролита хлорсодержащих веществ позволяет увеличить длину нанотрубок, а соответствующий выбор состава электролита и условий анодирования позволяет формировать губкообразные пленки толщиной до 10 мкм с размерами пор 2–10 нм и трубчатые пленки толщиной до 1000 мкм с диаметром пор 10–200 нм.

Стенки нанотрубок имеют нанопористую структуру. Свежеприготовленный нанотрубчатый оксид титана имеет аморфную структуру вплоть до 250 °C, а кристаллическая решетка анатаза появляется в нем после отжига в температурном диапазоне 250–280 °C. Фаза со структурой рутила начинает формироваться в процессе отжига при 430–450 °C и представляет собой смесь с анатазом. Однофазный рутил образуется при 620–680 °C.

Наноструктуры из анодного оксида титана имеют диэлектрическую проницаемость 60—150 и напряжение пробоя 400 В и более. Концентрация электронов в них достигает 10¹⁸ см⁻³. Переход к металлическому поведению наблюдается в сильно легированных пленках анатаза, чего не происходит в пленках рутила.

Высокие показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и коэффициент пропускания видимого света в сочетании с полупроводниковыми свойствами TiO₂ позволяют использовать наноструктуры из этого материала в микроэлектронике, пьезоэлектрических и магнитных приборах, оптических ячейках, солнечных элементах, а также в качестве антибликовых покрытий и покрытий с функцией самоочистки. Существование двух различных устойчивых кристаллических модификаций позволяет оптимизировать свойства оксида титана с целью применения в качестве диэлектриков тонкопленочных конденсаторов и фотокатализаторов для очистки воды и воздуха.

Оксид вольфрама (WO₃). Среди оксидов вольфрама с данной стехиометрией (ϵ -WO₃, δ -WO₃, γ -WO₃, β -WO₃, α -WO₃, orth-WO₃ и h-WO₃) стабильной при комнатной температуре является γ -фаза, которая обладает моноклинной кристаллической решеткой. При температурах выше 300 °C ее решетка трансформируется в орторомбическую. Все фазы WO₃ имеют в своей основе идеальную кубическую решетку типа перовскит, а небольшие искажения идеальной структуры приводят к образованию различных фаз.

По своим фундаментальным электронным свойствам объемный WO₃ представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 2,7 эВ при комнатной температуре. Основные носители заряда — электроны. Этот материал обладает более высокой удельной проводимостью по сравнению с объемным TiO₂.

Кроме различных фаз WO₃ существует множество полиморфных модификаций типа W_mO_{3m-1} и W_mO_{3m-2} (m = 1, 2, ...) с различной кристаллической структурой, а именно $W_{32}O_{84}$, W_3O_8 , $W_{18}O_{49}$, $W_{17}O_{47}$, W_5O_{14} , $W_{20}O_{58}$ и $W_{25}O_{73}$. Установлено, что наношнуры из $W_{18}O_{49}$ претерпевают фазовый переход в одну из фаз WO₃ при проведении отжига при 500 °C, но только на открытом воздухе. Теоретические расчеты предсказывают наличие металлических свойств у большинства из выше перечисленных полиморфных модификаций кроме $W_{20}O_{58}$ и $W_{25}O_{73}$, которые обладают свойствами вырожденных полупроводников.

Наноструктурированный пористый оксид вольфрама с губкообразной структурой и диаметром пор 50–100 нм (рис. 2.44) получают анодированием W в 0,5M растворе щавелевой кислоты. При комнатной температуре оптимальная плотность тока составляет 6,5–8 мA/см². Анодирование при 40–60 В в потенциостатическом режиме в электролите на основе HF (0,2% (мас.) NaF + 0,3% HF) характеризуется постоянной роста толщины анодного оксида вольфрама 1,8 нм/В.

Размер пор варьируется от 50 нм до 200 нм, а толщина нанопористых пленок может достигать 10 мкм. При попытках сформировать более толстые пористые пленки происходит их отслаивание от подложки.

Получаемые анодированием нанопористые пленки образованы аморфным оксидом вольфрама, для кристаллизации которого проводят отжиг при 450 °C. Из WO₃ легко высвобождается кислород, и вакантные места занимают ионы щелочных металлов и водород. Тонкие двойные стенки WO₃ могут восстанавливаться при внедрении Na или удалении O из стенок. Химически модифицированные стенки становятся сверхпроводящими при температуре ниже 3 К.



Рис. 2.44. Внешний вид скола оксида вольфрама с губчатой нанопористой структурой. Фото любезно предоставлено С. К. Лазаруком

Оксид вольфрама широко используется в электрохромных приборах, в которых посредством электрохимических процессов с изменением зарядовых состояний ионов вольфрама (+6, +5 и +4), происходит его обратимое окрашивание/обесцвечивание. Это электро- и фотохромные дисплеи, электрохромные зеркала и «умные окна», изменяющие свою прозрачность при подаче на них определенного электрического потенциала, а также светораспределяющие фильтры, датчики для контроля содержания оксидов азота в атмосфере. Сверхпроводящие свойства оксида вольфрама могут быть использованы для создания переходов Джозефсона и высокочувствительных магнитных сканеров.

Оксид гафния (HfO₂). Стехиометрический HfO₂ может иметь кубическую, тетрагональную или моноклинную кристаллическую решетку. В объемном состоянии самой стабильной структурой при атмосферном давлении и температурах ниже 200 °C является моноклинная фаза, известная как *бадделеит* (*baddeleyite*). Выше этой температуры моноклинная кристаллическая решетка трансформируется в тетрагональную.

По своим электронным свойствам HfO_2 — это диэлектрик с шириной запрещенной зоны 5,8—6,0 эВ. Моноклинная фаза имеет диэлектрическую проницаемость около 16, а тетрагональная и кубическая фазы — 70 и 29 соответственно. Введение в состав оксида атомов Si стабилизирует тетрагональную фазу, а атомов Y — кубическую фазу.

В процессе электрохимического анодного оксидирования Hf возможно формирование диоксида данного металла в виде гексагонально упорядоченных пористых или трубчатых структур (как и у анодного оксида алюминия) в зависимости от условий анодирования. В качестве электролита используют фторсодержащие водные растворы. Содержание воды в электролите является главным фактором, влияющим на регулярность и тип структуры. Типичный электролит для формирования пористого оксида гафния — водный раствор 1M $H_2SO_4 + 0.2\%$ (мас.) NaF, а анодное напряжение составляет около 50 В при комнатной температуре.

Наноструктуры из анодного оксида гафния обладают высоким аспектным отношением. Поры имеют диаметр 20-50 нм, а толщина пористого или трубчатого слоя может достигать 60 мкм. Материал в межпоровом пространстве и стенки трубок после завершения анодирования имеют аморфную структуру. Моноклинная кристаллическая решетка в них формируется отжигом при температурах до 200 °C. При более высоких температурах появляется фаза и с тетрагональной решеткой. Материал обладает высокой химической и температурной стабильностью, высоким показателем преломления и относительно высокой диэлектрической проницаемостью. Эти свойства позволяют использовать его в датчиках состава газовых и жидких сред. Тонкие оксидные слои барьерного типа из оксида гафния перспективны для туннельных наноструктур, стабильных защитных и оптически прозрачных покрытий.

Оксид циркония (ZrO₂). В объемном состоянии этот оксид, также как и HfO₂, может иметь моноклинную кристаллическую решетку при комнатной температуре и кубическую и тетрагональную кристаллические решетки при температурах выше 200 °C. По своим электронным свойствам ZrO₂ представляет собой диэлектрик, обладающий электронной проводимостью, химической стабильностью и высокой диэлектрической проницаемостью.

Формирование наноструктурированного оксида циркония с губчатой или нанотрубчатой структурой осуществляют во фторсодержащих электролитах при анодных напряжениях порядка 30 В. В качестве примера можно привести электролиты состава 1М $H_2SO_4 + 0.2\%$ (мас.) NH_4F и 0.35M раствор $NH_4F + глицерин$. Содержание в электролитах ионов F^- и CI^- , а также воды оказывает существенное влияние на процесс формирования нанотрубок.

Электрохимическое анодное оксидирование Zr позволяет формировать пористые пленки оксида циркония толщиной до 10 мкм с диаметром пор 40–75 нм.

Наноструктурированный оксид циркония находит применение в качестве промышленного катализатора, а также при изготовлении датчиков и высокоэффективных топливных элементов. Определенные перспективы представляют его эмиссионные свойства.

Принципиальные возможности формирования нанопористых и нанотрубчатых структур электрохимическим анодным оксидированием показаны и для других тугоплавких металлов. Однако системные разработки по технологии их получения и исследование свойств этих материалов пока находятся в стадии развития.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Какие металлы относят к тугоплавким?
- 2. Какими привлекательными электронными свойствами обладают оксиды тугоплавких металлов?
- 3. Как получают оксид титана с губкообразной пористой структурой?
- 4. Как получают оксид титана с нанотрубчатой структурой?
- 5. Как получают и каковы свойства наноструктурированного оксида вольфрама?

- 6. Как получают и каковы свойства наноструктурированного оксида гафния?
- 7. Каковы области применения наноструктурированных оксидов тугоплавких металлов?

2.5.4. Углеродные наноструктуры

Углерод образует необычайно богатую гамму структурных модификаций. Долгие годы считалось, что ему свойственны только две кристаллические формы – алмаз, имеющий кубическую структуру. и графит, имеющий гексагональную структуру. Теоретические и экспериментальные исследования второй половины XX века привели к открытию новых структурных форм углерода. В 1960-е годы был открыт карбин⁴⁸ — структура из линейных цепочек атомов углерода, упакованных в кристаллы за счет ван-дер-ваальсовых сил. Сегодня он широко используется в качестве основы углеродных волокон для сверхпрочных конструкционных материалов. В это же время обращено внимание на то, что углерод может образовывать атомарные конструкции с выпуклыми поверхностями. Это привело к теоретическому предсказанию⁴⁹, а затем и экспериментальному обнаружению новых структурных образований из атомов углерода, отличающихся наличием естественного наноструктурирования — фуллеренов⁵⁰ и углеродных нанотрубок⁵¹. Их исследования активно продолжаются и сегодня. Однако для экспериментального изучения долгое время были доступны только трехмерные (графит, алмаз, карбин), одномерные (нанотрубки) и нульмерные (фуллерены) структуры из атомов углерода, хотя значительный интерес представляла и двухмерная углеродная структура – графен. Лишь в 2004 г. группа исследователей из Манчестера (Великобритания) и Черноголовки (Россия), получила его экспериментально⁵², что сделало этот материал одним из самых привлекательных для наноэлектронных применений. За эти работы

 ⁴⁸ В. В. Коршак и др., О синтезе и свойствах полиацетилена, Докл. АН СССР 136(6), 1342 (1961); А. М. Сладков и др., Диплом на открытие № 107 от 7 декабря 1971 г. (приоритет от 4 ноября 1960 г.).

⁴⁹ Е. Osawa, Kagaku (Kyoto) 25, 854–863 (1970) – на японском языке.

⁵⁰ *H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Heath*, C-60 buckminsterfullerene, Nature **318**, 162–163 (1985).

⁵¹ S. Iijima, Heleical microtubules of graphitic carbon, Nature **354**, 56–58 (1991).

⁵² K. S. Novoselov et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science **306**, 666–669 (2004); K. S. Novoselov et al., Two-dimensional atomic crystals, Proc. Nat. Acad. Sci. **102**(30), 10451–10453 (2005).
А. Гейм и К. Новоселов в 2010 г. были удостоены Нобелевской премии по физике.

В данном разделе будут рассмотрены особенности структурной организации и основные свойства углеродных наноструктур — графена (2D), углеродных нанотрубок (1D) и фуллеренов (0D).

2.5.4.1. Графен

Графен (graphene), от греч. «писать», — слой атомов углерода, соединенных посредством sp²-связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку.

Рис. 2.45 иллюстрирует формирование электронных орбиталей атомов углерода и кристаллическую структуру графена. Изолированный атом углерода в исходном основном состоянии имеет заполненные $1s^2$ -, $2s^2$ - и $2p^2$ -электронные орбитали и свободную квантовую ячейку для электрона на *p*-орбитали. Перераспределение электронов между ними приводит к образованию устойчивого состояния $1s^22s^{1}2p^3$. Такой атом имеет четыре неспаренных электрона, и во внешнем электронном слое отсутствуют как свободные квантовые ячейки, так и неподеленные электронные пары. Электронное строение атома углерода и расположение посередине шкалы электроотрицательностей обусловливают его уникальные свойства, благодаря которым существует огромное многообразие органических соединений.



Рис. 2.45. Схемы sp^2 -гибридизации электронных орбиталей в атоме углерода (*a*), образования σ - и π -связей (*б*) и кристаллическая структура графена (*в*)

В графене смешивание одной *s*- и двух *p*-орбиталей приводит к sp^2 -гибридизации. При этой гибридизации получаются три равноценные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120 град. Гибридные орбитали вытянуты в одну сторону от ядра в большей степени, чем в другую. Поэтому химические связи с участием гибридных орбиталей обладают бо́льшей прочностью, чем связи с участием негибридных («чистых») орбиталей. При перекрывании *sp*-орбиталей, расположенных вдоль одной оси, образуются σ -связи. Механические свойства графена определяются жесткостью этой связи.

В атоме углерода при sp^2 -гибридизации остается одна негибридная p_z -орбиталь, направленная перпендикулярно плоскости, в которой находятся гибридные орбитали. Как и в случае sp^2 -орбиталей p_z -орбитали различных атомов гибридизируются с образованием π -связей, которые ответственны за необычные электронные свойства поверхности графена.

Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках составляет 0,142 нм, а постоянная решетки — 0,246 нм.

Для получения отдельных листов графена предложено несколько методов. Первым опробовано механическое отслаивание (mechanical exfoliation) отдельных листов графена от кристалла графита. Его сущность проста – тонкий слой пиролитического графита помещают между липкими лентами и, разъединяя и вновь соединяя эти ленты, раз за разом отщепляют тонкие слои графита до тех пор. пока не будет получен слой графена на одной из лент. После отслоения графен переносят на стабилизирующую его подложку (это может быть окисленный кремний) для последующего исследования и использования. Таким образом удается получать однослойные и многослойные графеновые листы толшиной от 0,35 нм и более с продольными размерами до десятка микрометров. Данный простой метод позволяет получать качественный графен в лабораторных условиях, однако для промышленного применения требуются более производительные технологии. Для этих целей лучше подходят химические методы и метод термического разложения поверхности карбида кремния.

При химическом получении графена из графита⁵³ исходные кристаллы графита подвергают действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на его краях образуются карбоксильные группы (СООН). Последующая обработка в тионилхлориде

⁵³ Впервые описано в статье *S. Niyogi et al.*, Solution properties of graphite and graphene, J. Am. Chem. Sec. **128**(24), 7720–7721 (2006).

превращает их в хлориды, которые затем подвергают воздействию октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана. В результате на поверхности графита образуются графеновые слои толщиной до 0,54 нм, которые отслаивают для последующего практического использования. Ограничения данного метода состоят в том, что достаточно сложно достичь полного отслоения графена и сохранить его в форме листов, которые не сворачиваются и не слипаются.

Получить химически графеновые листы хорошего качества можно при использовании взрывного испарения молекул-интеркалянтов, а также подбором «правильных» органических растворителей — таких, чтобы энергия поверхностного взаимодействия между растворителем и графеном была такой же, как для системы графен—графен (например, N-метилпирролидон)⁵⁴. В этом случае графен имеет более высокое качество (содержит меньшее число дефектов в решетке) и, как результат, обладает более высокой проводимостью.

К данной группе методов относится также метод получения графена, основанный на превращении оксида графита в оксид графена. Во всех этих методах используется подход, называемый «оксидирование-расслоение-восстановление», в ходе которого базисные плоскости графита покрываются связанными ковалентно функцио-нальными группами кислорода⁵⁵. Из оксида графита приготавливаются водные коллоидные растворы (суспензии) оксида графена. Находясь в водном растворе, этот окисленный графит становится гидрофильным и может легко расслаиваться на отдельные графеновые листы под действием ультразвука. Перемешивание воды и графита в течение длительного времени приводит к образованию водной суспензии окисленного графита. Его восстановление до графена проводят путем смешивания этой суспензии с моногидратом гидразина. В результате такой обработки образуется суспензия, содержащая однослойные листы графена толщиной 0,7-0,8 нм и небольшое количество наночастиц углерода. После фильтрации и просушивания суспензии получается материал похожий на бумагу черного цвета. Как показывает рентгеновский дифракционный анализ, расстояние между слоями графена в такой бумаге составляет 0,386 нм, что превышает соответствующую величину для графита (0.335 нм).

⁵⁴ Впервые описано в статье *Y. Hernandez et al.*, High-yield production of graphene by liquid-phase exfolation of graphite, Nature Nanotech. **3**(9), 563–568 (2008).

⁵⁵ A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering, J. Phys. Chem. **B 110**, 22328–22338 (2006).

Такой графеноподобный материал обладает замечательными механическими и оптическими характеристиками, но уступает по электрической проводимости графену, полученному при помощи скотч-метода, и может использоваться при изготовлении тонкопленочных прозрачных электропроводящих электродов в дисплеях и гибких электропроводящих электродов для различных электронных устройств.

Эпитаксиальный графен получают на подложках из монокристаллического карбида кремния SiC(0001) путем сублимации кремния⁵⁶. В процессе обработки пластин карбида кремния при 1000–1200 °C в среде аргона на их поверхности остается слой углерода толщиной в один-два атома со структурой графена. Таким образом, площадь создаваемых графеновых слоев ограничена лишь размерами исходной подложки из карбида кремния.

Графеновые листы получают и методом химического осаждения из газовой фазы (CH₄: H₂: Ar) на поверхности пленок никеля или карбидов других переходных металлов⁵⁷, имеющих параметры кристаллической решетки близкие к параметрам решетки графена. Эти пленки наносят на подложки из окисленного кремния. Синтез графена осуществляют при температуре 1000 °C, после чего подложки быстро охлаждают (со скоростью порядка 10 град/с) до комнатной температуры с тем, чтобы при дальнейшей обработке легко отделить графен от подложки.

Формирование необходимых конфигураций дорожек и областей из графеновых слоев производится с применением рассмотренных ранее методов нанолитографии.

Технология получения листового и эпитаксиального графена стремительно развивается. Разрабатываются методы его формирования на кремниевых подложках, для чего предложено использовать вспомогательные промежуточные слои металлов. Однако эта технология пока не вышла за пределы лабораторных исследований.

Перспективы использования графена определяются его уникальными свойствами. Он в 10 раз прочнее стали и представляет собой превосходный проводник даже при комнатной температуре. Удельное сопротивление графена при комнатной температуре на

⁵⁶ Эта методика впервые описана в статьях: *E. Rollings et al.*, Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, J. Phys. Chem. Solids **67**, 2172–2177 (2006); *J. Hass et al.*, Highly ordered graphene for two dimensional electronics, Appl. Phys. Lett. **89**(14), 143106 (2006).

⁵⁷ K. S. Kim et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature **457**, 706–710 (2009).

35% выше, чем у меди (1,72 \cdot 10⁻⁸ Ом \cdot м), уступающей по этому параметру лишь серебру (1,59 \cdot 10⁻⁸ Ом \cdot м). Глубокая очистка пока еще не слишком совершенных образцов графена может изменить ситуацию, и графен может оказаться в этом рекордсменом.

Подвижность электронов в графене достигает 10000 см²/(B · c). Это почти на два порядка превышает значение подвижности в кремнии (1 400 см²/(B · c)), хотя и уступает рекордной подвижности в антимониде индия (77 000 см²/(B · c)). Теоретически допустимая подвижность электронов в графене составляет порядка 200 000 см²/(B · c), что на практике связано с получением бездефектных образцов на химически и электрически пассивных подложках.

Графен имеет рекордную теплопроводность, почти в 10 раз превышающую показатели для алюминия и меди. Несмотря на невероятную прочность, он обладает и достаточной гибкостью — может подвергаться 20%-й деформации без последствий для кристаллической решетки.

По своим фундаментальным электронным свойствам графен является двумерным полупроводником с нулевой запрещенной зоной (рис. 2.46). Электронные подзоны, образованные симметричной и антисимметричной комбинацией волновых функций, пересекаются на краю зоны Бриллюэна, что приводит к конусообразному энергетическому спектру вблизи точек **К** и **К'**. В результате электроны в графене, подобно безмассовым релятивистским частицам, подчиняются линейному закону дисперсии, согласно которому энергия электронов определяется выражением $E = \hbar k v_F$, где вместо скорости света (*c*) учтена скорость Ферми: $v_F \approx c/300$. Электроны и дырки в графене взаимосвязаны и проявляют свойства за-



Рис. 2.46. Энергетические электронные зоны в графене (**K**, **K'**, Γ – точки зоны Бриллюэна)

рядово-сопряженной симметрии, что обусловлено симметрией кристаллической решетки.

Значительный практический интерес представляют *графено*вые наноленты (graphene nanoribbons) — полоски графена шириной порядка 10–100 нм. По своим физическим свойствам они отличаются от более широких образцов, в которых определяющим является линейный закон дисперсии (как в условно бесконечно большом листе графене). Наноленты характеризуются нелинейным законом дисперсии. Это приводит к тому, что фундаментальные электронные свойства нанолент могут изменяться от полупроводниковых до металлических в зависимости от расположения атомов углерода на границах ленты, наличия или отсутствия у граничных атомов пассивирующих их свободные связи примесей, от ширины ленты. На рис. 2.47 показаны примеры графеновых нанолент с границами типа «зигзаг» (zig-zag), типа «кресло» (armchair) и с комбинированными границами.

Наноленты с зигзагообразными границами обычно не имеют запрещенной зоны, что обеспечивает им хорошие проводниковые свойства. У нанолент с кресельными границами свойства могут изменяться от проводниковых, типичных для металлов, до полупроводниковых в зависимости от их ширины. Если по ширине ленты укладывается N = 3i - 1 (i - целое число) элементарных ячеек графена, то она обладает металлическими свойствами. При других соотношениях ее свойства определяются появлением запрещенной зоны, типичной для полупроводников. Структурные дефекты на границах лент с металлическими свойствами (оборванные связи, примесные атомы), как правило, приводят к изменению их свойств на полупроводниковые.



Рис. 2.47. Графеновые наноленты с различными типами границ: зигзагообразные (1), кресельные (2), комбинированные (3)

Графеновые наноленты обладают высокой плотностью состояний на уровне Ферми, что обуславливает их парамагнитное поведение, а при определенной укладке приводит к возникновению антиферромагнитных свойств.

Графен является первым и пока самым ярким представителем нового класса наноматериалов — двумерных кристаллов. Его получение и исследование свойств дали толчок к появлению новой научной концепции в физике — релятивистской физики твердого тела, в которой квантовые релятивистские явления (часть из них не реализуема даже в физике высоких энергий) теперь могут быть исследованы в обычных лабораторных условиях. Уникальность электронных свойств графена обусловлена тем, что носители заряда в нем подобны безмассовым релятивистским фермионам и описываются релятивистским уравнением Дирака, а не уравнением Шрёдингера.

В электронике графен проявил себя в качестве реального претендента на роль одного из основных материалов посткремниевой микро- и наноэлектроники. В многочисленных исследованиях показаны возможности его использования для изготовления полевых транзисторов с баллистическим транспортом носителей, химических сенсоров с высочайшей чувствительностью, одноэлектронных транзисторов и других электронных приборов, в которых миниатюризация элементов реально доведена до атомарных размеров.

2.5.4.2. Углеродные нанотрубки

Углеродная нанотрубка (carbon nanotube) – естественная самоорганизованная наноструктура в виде трубки, состоящей из атомов углерода с замкнутыми друг на друге связями. Существуют две основные формы таких наноструктур: одностенные углеродные нанотрубки (single-wall carbon nanotubes) и многостенные углеродные нанотрубки (multiwall carbon nanotubes). Структурно одностенная углеродная нанотрубка представляет собой трубку из листа графена. Такая трубка может обладать как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами — в зависимости от особенностей структуры. В ней к характерным для графена sp²-гибридизованным связям атомов углерода примешиваются sp³-состояния, что связано с цилиндрической формой этой структуры.

Для описания строения одностенных углеродных нанотрубок используют векторное представление расположения атомов углерода в графене, как это показано на рис. 2.48. В бесшовной трубке *хиральный вектор* (chiral vector) C_h должен представлять собой линейную комбинацию единичных векторов a_1 и a_2 : $C_h = na_1 + ma_2$, где *n* и *m* — целые числа. Эти целые числа, указываемые в скобках



Рис. 2.48. Расположение атомов углерода в графене и типичные направления его «сщивки» в одностенные углеродные нанотрубки

(n, m), служат для идентификации специфической структуры трубки. Угол между C_h и a_1 называется *хиральным углом* (*chiral angle*). Хиральный вектор также определяет вектор трансляции, который характеризует периодичность структуры трубки в направлении, параллельном ее оси.

Типичные разновидности структуры углеродных нанотрубок показаны на рис. 2.49. Если n = m и хиральный угол составляет 30°, трубка «сшивается» по кресельной границе графена. Если *n* или *m* равны нулю, а хиральный угол равен 0°, трубка «сшивается» по зигзагообразной границе графена. Все остальные нанотрубки с ненулевым значением $n \neq m$ имеют хиральные углы между 0° и 30°. Считается, что они имеют хиральную структуру. Существует зеркальное изображение их структуры при обмене *n* и *m*.

Соотношение между индексами *n* и *m* и диаметром одностенной нанотрубки задается выражением $d = (a/\pi)(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}$, где a = 0,246 нм – постоянная решетки графена. Средний диаметр обычно синтезируемых одностенных углеродных нанотрубок составляет 1,2–1,4 нм.

Электронные свойства одностенных нанотрубок, как и всех упорядоченных твердых тел, определяются их электронной зонной структурой, которая, в свою очередь, зависит от их атомного строения, т. е. от соотношения чисел n и m (см. рис. 2.49).

Расчеты показывают, что трубки с конфигурацией кресла всегда демонстрируют проводниковые свойства, типичные для металлов. Это также имеет место для зигзагообразных и хираль-



Рис. 2.49. Углеродные нанотрубки с различными хиральными векторами, определяемыми значениями *n* и *m*, и их основные электронные свойства. С любезного разрешения профессора Л. Кавана

ных трубок, у которых n - m = 3i, где i - целое число. В противоположность этому, зигзагообразные и хиральные трубки с $n - m \neq 3i$ демонстрируют полупроводниковое поведение.

Фундаментальная ширина запрещенной зоны в полупроводниковых нанотрубках изменяется от 0,4 эВ до 0,7 эВ в зависимости от небольших вариаций диаметра и угла связи. В общем случае ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру трубки. Типичные полупроводниковые нанотрубки имеют диаметр 1,4 нм и ширину запрещенной зоны 0,50–0,65 эВ.

В радиальном направлении трубки с моноатомной толщиной стенки на подвижные носители заряда лействует квантовое ограничение. Фактически, одностенные нанотрубки ведут себя как одномерные структуры. Электроны могут перемешаться вдоль трубки на значительные расстояния без рассеяния. В баллистическом режиме переноса электронов вдоль одностенной нанотрубки ее теоретически достижимая проводимость определяется произведением проводимости одного баллистического канала $2e^2/h$ на число таких каналов. В металлических нанотрубках их два, так как уровень Ферми пересекает две *p*-орбитали. Проводимость же реальных структур ниже из-за дефектов, приводящих к рассеянию электронов и нарушающих баллистический характер их переноса. Условия баллистического переноса электронов вдоль бездефектной нанотрубки реализуются только в трубках, длина которых меньше средней длины свободного пробега электронов, определяемой их рассеянием на фононах. Установлено так же, что короткие углеродные

нанотрубки с металлической проводимостью ведут себя подобно квантовым точкам.

Многостенные нанотрубки состоят из нескольких концентрически расположенных, вставленных одна в другую одностенных нанотрубок. Как правило, в диаметре они составляют 10–40 нм. Межтрубочная связь внутри многостенной нанотрубки оказывает относительно слабое влияние на ее электронную зонную структуру. Как следствие, полупроводниковые и проводниковые трубки сохраняют свой характер, если они являются частью многостенной нанотрубки. Согласно статистической вероятности большинство многостенных углеродных нанотрубок демонстрирует полностью металлическое поведение, так как для закорачивания всех трубок с полупроводниковым характером проводимости достаточно всего одной проводниковой трубки. Длина фазовой когерентности в многостенных нанотрубках (при 4,2 K) составляет около 250 нм, а средняя длина упругого рассеяния — около 60 нм.

Углеродные нанотрубки, также как и графен, обладают перечнем впечатляющих свойств. Они могут вести себя подобно металлам или полупроводникам, могут проводить электрический ток лучше, чем медь, могут проводить тепло лучше, чем алмаз. По механическим свойствам они составляют конкуренцию многим известным твердым материалам.

Углеродные нанотрубки получают испарением углеродных электродов в дуговом разряде, лазерным испарением, химическим осаждением из газовой фазы. С использованием первых двух методов образуются пучки переплетенных трубок на электроде или на подложке, что затрудняет манипулирование ими. Для последующего исследования и применения их отделяют от подложки и друг от друга ультразвуковой обработкой в дихлорэтане. Образовавшуюся суспензию наносят и высушивают на кремниевой или покрытой SiO₂-подложке. Отбор и размещение нанотрубок на подложке осуществляют в атомном силовом микроскопе.

Химическое осаждение из газовой фазы позволяет контролируемо формировать углеродные нанотрубки в определенных местах на подложке. Для этого газообразное углеводородное соединение пропускают над нагретым катализатором, на котором происходит его разложение на углерод и водород с последующей конденсацией атомов углерода и образованием нанотрубок. Ключевыми параметрами, контролирующими этот процесс, являются тип используемого углеводородного соединения и катализатора, а также температура разложения. Многостенные трубки формируют каталитическим разложением этилена или ацетилена на железе, никеле или кобальте при 500–700 °С. При этих температурах атомы углерода сначала насыщают металл, а затем, осаждаясь на его поверхности, выстраиваются в нанотрубки. Их диаметр определяется размером металлических частиц, участвующих в катализе. Относительно низкие температуры катализа создают проблемы с совершенством структуры нанотрубок. Ввиду этого использование метана и проведение процесса при 900–1000 °С лучше подходит для формирования бездефектных нанотрубок, в особенности одностенных. Среди углеводородов метан наиболее устойчив к разложению, что важно для предотвращения образования аморфного углерода и загрязнения им катализатора.

Ориентированные пучки нанотрубок создают химическим разложением углеводородов на кремниевых подложках с заданной топологией элементов из каталитического материала. Пригодные для этого подходы схематически показаны на рис. 2.50.

В одном из способов на поверхности подложки создаются кремниевые столбики, вершинки которых покрывают катализатором (рис. 2.50, *a*). На них зарождаются и растут как отдельные нанотрубки, так и целые гроздья нанотрубок. Постоянный газовый поток обеспечивает их ориентированный рост и исключает соприкосновение кончика растущей трубки с подложкой. Достигнув ближайшего соседнего столбика, нанотрубка закрепляется на нем за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия. Так формируется сеть из нанотрубок, в которой они как мостики переброшены между кремниевыми столбиками.

Контролируемый рост нанотрубок можно осуществить и на окисленной кремниевой подложке с элементами из каталитического материала (рис. 2.50, δ). Механизм направленного роста в данном случае таков же, как и рассмотренный выше. Мостики из нанотрубок формируются между каталитическими элементами.



Рис. 2.50. Принципы контролируемого формирования углеродных нанотрубок: a - c использованием кремниевых столбиков, покрытых металлом-катализатором; b - c использованием островков из металла-катализатора на SiO₂

Лишние нанотрубки и их пучки удаляются с использованием атомного силового микроскопа.

Типичная длина создаваемых таким образом нанотрубок составляет 1–10 мкм, но есть и примеры выращивания нанотрубок длиной до 200 мкм. Взаимодействие между нанотрубками и элементами, к которым они прикрепились, а также между нанотрубками и подложкой достаточно сильно и сможет выдержать механические воздействия, связанные с проведением последующих литографических процессов.

Легирование материала полупроводниковых нанотрубок, как и в обычных полупроводниках, определяет тип основных носителей заряда в них. Замещая атомы углерода, бор выступает как акцепторная примесь, а азот — как донорная примесь. Присоединение щелочных или галогенных атомов к внешней поверхности трубки также может быть использовано для этих целей, хотя этот процесс с трудом поддается контролю.

Контакты, соединяющие углеродные нанотрубки с остальными элементами интегральной схемы, могут быть созданы многими способами. Один из них заключается в формировании электродов на подложке и последующем расположении на них нанотрубок. Другой предполагает помещение нанотрубки в необходимое место на подложке с помощью сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа с последующим формированием контактов поверх нее с использованием стандартных литографических методов. Наиболее перспективным является контролируемое выращинанотрубок между электродами, изготовленными вание ИЗ металла-катализатора. В этом случае трубка прикрепляется к контакту за счет сильного электростатического или химического взаимодействия. Среди металлов, подходящих для этих целей, — титан, золото, алюминий. Титан обеспечивает наименьшее контактное сопротивление, поскольку между ним и углеродом существует сильное химическое взаимодействие, приводящее к образованию карбида титана в переходной области на их границе. Золото и алюминий не имеют стабильных карбидов и поэтому сопротивление их контактов к нанотрубкам выше.

Комбинируя нанотрубки и снабжая их управляющими полевыми электродами, возможно создавать разнообразные наноэлектронные приборы. Изготовлены прототипы выпрямительных диодов на контакте металлической и полупроводниковой нанотрубок, полевых транзисторов на полупроводниковых нанотрубках, одноэлектронных транзисторов на металлических нанотрубках.

Поскольку атомы углерода в нанотрубке связаны между собой очень сильными связями, их очень трудно сместить относительно

друг друга. Вследствие этого нанотрубки более устойчивы к электромиграции, чем медные и алюминиевые межсоединения в интегральных микросхемах. Плотность тока, пропускаемого по нанотрубке, может достигать 10¹³ А/см². Малый диаметр и высокие плотности тока делают их перспективными для применения в качестве эмиттеров электронов. Механические воздействия обратимо меняют электронные свойства углеродных нанотрубок. Это позволяет использовать их в качестве элементов электромеханических приборов.

2.5.4.3. Фуллерены

Фуллерен (*fullerene*) представляет собой сфероподобную молекулярную замкнутую наноструктуру, образованную атомами углерода в форме футбольного мяча – рис. 2.51.

Свое название фуллерены получили в честь американского архитектора Р. Б. Фуллера, который в 1954 г. запатентовал метод строительства перекрытий больших помещений в виде ажурных куполообразных конструкций путем сочетания пяти- и шестиугольников, а в 1967 г. сконструировал соответствующий купол павильона США на Всемирной выставке в Монреале. Следует отметить, что подобные конструкции рассматривались и ранее – Архимедом (287–212 гг. до н. э.), Леонардо да Винчи (1452–1519), Эйлером (1707–1783).

Впервые фуллерены были обнаружены в 1985 г. коллективом ученых Университета Райса (США) и Сассекского университета (Великобритания)⁵⁸ при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца. За это Р. Ф. Кёрл,



Рис. 2.51. Структура фуллеренов С₆₀ и С₇₀

⁵⁸ H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Heath, C-60 buckminsterfullerene, Nature **318**, 162–163 (1985).

Х. В. Крото и Р. Э. Смайли в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.

Фуллерены представляют собой самостоятельную аллотропную форму углерода в виде изолированных молекул, самоорганивыпуклых замкнутых многогранников. зованных в виле составленных из четного числа трехкоординированных атомов углерода. Валентные электроны в них образуют преимущественно sp²-гибридизированные связи в сочетании с типичными для алмаза *sp*³-гибридизированными связями, которые придают фуллеренам высокую механическую прочность и термостабильность. В противоположность алмазу и графиту фуллерены содержат фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которая в классической кристаллографии вообще считалась невозможной, запрещенной.

Число атомов углерода (*n*) в фуллеренах подчиняется определенной закономерности, а именно n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84 Наиболее устойчивый содержит 60 атомов углерода и обозначается C_{60} . За ним следует фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60} , в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (до 400), образуются в значительно меньших количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Из них наиболее изучены C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} и C_{84} .

Среди фуллеренов наивысшей симметрией, и как следствие, наивысшей стабильностью обладает фуллерен C_{60} . Он образован 20 правильными шестиугольниками и 12 правильными пятиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода. Еще одна структурная особенность этого фуллерена заключается в том, что его молекула имеет внутреннюю полость, диаметр которой равен приблизительно 0,5 нм. Внешний диаметр самой молекулы составляет 0,71 нм. Внутренний диаметр, естественно, меньше внешнего, поскольку атомы углерода и их электронные оболочки тоже имеют определенный размер.

Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки составляет 0,1 нм, радиус молекулы $C_{60} - 0,357$ нм. Длина связи С–С в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм.

Структуры других фуллеренов получаются путем добавления (для высших) либо исключения (для низших) шестиугольников в

фуллерен C_{60} . Низший из теоретически возможных фуллеренов C_{20} представляет собой не что иное, как додекаэдр — один из пяти правильных многогранников, в котором имеется 12 пятиугольных граней, а шестиугольные грани отсутствуют. Молекула такой формы имела бы крайне напряженную структуру, и поэтому ее существование энергетически невыгодно.

С точки зрения стабильности фуллерены могут быть двух типов. Границу между ними позволяет провести так называемое *правило изолированных пентагонов* (*isolated pentagon rule*), которое утверждает, что наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых ни одна пара пентагонов не имеет смежных ребер (другими словами, пентагоны не касаются друг друга, и каждый пентагон окружен пятью гексагонами). Если располагать фуллерены в порядке увеличения числа атомов углерода *n*, то фуллерен C_{60} является первым представителем, удовлетворяющим правилу изолированных пентагонов, а C_{70} – вторым. Среди молекул фуллеренов с *n* > 70 всегда есть изомер, подчиняющийся указанному правилу. Количество таких изомеров быстро возрастает с ростом числа атомов. Найдено 5 изомеров для C_{78} , 24 для C_{84} и 40 для C_{90} . Изомеры, имеющие в своей структуре смежные пентагоны, существенно менее стабильны.

Основными видами производных фуллеренов являются:

- эндоэдральные фуллерены (заполненные фуллерены), образующиеся при внедрении примесных атомов в полость фуллеренов;
- экзоэдральные фуллерены (фуллереновые аддукты), образующиеся при присоединении к фуллеренам примесных атомов и молекул;
- гетерофуллерены (легированные фуллерены), образующиеся при замещении углеродных атомов в структуре фуллерена примесными атомами.

Твердотельные композиционные материалы, образованные из фуллеренов, называют **фуллеритами** (fullerite). Кристаллический фуллерит, образованный фуллеренами C₆₀, имеет гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки равной 1,42 нм. Число ближайших соседей в нем 12, а расстояние между ними 1 нм.

Между молекулами C_{60} в кристалле фуллерита существует слабая связь за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия. Методом ядерного магнитного резонанса показано, что при комнатной температуре молекулы C_{60} вращаются вокруг положения равновесия с частотой 10¹² Гц. При понижении температуры это вращение за-

медляется. При 249 К в фуллерите наблюдается фазовый переход первого рода, при котором гранецентрированная решетка трансформируется в простую кубическую. При этом объем фуллерита увеличивается на 1%. Кристалл фуллерита имеет плотность 1,7 г/см³, что значительно меньше плотности графита (2,3 г/см³) и алмаза (3,5 г/см³).

Фуллерены и их производные получают лазерным и электродуговым испарением и сжиганием графита, а также сжиганием углеводородов. Содержание фуллеренов в продуктах конденсата (в графитовой саже) при оптимальных параметрах процесса может быть доведено до 20% от общей массы израсходованного графита.

Получение фуллеренов — дорогостоящий процесс не только из-за низкого выхода при сжигании углеродсодержащего сырья, но и за счет сложности выделения, очистки и разделения фуллеренов различных масс из образующейся при этом углеродной сажи.

Для выделения фуллеренов из углеродной сажи ее смешивают с толуолом или другой органической жидкостью. способной эффективно разделять фуллерены и другие углеродсодержащие компоненты. Образовавшуюся взвесь фильтруют или отгоняют на центрифуге, а оставшийся раствор выпаривают до выделения темного мелкодисперсного осадка, представляющего собой смесь фуллеренов: мелких кристаллов (фуллериты) из С₆₀ и С₇₀ и кристаллов С₆₀/С₇₀, которые являются твердыми растворами. Кроме них в осадке всегда содержится небольшое количество высших фуллеренов (до 3%). Разделение смеси фуллеренов на индивидуальные молекулярные фракции производят с помощью жидкостной хроматографии на колонках и жидкостной хроматографии высокого давления. Последняя нужна главным образом для анализа чистоты выделенных фуллеренов с точностью до 0.01%. На завершающем этапе производят окончательное удаление из фуллеренов ранее использованных жидкостей путем термообработки при 150-250 °C в условиях динамического вакуума (около 0,1 Торр). Выделенные таким образом фуллерены применяют для создания металлофуллереновых пленок (можно термическим соиспарением в вакууме, так как фуллерены начинают сублимировать без разложения при температурах порядка 400 °C) или для получения объемных фуллеренсодержащих композиций. Присоединение к С₆₀ радикалов, содержащих металлы платиновой группы, позволяет получить ферромагнитные материалы с привлекательными свойствами. Более трети элементов Периодической системы могут быть помещены внутрь молекулы С₆₀, что позволяет изменять ее свойства в широких прелелах.

Фуллерены отличаются высокой температурной стабильностью. Так фуллерен C_{60} в инертной атмосфере сохраняет свою структуру вплоть до температур порядка 1400 °C. Однако в присутствии кислорода он быстро окисляется уже при 200 °C с образованием CO и CO₂. Между тем, энергия присоединения атома кислорода к молекуле C_{60} составляет около 90 ккал/моль, что примерно вдвое превышает соответствующее значение для графита. При комнатной температуре окисление происходит при облучении фотонами с энергией 0,55 эВ. Под действием ультрафиолетового излучения фуллерены полимеризуются, поэтому их необходимо хранить в темноте.

Фуллериты и фуллереновые пленки обладают полупроводниковыми свойствами. Ширина запрещенной зоны составляет 1,2–1,9 эВ. При облучении видимым светом их электрическое сопротивление уменьшается. Пленки из C_{60} , легированные калием, обладают сверхпроводящими свойствами при температуре ниже 19 К.

Разнообразие физико-химических и структурных свойств фуллеренов и соединений на их основе позволяет говорить о химии фуллеренов как о новом перспективном направлении органической химии. На основе фуллеренов синтезировано более трех тысяч новых соединений. Область применения этих материалов постоянно расширяется. Однако в электронике их использование пока не вышло за пределы лабораторного опробования фуллеренсодержащих материалов для фотолитографических процессов.

Преобладающая часть прикладных научных исследований связана с химией фуллеренов. Фуллерены перспективны в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, как исходный материал для получения алмазных пленок, в качестве основы для производства аккумуляторных батарей. Кроме этого, водорастворимые нетоксичные соединения фуллеренов находят применение в биологии, медицине и фармакологии.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Каковы низкоразмерные формы углеродных структур?
- 2. Что такое графен?
- 3. Как получают графен?
- 4. Какими основными свойствами обладает графен?
- 5. От чего зависят электронные свойства графеновых лент?

- 6. Что такое углеродная нанотрубка и какими параметрами структуры она характеризуется?
- 7. Какими электронными свойствами обладают одностенные углеродные нанотрубки?
- 8. Каковы электронные свойства многостенных углеродных нанотрубок?
- 9. Какие методы используют для получения углеродных нанотрубок?
- 10. Что такое фуллерены?
- 11. Какой из фуллеренов обладает наивысшей симметрией и большей стабильностью?
- 12. Какими основными свойствами обладают фуллерены?
- 13. Что такое эндоэдральные и экзоэдральные фуллерены, гетерофуллерены?
- 14. Как получают фуллерены?
- 15. Что такое фуллерит?

ГЛАВА

ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ И ПРИБОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Закономерности переноса носителей заряда в твердотельных структурах определяют принципиальные варианты конструкции различных электронных и оптоэлектронных приборов на их основе. В этом отношении низкоразмерные структуры — не исключение. Принимая во внимание тот факт, что основными элементами любой низкоразмерной структуры являются формирующие ее потенциальные барьеры, целесообразно рассмотреть две основные возможности переноса носителей заряда, а именно - вдоль потенциальных барьеров и перпендикулярно им. Очевидно, что в первом случае доминирующую роль будут играть процессы взаимодействия движущихся носителей заряда между собой, с кристаллической решеткой материала данной структуры и с ее дефектами. Во втором же случае перенос носителей заряда возможен только посредством туннелирования через потенциальные барьеры. Возникающие в обоих случаях специфические явления и основанные на них наноэлектронные приборы рассмотрены в данной главе. Отдельно обсуждаются явления и приборы, использующие для обработки информации спин электрона.

3.1. ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВДОЛЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ

Транспорту носителей заряда в низкоразмерных структурах сопутствует множество интересных явлений, которые являются совершенно новыми по сравнению с поведением носителей заряда в макроскопических системах. В явном виде они проявляются, когда размеры структур становятся меньше длины фазовой когерентности электрона, которая представляет собой расстояние, проходимое электроном между двумя последовательными актами его рассеяния на фононах, примесных атомах или других неоднородностях материала, что приводит к изменению фазы электронной волны. Поскольку в таких структурах фазы невзаимодействующих электронных волн сохраняются на протяжении всего пути их следования, то при встрече волн с различными фазами естественно ожидать появления интерференционных эффектов. При этом проявляется квантово-волновая природа электрона и большинство предположений, на которых основано использование уравнения Больцмана для описания процесса переноса носителей заряда, нарушаются.

«Ниже будут рассмотрены особенности только квантового режима переноса носителей заряда в низкоразмерных структурах вдоль потенциальных барьеров. Отметим, что перейти от квантового режима к классическому можно в рамках полуклассических подходов.

3.1.1. Интерференция электронных волн

Интерференция электронных волн имеет место в структурах с размерами меньше или порядка длины фазовой когерентности электрона, что типично для твердотельных структур с нанометровыми размерами. При этом проводимость структуры определяется эффектами, связанными с интерференцией, и осуществляется в баллистическом или квазибаллистическом режимах переноса носителей заряда. Последний допускает слабое рассеяние носителей, что является типичным для большинства наноструктур, рассматриваемых как системы с незначительным атомным беспорядком. В этом случае их критический размер определяется средней длиной свободного пробега носителей заряда при неупругом рассеянии.

Рассмотрим интерференцию двух волн, представленных волновыми функциями в виде $\psi = A \exp(i\varphi)$. Когда две такие волны взаимодействуют, вероятность появления новой волны определяется величиной

$$W = |\psi_1 + \psi_2|^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (3.1.1)$$

Эта вероятность может изменяться в пределах от квадрата суммы амплитуд двух взаимодействующих волн до квадрата их разности, в зависимости от соотношения фаз φ_1 и φ_2 . В отличие от наноразмерных структур, для макроскопических систем сохранение какой-либо информации о фазах взаимодействующих электронных волн не существенно, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, их размеры больше как длины фазовой когерентности, так и средней длины свободного пробега носителей заряда при неупругом рассеянии. Во-вторых, усреднение по большому количеству взаимодействий между электронными волнами полностью сглаживает эффект интерференции отдельных волн, поскольку все они перекрываются случайным образом. Этого не происходит в наноструктурах, где усреднение сведено к минимуму, что и позволяет наблюдать квантовые интерференционные эффекты.

Замечательной иллюстрацией квантовой интерференции электронных волн в низкоразмерных структурах является магнитeffect)59. ный эффект Ааронова-Бома (Aharonov-Bohm Конструкция интерферометра, использующегося для экспериментального наблюдения этого эффекта, показана на рис. 3.1. Электронные волны, поступающие из волновода к левому (входному) контакту, расщепляются на две группы равных по амплитуде волн. огибают две половинки кольца, встречаются и интерферируют в правой части кольца, покидая затем его через правый (выводной) контакт. Миниатюрный соленоид, несущий магнитный поток Ф, размещается внутри кольца так, что его магнитное поле перпендикулярно плоскости кольца и проходит через отверстие в нем. Желательно использовать волновод достаточно малых размеров, чтобы ограничить возможное количество его электронных мод одной или несколькими.

Если длина каждой ветви кольца меньше средней длины свободного пробега электронов при неупругом рассеянии в материале кольца (т. е. если имеет место баллистический или квазибаллистический перенос носителей заряда), то ток в выходном контакте определяется интерференцией электронных волн. Векторный потенциал **A** магнитного поля, перпендикулярного плоскости коль-



Рис. 3.1. Конструкция интерферометра и интегральная структура для экспериментального наблюдения эффекта Ааронова—Бома. Фото любезно предоставлено Д. Давидовичем

⁵⁹ Y. Aharonov, D. Bohm, Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory, Phys. Rev. **115**(3), 485-491 (1959).

ца, направлен по азимуту. Следовательно, электроны, проходящие по каждой из ветвей кольца, двигаются или параллельно, или антипараллельно векторному потенциалу. Это приводит к появлению разности фаз электронных волн, прибывающих к выходному контакту по различным ветвям кольца. Она определяется как $\Delta \phi = 2\pi (\Phi/\Phi_0)$, где $\Phi_0 = h/e$ — квант магнитного потока; h — постоянная Планка; e — элементарный заряд.

Интерференция электронных волн возникает вследствие периодической зависимости $\cos(\Delta \phi)$ от магнитного поля, что связано с изменением числа квантов магнитного потока, пронизывающих кольцо, Φ/Φ_0 . Интерференция происходит конструктивно (с увеличением амплитуды результирующей электронной волны), когда Φ кратно Φ_0 , и деструктивно (с уменьшением амплитуды результирующей электронной волны), когда отношение Φ/Φ_0 равно полуцелому числу. Это приводит к периодической модуляции проводимости (сопротивления) кольца магнитным полем — магнитному эффекту Ааронова-Бома. Следует обратить внимание на то, что реальные устройства не удовлетворяют требованиям для наблюдения идеального эффекта Ааронова-Бома. Дело в том, что магнитное поле проникает также в ветви кольца интерферометра, а не только в ограниченную ими область. Это ведет к дополнительным изменениям тока в сильных магнитных полях, тогда как в слабых полях поток сосредоточен преимущественно во внутренней области кольца.

Коэффициент прохождения электронных волн с одинаковыми начальными фазами кольцевого интерферометра Ааронова–Бома в зависимости от индукции внешнего магнитного поля *B* описывается выражением $T(B) = \cos^2[e\Phi/(2h)]$, где $\Phi = B S_{eff}$ – магнитный поток; $S_{eff} = \pi d^2/4$ – эффективная площадь; *d* – диаметр интерферометра, когда толщина кольца много меньше его диаметра.

Наиболее ярким экспериментальным проявлением эффекта Ааронова—Бома является изменение сопротивления углеродных нанотрубок, помещенных в магнитное поле (рис. 3.2). Так как нанотрубка представляет собой цилиндрический проводник, то электроны в ней могут распространяться или по часовой стрелке, или против часовой стрелки. Взаимодействие этих двух групп электронов приводит к периодической модуляции продольного электрического сопротивления трубки, поскольку изменяется магнитный поток через нее. В этом случае период модуляции равен $\Phi_0/2 = h/(2e)$. Сопротивление имеет максимумы при значениях напряженности магнитного поля, определяемых потоком магнитного поля и площадью поперечного сечения трубки. Дан-



Рис. 3.2. Схема измерения сопротивления углеродных нанотрубок, помещенных в магнитное поле (a) и наблюдаемое изменение сопротивления (δ)

ный эффект достаточно хорошо выражен и может наблюдаться, даже если электронный перенос в трубке носит диффузионный характер.

Изменение проводимости в результате интерференции электронов может иметь место и в обычных низкоразмерных проводниках, которые являются, как правило, длинными и тонкими. Примеси или другие дефекты внутри такого проводника создают потенциальные барьеры, которые электронные волны должны преодолеть. Схематически это проиллюстрировано на рис. 3.3 для одного атома примеси (или другого типа точечного дефекта), нарушающего когерентное распространение электронов. При низких температурах электронная подсистема в металлах обычно вырождена, и только электроны с энергией Ферми принимают участие в транспортных процессах. Энергию Ферми можно изменить либо электрическим потенциалом, прикладываемым к покрывающему проводник затвору, либо магнитным полем. В результате этого поверхность Ферми, по которой происходит транспорт носителей, слегка смещается. После изменения энергии Ферми носитель, который передвигался по одну сторону от

202

Рис. 3.3. Расщепление траектории движения электронов в твердом теле под действием атома примеси



дефекта (путь *A*) может изменить свою траекторию (путь *B*). Изменение траектории эквивалентно смыканию петли Ааронова–Бома, составленной из путей *A* и *B*, в результате чего возникают колебания электронной проводимости материала на этом участке. Среднее квадратичное отклонение проводимости наноструктур составляет e^2/h независимо от их размера и называется универсальной флуктуацией проводимости (universal conductance fluctuations). Эти флуктуации не зависят от времени, а их конкретная величина определяется особенностями конфигурации рассеивающих центров в образце.

Таким образом, чтобы наблюдать квантовые изменения проводимости, связанные с интерференцией электронных волн, размеры образца должны быть сопоставимы с длиной фазовой когерентности, которая определяется плотностью центров рассеяния в материале образца. Как только образец становится «большим», квантовые колебания проводимости сглаживаются из-за усреднения по значительному количеству интерференционных процессов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. В каких структурах возможна фазовая интерференция электронных волн?
- 2. В чем состоит эффект Ааронова-Бома?
- 3. Чему пропорциональна разница в фазах электронных волн, прибывающих к выходному контакту интерферометра Ааронова–Бома?
- 4. Чему равен квант магнитного потока?
- 5. Что такое универсальная флуктуация проводимости?
- 6. Чему равна универсальная флуктуация проводимости?

3.1.2. Вольтамперные характеристики низкоразмерных структур

В структуре с размерами меньше длины электронной волны электроны фактически распределены по всему ее объему, хотя имеют различную вероятность нахождения в той или иной точке, в результате чего электрические свойства такой структуры пространственно неоднородны. Кроме того, из-за волновой природы электрона на перенос носителей заряда оказывают влияние процессы, проис-

ходящие за пределами структуры, что связано с наличием у нее контактов, которые следует рассматривать как составную часть самой структуры. Транспортные явления в низкоразмерных структурах и соответствующих электронных устройствах непосредственно связаны с интерференцией многократно рассеянных электронных волн. Их нельзя описать обычными моделями транспорта носителей заряда в твердом теле, основанными на уравнении Больцмана. Они требуют обязательного учета эффекта квантовой когерентности и будут рассмотрены далее.

3.1.2.1. Формализм Ландауэра-Бюттикера

Адекватный подход к описанию вольтамперных характеристик низкоразмерных структур был предложен Бюттикером⁶⁰ на основе более ранних работ Ландауэра⁶¹.

В рамках **формализма Ландауэра**–Бюттикера (Landauer-Buttiker formalism) перенос носителей заряда в низкоразмерных структурах описывается в терминах прошедших и отраженных электронных волн. Электрический ток в проводящем канале, расположенном между двумя контактами с электрохимическими потенциалами µ₁ и µ₂ может быть представлен в виде

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) \Big[f \Big(E - \mu_1 \Big) - f \Big(E - \mu_2 \Big) \Big] dE, \qquad (3.1.2)$$

где e – заряд электрона; h – постоянная Планка; T(E) – так называемая прозрачность канала или функция передачи (transmission function); $f(E - \mu_i)$ – функция распределения Ферми–Дирака для электронов в первом и втором контактах соответственно. Интегрирование производится по всему диапазону энергий электронов (E) с учетом разрешенных энергетических состояний в проводящем канале. Выражение (3.1.2) называют формулой Ландауэра.

Проводимость многополюсника определяется числом каналов, которые доступны для носителей заряда, инжектированных к нему из контактов и допускающих прохождение электронных волн с произвольными фазами. Это схематически проиллюстрировано на рис. 3.4 с помощью многоконтактного устройства, представляющего собой низкоразмерную структуру, соединенную с несколькими независимыми источниками электронов.

⁶⁰ *R. Landauer*, Spatial variation of currents and fields due to localized scatters in metallic conductor, IBM J. Res. Dev. 1(6), 223–231 (1957).

⁶¹ *M. Büttiker*, Four-terminal phase-coherent conductance, Phys. Rev. Lett. **57**(14), 1761–1764 (1986).

Рис. 3.4. Многоконтактное устройство, представляющее собой низкоразмерную структуру, соединенную с несколькими независимыми источниками электронов

Каждый источник характеризуется определенным химическим потенциалом μ_i . Ток инжектируемых из *i*-го источника электронов равен

$$i_i = 2ev_i (dn_i / dE) \Delta \mu_i, \qquad (3.1.3)$$

где *е* — заряд электрона; v_i — скорость электронов; dn_i/dE — плотность электронных состояний в проводящем канале *i*-го контакта; $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_0$; μ_0 — самый низкий химический потенциал в одном из подключенных источников электронов; множитель «2» учитывает вырождение электронов по спину.

Для одномерной структуры (квантового шнура)

$$dn_i/dE = 1/(hv_i).$$
 (3.1.4)

Таким образом, инжектируемый источником в *i*-й канал ток равен

$$i_i = (2e/h)\Delta\mu_i. \tag{3.1.5}$$

Не все инжектированные электроны поступают в рассматриваемую структуру. Часть их отражается и возвращается обратно в источник, и это определяет величину коэффициента отражения R_i в каждом из подводящих каналов. Электрический ток в *i*-м канале включает в себя составляющие, вызываемые электрическими токами других каналов, что описывается коэффициентом передачи T_{ij} из *j*-го канала в *i*-й. С учетом этого результирующий ток в *i*-м канале составляет

$$I_{i} = \frac{2e}{h} \left[(1 - R_{i}) \mu_{i} - \sum_{j \neq i} T_{ij} \mu_{j} \right].$$
(3.1.6)

Если теперь предположить, что каждый подводящий канал является многомодовым, т. е. в нем имеется N_i занятых электронами подзон, то более общее выражение для тока в таком канале запишется в виде:

$$I_{i} = \frac{2e}{h} \left[(N_{i} - R_{i})\mu_{i} - \sum_{j \neq i} T_{ij}\mu_{j} \right].$$
(3.1.7)



Здесь $\mu_i = eV_i$, где V_i – напряжение, приложенное к *i*-му контакту. Предполагается, что источники одинаково насыщают электронами все каналы до соответствующей каждому каналу энергии Ферми. Электроны, отраженные и переданные в различных модах *m* и *n*, должны быть учтены путем суммирования по всем этим модам:

$$R_{i} = \sum_{mn}^{N_{i}} R_{i,mn}, \quad T_{ij} = \sum_{mn}^{N_{i}} T_{ij,mn}. \quad (3.1.8)$$

Здесь R_i включает все электроны моды m, отраженные в моду n (аналогично для T_{ii}).

Сохранение полного тока, инжектированного из *i*-го канала и равного сумме токов, покидающих устройство через другие каналы, с учетом правила сложения для коэффициентов отражения и передачи имеет вид:

$$R_i + \sum_{i \neq j} T_{ij} = N_i.$$
 (3.1.9)

Выражение (3.1.7) называется **формулой Ландауэра**—Бюттикера для проводимости устройства с множеством контактов. В некотором смысле его можно рассматривать как закон Ома для низкоразмерных структур. Эта формула полезна при качественном объяснении различных экспериментальных данных. Она неплохо работает при описании «открытых» структур, в которых распространяются невзаимодействующие электронные волны, а взаимодействия приводят только к сдвигу фаз с течением времени. В квантовых точках, где важна энергия носителей заряда, эта формула обычно не работает, исключая специальные случаи.

При отличных от нуля температурах квантование проводимости удается наблюдать до тех пор, пока величина тепловой энергии k_BT не станет сопоставима с энергетическим зазором между ближайшими модами. Чтобы расширить область применения многоканальной формулы на отличные от нуля температуры, нужно учесть зависимость коэффициентов передачи от температуры.

Моделирование переноса носителей заряда в реальных трехмерных системах требует применения более сложных подходов. Один из них основан на использовании функций Грина. Знание функции Грина позволяет вычислить амплитуды передачи и отражения электронных волн, которые составляют S-матрицу (матрицу рассеяния) системы и согласуются с представлениями о распространении электронных волн в рамках модели Ландауэра—Бюттикера. Кроме того, функция Грина устанавливает непосредственную связь с другими моделями переноса носителей заряда, такими как теория линейного отклика на основе формулы Кубо, которая в соответствующих предельных случаях эквивалентна формализму Ландауэра-Бюттикера.

Следует отметить, что использование функций Грина при описании транспорта носителей заряда в наноразмерных структурах является достаточно сложной процедурой, но зато дает возможность выйти за рамки простых моделей. В частности, учет различных взаимодействий (таких как рассеяние на фононах) проводится автоматически, хотя и сопряжен с достаточно громоздкими выкладками. Описание подходов, основанных на функциях Грина можно найти в специальной литературе, приведенной в конце данного учебника.

3.1.2.2. Отрицательное сопротивление изгиба

Многие важные результаты можно получить, рассматривая низкоразмерный проводник с большим числом выводов. Это особенно важно для четырехконтактных структур, используемых для измерения электрического сопротивления материалов четырехзондовым методом (пропускается ток между одной парой контактов, а падение напряжения регистрируется между другой парой).

Предположим, что в четырехконтактной крестообразной структуре, представленной на рис. 3.5, a, ток пропускается от контакта 1 к контакту 4, а падение напряжения измеряется между контактами 2 и 3. Так как для измерения напряжения используются приборы с очень высоким входным сопротивлением, то текущий через контакты 2 и 3 ток можно считать равным нулю. Таким обра-



Рис. 3.5. Структура для измерения электрического сопротивления материала четырехзондовым методом (*a*) и зависимость сопротивления структуры от напряженности перпендикулярного плоскости структуры магнитного поля (*б*)

зом, $I_2 = I_3 = 0$ и $I_1 = -I_4 = I$, а измеряемое сопротивление равно $R_{14,23} = (V_2 - V_3)/I_1 = V/I$. Обобщенное выражение для определения сопротивления по напряжению между двумя контактами k и l, если ток протекает между контактами m и n, получено Бюттикером в виде:

$$R_{mn,kl} = (h/e^2) \left[T_{km} T_{ln} - T_{kn} T_{lm} \right] / D, \qquad (3.1.10)$$

где D — положительная безразмерная величина, определяемая значениями R_i и T_{ij} . Эта величина не зависит от индексов m, n, k и l, что означает ее независимость от конфигурации, в которой пропускается измерительный ток и регистрируется падение напряжения. Выражение (3.1.10) широко используется для объяснения магниторезистивных аномалий в наноразмерных структурах.

Одним из наиболее интересных следствий формулы (3.1.10) является вывод о том, что сопротивление четырехполюсника, измеренное четырехзондовым методом, не обязательно должно быть положительным. Измерение сопротивления между любыми двумя контактами, безусловно, дает положительную величину и затраченная при этом энергия выделяется в виде тепла. Однако при использовании четырех контактов, предположения, основанные на законе Ома, могут оказаться неверными. Такая ситуация возникает, например, в структурах, где линии тока изгибаются, проходя по двум наноразмерным шнурам с баллистическим характером переноса электронов. Когда напряжение вблизи изгиба измеряется на контактах 2 и 3, то оказывается, что потенциал на контакте 3 больше, чем на контакте 2. Это противоречит ожиданиям для классического резистора, но хорошо объясняется на основании уравнения (3.1.10), которое для данного конкретного случая принимает вид

$$R_{14,23} = (h/e^2) \left[T_{21} T_{34} - T_{24} T_{31} \right] / D.$$
(3.1.11)

Очевидно, что коэффициенты T_{24} и T_{31} соответствуют поперечному переносу в структуре между двумя противоположными контактами, а T_{21} и T_{34} – переносу между двумя соседними областями. В образцах с высокой подвижностью электронов средняя длина свободного пробега последних может оказаться намного больше, чем размер проводника. Поэтому, если размеры структуры достаточно малы для осуществления в ней баллистического транспорта носителей заряда, то инжектированным (например, из канала 1) электронам легче достичь противоположной стороны (контакт 3), чем изменить свою траекторию на 90 град и попасть в соседнюю область (контакт 4). Следовательно, $T_{24}T_{31} > T_{21}T_{34}$, и сопротивление отрицательно.

Таким образом, при использовании четырехзондового метода измеренное сопротивление крестообразного четырехполюсника явно зависит от коэффициентов передачи «в» и «из» потенциальных (предназначенных для измерения потенциала) контактов и может быть положительным, отрицательным или даже равным нулю.

При наличии перпендикулярного плоскости движения электронов магнитного поля их траектории изгибаются под действием силы Лоренца, и вероятность попадания электронов в соседнюю область увеличивается. С ростом абсолютной величины напряженности поля сопротивление структуры увеличивается — рис. 3.5, б. В этом случае в рамках формализма Ландауэра—Бюттикера сопротивление $R_{14,23}$ крестообразного четырехполюсника дается выражением

$$R_{14,23} = (h/e^2)(\Gamma_2\Gamma_4)(N\Delta - \Gamma\Gamma_3) / D\Delta^2, \qquad (3.1.12)$$

где Γ_i — полная ширина кривой затухания электронной волны в *i*-м канале под действием магнитного поля ($\Gamma_i \sim \hbar \omega_c$, $\omega_c = eB/m^*$ — циклотронная частота для электрона с эффективной массой m^* , движущегося в магнитном поле с индукцией B); $\Delta = (E - E_F)^2 + \Gamma^2/4$ — резонансный множитель; $N = N_1 = N_2 = N_3 = N_4$ — число проводящих каналов (мод); E — энергия электрона; E_F — энергия Ферми в рассматриваемом четырехполюснике; $\Gamma = \sum_{i=1}^{4} \Gamma_i$;

$$D = \Delta^{-3} \left[(N\Delta)^3 - (N\Delta)^2 \sum_{i < j} \Gamma_i \Gamma_j + (N\Delta) \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 \Gamma \left(\sum_{i=1}^4 \Gamma_i^{-1} \right) \right] + \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 \Gamma^2.$$
(3.1.13)

При
$$\Gamma_1 = 0$$
 выражение для *D* упрощается и принимает вид
 $D = N^3 - (N/\Delta^2)\Gamma\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4 - (N^2/\Delta)(\Gamma_2\Gamma_3 + \Gamma_4\Gamma_2 + \Gamma_4\Gamma_3).$ (3.1.14)

Представленная упрощенная модель позволяет описывать изменение электрического сопротивления крестообразного четырехполюсника в зависимости от свойств материала, из которого он изготовлен, и индукции внешнего магнитного поля, наложенного перпендикулярно его плоскости.

вопросы для самопроверки

- 1. В чем суть формализма Ландауэра-Бюттикера?
- 2. Чему равен ток в *i*-м канале низкоразмерной структуры при одномодовом режиме проводимости и при многомодовом режиме проводимости?
- 3. Что является причиной отрицательного сопротивления проводника, измеренного четырехзондовым методом на крестообразной структуре?

3.1.3. Квантовый эффект Холла

Открытие классического эффекта Холла (Hall effect)⁶² датируется XIX веком. Этот эффект широко используется для исследования электронных свойств материалов. Он возникает, когла полоску проводящего материала помещают в магнитное поле и пропускают через нее электрический ток, как это показано на рис. 3.6. Электроны испытывают воздействие силы Лоренца, которая перпендикулярна как магнитному полю, так и первоначальному направлению движения электронов. Под действием этой силы электроны «прижимаются» к одной из сторон образца (к какой именно – зависит от направления магнитного поля), что приводит к накоплению на ней заряда. Падение напряжения V. измеренное при заданном токе I через образец, характеризует сопротивление материала R = V/I. Напряжение V_H , индуцированное перпендикулярным силовым линиям тока магнитным полем, называют напряжением Холла (Холловское напряжение). Соответствующее сопротивление Холла (Холловское сопротивление) определяется как $R_H = V_H/I$.

Для классического эффекта Холла $R_H = B/(en)$, где B – магнитная индукция; e – заряд электрона; n – концентрация носителей заряда (электронов и/или дырок) в образце. Примечательно, что сопротивление Холла не зависит от формы образца. Оно увеличивается линейно с увеличением напряженности (индукции) магнитного поля, в то время как продольное сопротивление R должно быть независимым от магнитного поля при его малых напряженностях. Благодаря этому классический эффект Холла стал стандартной методикой



Рис. 3.6. Регистрация эффекта Холла

⁶² E. H. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, Am. J. Math. 2, 287-292 (1879).



Рис. 3.7. Сравнительные характеристики классического и квантового эффектов Холла

для определения типа, концентрации и подвижности свободных носителей заряда в металлах и полупроводниках.

Исследования эффекта Холла выполненные при низких температурах в образце, содержащем двумерный электронный газ, где электроны способны двигаться только в двух направлениях, показали, что сопротивление Холла, как функция магнитного поля отклоняется от классического поведения. При достаточно сильных полях на графике зависимости напряжения Холла от магнитного поля (рис. 3.7) появляется ряд плоских ступенек (плато). Это явление назвали квантовым эффектом Холла (quantum Hall effect). Продольное падение напряжение на участках, соответствующих этим плато, становится равным нулю. Впервые данный эффект наблюдали Клауз фон Клитцинг и его сотрудники в 1980 г.⁶³ при исследовании кремниевых полевых транзисторов со структурой

⁶³ K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance, Phys. Rev. Lett. 45(6), 494-497 (1980).





Рис. 3.8. МОП-структура для регистрации квантового эффекта Холла. Фото любезно предоставлено Ф. Алерсом (F. J. Ahlers © PTB)

метал/оксид/полупроводник, показанной на рис. 3.8. Они установили что, сопротивление Холла, на участках, соответствующих плато напряжения Холла равно $R_H = h/(ie^2)$, где h – постоянная Планка, i – некоторое целое число. Этот эффект называется **цело**численным квантовым эффектом Холла (integer quantum Hall effect) и он не зависит от типа материала. Квант сопротивления h/e^2 , определенный с высокой точностью по квантовому эффекту Холла, стал стандартом сопротивления.

Двумя годами позже Даниель Цуи, Хорст Стормер и Артур Госсард⁶⁴ обнаружили, что число *i* может принимать и дробные значения, такие как 1/3, 2/3, 2/5, 3/5 и так далее. В общем случае i = p/q, где *p* и *q* – целые числа, причем *q* – нечетные. Это явление получило название «*дробный квантовый эффект Холла*» (fractional quantum Hall effect).

Сопутствующим квантованию R_H обстоятельством является уменьшение сопротивлениея R практически до нуля. Это – второй признак квантового эффекта Холла, неразрывно связанный с квантованием R_H . Исчезновение продольного сопротивления Rсвидетельствует об отсутствии в системе рассеяния энергии. Таким образом, разумно ожидать существования энергетического зазора между основным состоянием системы и ее первым возбужденным состоянием. Это дает ключ к пониманию квантового эффекта Холла.

Под действием силы Лоренца электроны, движущиеся перпендикулярно магнитному полю, вынуждены изменять траектории своего движения на круговые орбиты, по которым они вращаются с

⁶⁴ D. C. Tsui, H. L. Störmer, A. C. Gossard, Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit, Phys. Rev. Lett. 48(22), 1559–1562 (1982).

угловой частотой $\omega_c = eB/m^*$, называемой циклотронной частотой ($m^* - эффективная масса электрона)$. Это приводит к тому, что разрешенные для таких электронов энергетические состояния становятся квантованными. Такие квантованные уровни энергии известны как **уровни Ландау** (Landau levels). Их энергии определяются выражением $E_i = (i - 1/2)\hbar\omega_c$ с i = 1, 2, 3, где $\hbar = h/2\pi$ — редуцированная постоянная Планка. В идеальном двумерном электронном газе плотность состояний этих уровней имеет вид суммы δ-функций, как показано на рис. 3.9, *а*. Расстояние между соседними уровнями определяется циклотронной энергией $\hbar\omega_c$. С ростом температуры эти уровни расширяются. Для наблюдений хорошо различимых уровней Ландау необходимо выполнение условия $k_BT < \hbar\omega_c$.

В соответствии с законами квантовой механики электроны могут находиться только на уровнях Ландау, но не в промежутках между ними. Существование зазоров между этими уровнями является критичным для возникновения квантового эффекта Холла. В этом отношении двумерный электронный газ существенно отличается от электронов, свободно движущихся в трех измерениях. Движение в третьем направлении (вдоль магнитного поля) приводит к тому, что энергия электрона становится равной сумме энергии одного из уровней Ландау и кинетической энергии его движения в этом направлении. Так как кинетическая энергия является непрерывной функцией скорости электрона, то плотность электронных состояний в зазорах между уровнями Ландау становится отличной от нуля. Поэтому в трехмерных структурах не наблюдается никаких энергетических зазоров, и предпосылки для квантового эффекта Холла отсутствуют.

Плотность электронных состояний в двумерном электронном газе зависит от индукции *В* внешнего магнитного поля:

$$N(E) = \frac{eB\sqrt{2m^*}}{(2\pi\hbar)^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{|E - E_c - \hbar\omega_c (i - 1/2)|}}, \quad i = 1, 2, 3, ..., \quad (3.1.15)$$

где E_c — энергия, соответствующая дну зоны проводимости материала, в котором создан двумерный электронный газ.

Удивительно, но для экспериментального наблюдения квантового эффекта Холла необходимо наличие в образце структурных несовершенств или примесей. Они приводят к расширению уровней Ландау и образованию из них разрешенных энергетических зон, как показано схематически на рис. 3.9, *б*. Около каждого



214

Рис. 3.9. Уровни Ландау в идеальной структуре, содержащей двумерный электронный газ (*a*), и расширение разрешенных энергетических состояний около уровней Ландау в разупорядоченной структуре (*б*)

уровня формируется зона так называемых *расширенных состоя*ний (extended states), которые по своей природе являются делокализованными состояниями. Когда расширенные состояния заполняются электронами, некоторые из электронов захватываются ловушками, что означает их локализацию. Образующиеся таким образом локализованные состояния (localized states) расположены в энергетических промежутках между расширенными состояниями. В магнитном поле локализованные состояния могут существовать только в том случае, если их энергии находятся в промежутках между уровнями Ландау, т. е. вне зон расширенных состояний (закрашенные области на рис. 3.9, б). Таким образом, структурные дефекты преобразуют дискретные уровни Ландау в зоны расширенных состояний, разделенные зонами локализованных состояний. Электроны в локализованных состояниях не участвуют в переносе заряда через структуру; это могут делать только электроны в расширенных состояниях. Границу между локализованными и расширенными состояниями называют границей подвижности (mobility edge). Расширенные состояния окружают дефекты и простираются вдоль поверхностной границы образца, формируя так называемые граничные состояния (edge states), которые фактически представляют собой одномерные каналы для электрического тока. Реальные образцы могут иметь достаточно сложную топологию границ проводящих каналов, воспроизводящую рельеф потенциальной энергии, обусловленный структурными дефектами, примесями и границами образца.

При температурах вблизи абсолютного нуля электроны занимают уровни с энергиями вплоть до энергии Ферми E_F . Так как величина E_F зависит от магнитного поля, то она может оказаться в зоне либо расширенных, либо локализованных состояний. В последнем случае число электронов, участвующих в переносе заряда, определяется только числом полностью занятых расширенных состояний с более низкой энергией. При этом перенос носителей происходит без рассеяния энергии, в результате чего сопротивление Холла остается неизменным, а продольное сопротивление равно нулю.

Как было показано, квантование сопротивления Холла определяется числом занятых уровней Ландау, которое называется фактором заполнения (filling factor). При упрощенном рассмотрении величина $R_H = h/(ie^2) = (h/e)/(ie)$ является отношением кванта магнитного потока ($\Phi_0 = h/e$) к произведению элементарного заряда (e) на фактор заполнения (i). Отметим, что кванты магнитного потока можно рассматривать при этом как элементарные частицы, посредством которых магнитное поле взаимодействует с системой электронов. Поэтому появление в формуле для R_H целого числа і выглядит естественным и объясняет целочисленный квантовый эффект Холла переносом носителей заряда через целое число полностью занятых уровней Ландау, разделенных заполненными локализованными состояниями промежутками. В терминах граничных состояний квантование сопротивления Холла означает, что в перенос носителей вовлечены і одномерных каналов, причем вклад каждого канала в проводимость имеет величину e^2/h .

Для объяснения дробного квантового эффекта Холла необходимо предположить частичное заполнение уровней Ландау. Кроме того, энергетические зоны при этом должны иметь другую, не имеющую отношения к уровням Ландау природу. Дробный квантовый эффект Холла связан с взаимодействием между электронами, поэтому он называется многочастичным эффектом, или эффектом электронных корреляций, поскольку электроны, будучи одноименно заряженными частицами, не располагаются близко друг к другу. Вследствие взаимного отталкивания электроны, чтобы располагаться как можно дальше друг от друга, занимают не все, а лишь часть уровней Ландау в образце. Фактор заполнения 1/3, например, означает, что занята только треть уровней Ландау с одинаковой энергией. Если, однако, к одному из заполненных уровней
добавляется еще один электрон, то его энергия из-за кулоновского отталкивания будет заметно больше, потому что он будет ближе к своим соседям, чем все другие электроны. Так возникает энергетический зазор между частично занятым состоянием и состоянием с более высокой энергией. Из-за структурных дефектов в зазоре формируются локализованные состояния. Если энергия Ферми доходит до этого промежутка, сопротивление образца падает до нуля, как и в случае целочисленного эффекта Холла.

Идея о частичном заполнении уровней Ландау привела физика-теоретика Лафлина к заключению, что электроны в двумерном электронном газе, помещенном в сильное магнитное поле, конденсируются в новое коллективное состояние — квантовую жидкость⁶⁵ (подобно тому, как формируются коллективные состояния в сверхтекучем гелии). Квант магнитного потока и электрон образуют квазичастицу, которая несет дробный заряд. Такие квазичастицы не подчиняются ни статистике Ферми—Дирака, ни статистике Бозе—Эйнштейна, а описываются специальной (так называемой дробной) статистикой. Более детальное изложение этих вопросов можно найти в специальной литературе, приведенной в конце данной книги.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое эффект Холла?
- 2. Что такое холловское напряжение?
- 3. В каких структурах наблюдается квантовый эффект Холла?
- 4. Каковы внешние признаки проявления квантового эффекта Холла?
- 5. Как квантуется холловское сопротивление?
- 6. Что такое уровни Ландау?
- 7. Что является причиной возникновения расширенных состояний?
- 8. Какие электроны участвуют в переносе заряда?
- 9. Чем определяется дробный квантовый эффект Холла?

3.1.4. Электронные приборы на основе интерференционных эффектов и баллистического транспорта носителей заряда

Действие описанных ниже в данном подразделе электронных приборов основано на интерференции электронных волн и баллистическом транспорте носителей заряда. Мерой протяженности

⁶⁵ *R. B. Laughlin*, Anomalous quantum Hall effect: an incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations, Phys. Rev. Lett. **50**(18), 1395–1398 (1983).

активной области для них является длина фазовой когерентности. При этом в приборных структурах с размерами активных областей меньше длины фазовой когерентности электронных волн могут иметь место и эффекты, связанные с размерным квантованием. Однако в этом случае они являются эффектами второго порядка.

3.1.4.1. Квантовые интерференционные транзисторы

В некоторых полупроводниках электроны способны сохранять фазовую когерентность на расстоянии в несколько микрометров. Перенос электронов через области с размерами меньше длины фазовой когерентности контролируется их взаимной интерференцией. В квантовом интерференционном транзисторе (quantum interference transistor) интерференция электронов управляется с помощью какого-либо внешнего механизма (например, посредством управляющего электрода — затвора). Предложено два основных типа конструкции таких транзисторов. Один из них является развитием идеи электронного согласующего волновода, в другом же используется принцип кольцевого интерферометра.

Результаты анализа возможностей создания квантовых интерференционных транзисторов и их конструкций были изложены в 1989 г. в работах коллективов Солса⁶⁶ и Фрона⁶⁷. И те, и другие рассматривали трехвыводные приборы, построенные по принципу электронного согласующего волновода, в котором эффективная длина волновода может изменяться с помощью внешнего затвора. Соответствующая конструкция показана на рис. 3.10, а. Ток может течь от истока к стоку либо непосредственно (по коротким траекториям), либо более длинным путем через волновод. Разность хода между двумя путями прохождения тока может регулироваться с помощью затвора. Электронные волны, если только они не испытывают никаких изменяющих их фазу воздействий, достигая стока по двум разным путям, будут конструктивно интерферировать (складываться) всякий раз, когда разность хода равна целому числу длины волны Ферми, которая в двумерном электронном газе составляет около 50 нм. Конструктивная интерференция локализует электроны на выходе согласующего волновода, и поэтому проводимость между истоком и стоком увеличивается.

⁶⁶ F. Sols, M. Macucci, U. Ravaioli, K. Hess, On the possibility of transistor action based on quantum interference phenomena, Appl. Phys. Lett. 54(4), 350–352 (1989).

⁶⁷ H. R. Frohne, M. J. McLennan, S. Datta, An efficient method for the analysis of electron waveguides, J. Appl. Phys. **66**(6), 2699–2705 (1989).



Рис. 3.10. Конструкция квантового интерференционного транзистора (*a*) и результаты численного моделирования его проводимости от истока к стоку для одной (б) и множества заполненных подзон (*в*)

Если в активной области прибора электронами заполнена только одна энергетическая подзона, то в нем могут распространяться только электронные волны с одной длиной волны, что соответствует одномодовому режиму работы прибора. Это обеспечивает возможность управления током за счет интерференции электронных волн, пришедших в сток по траекториям различной протяженности. Проводимость между истоком и стоком можно переключать между состояниями «включено» и «выключено» путем изменения разности хода L всего лишь на несколько электронных длин волн, как показано на рис. 3.10, δ .

Если в активной области прибора заполнено более одной энергетической подзоны, то в нем могут распространяться электронные волны с различными длинами, т. е. реализуется многомодовый режим работы. Каждая мода имеет свою собственную длину волны, и поэтому отсутствуют четко выраженные условия, при которых могут быть достигнуты или конструктивная (усиливающая), или деструктивная (ослабляющая) интерференция электронных волн в стоке. В результате модуляция проводимости составляет менее 100% (см. рис. 3.10, *в*) и быстро уменьшается с ростом числа мод. Ясно, что эффективно работать может только одномодовый прибор.

Кольцевой интерференционный транзистор был предложен и запатентован Фоулером⁶⁸. Он имеет кольцевую конструкцию, в которой одну сторону кольца пересекает узкий затвор шириной ΔL (рис. 3.11). Затвор может быть использован для изменения электронной плотности, в результате чего изменяется энергия Ферми и, следовательно, длина волны Ферми для электронов под затвором ($\lambda_F > \lambda'_F$). Это приводит к возникновению разности хода между электронными волнами, распространяющимися через различные половинки кольца, т. е. через разные ветви.

Электроны из разных ветвей покидают кольцо в одной и той же точке и, если разность фаз кратна 2π , конструктивно интерферируют, в результате чего проводимость кольца оказывается максимальной. Следовательно, проводимость может осциллировать с периодом, определяемым из условия $(k_F - k'_F)\Delta L = 2\pi n$, где $k'_F = 2\pi/\lambda'_F$ – волновой вектор Ферми в области под затвором длиной ΔL ; k_F – волновой вектор Ферми вне затвора (n – целое число). Как и в случае с согласующим волноводом, модуляция может в принципе достигать 100% для одномодовых колец.

Форд с соавторами⁶⁹ использовали близкий подход, но в их конструкции плечи кольца имеют различную длину и затвором управляется вся структура целиком. Условие интерференции при-



Рис. 3.11. Кольцевая конструкция квантового интерференционного транзистора

⁶⁸ A. B. Fowler, Semiconductor interferometer, US Patent 4 550 330 (1984).

⁶⁹ C. J. B. Ford et al., Electrically defined heterojunction rings and the Aharonov-Bohm effect, Appl. Phys. Lett. **54**(1), 21–23 (1989).

нимает вид $k_F \Delta L = 2\pi n$ (k_F задается путем изменения величины напряжения затвора).

Интерес к квантовому интерференционному транзистору обусловлен тем, что этот прибор может обладать быстродействие и и иметь большой коэффициент усиления. Быстродействие связано главным образом с его малыми размерами (скорость движения электронов в GaAs составляет около 10^5 м/с, и поэтому время переноса носителей зарядов (время пролета) через активную область протяженностью 100 нм составляет всего 10^{-12} с). Конечно, как и в обычных полевых транзисторах, максимальная рабочая частота будет ограничена паразитными параметрами, такими как время зарядки *RC* цепочки затвора. На практике быстродействие квантового интерференционного транзистора почти такое же, как у короткоканальных полевых транзисторов, а преимущество связано с потенциально высокой крутизной характеристики прямой передачи.

Оригинальная конструкция интерференционного транзистора предложена Кардамоном с соавторами⁷⁰. Она схематически показана на рис. 3.12. Здесь в качестве кольцевого интерферометра используется молекула бензола, которая присоединяется к управляющим металлическим электродам с помощью промежуточных проводящих молекулярных блоков. В качестве последних могут выступать линейные и циклические молекулы полимеров, а также квантовые шнуры из неорганических материалов. Электронные волны, выходящие из электрода 1, интерферируют у входа к молекулярному блоку, соединяющему молекулу бензола с электродом 3. Интерференцией электронов (конструктивной или деструктивной) управляет электрод 2 посредством зарядового или туннельного эффектов.

Предложенный принцип построения интерференционных транзисторов допускает использование в качестве рабочей не только молекулы бензола, но и молекул моноциклических ароматических



Рис. 3.12. Квантовый интерференционный транзистор на молекуле бензола: 1, 2 и 3 – молекулярные блоки, связывающие молекулу бензола с соответствующими управляющими электродами

⁷⁰ D. M. Cardamone, C. A. Stafford, S. Mazumdar, Controlling quantum transport through a single molecule, NanoLett. 6(11), 2422–2426 (2006).

углеводородов, а также молекул с кольцеобразной конфигурацией, например металлсодержащих фталоцианинов. Идея создания молекулярных интерференционных транзисторов хотя и получила достаточное теоретическое обоснование, пока практически не освоена.

В целом, наряду с очевидными достоинствами квантовых интерференционных транзисторов (малые размеры, низкая потребляемая мошность) есть факторы, ограничивающие их практическое применение. Это, в первую очередь, низкие рабочие температуры, что диктуется необходимостью отсутствия рассеяния носителей заряда в рабочей области прибора. Даже если использовать чистые материалы, все равно при нанометровых размерах рабочих областей приемлемые по длине фазовой когерентности условия удается реализовать лишь при температурах жидкого азота (77 К) и ниже. Другим существенным ограничением является требование одномодовости проводящего канала. Это приводит к тому, что рабочие токи в интерференционных транзисторах должны быть очень маленькими. Как следствие, такие приборы нуждаются в дополнительных усилителях и имеют очень низкую помехоустойчивость. Названные ограничения пока сдерживают применение интерференционных транзисторов в современных интегральных схемах.

3.1.4.2. Приборы на баллистических отраженных электронах

В гетероструктурах GaAs/AlGaAs с модуляционным легированием средняя длина свободного пробега электронов в двумерном электронном газе при низких температурах может превышать 10 мкм. Это позволяет даже уже по существующей микроэлектронной технологии создавать приборы, в которых электроны распространяются между стоком и истоком баллистически, испытывая только столкновения с границами раздела. Соответствующий электрический ток может отражаться, следуя траекториям отдельных электронов, таким же путем, как и световые лучи, т. е. по законам геометрической оптики. Аналогия с геометрической оптикой была использована для того, чтобы сконструировать на основе полевого эффекта линзы и призмы, которые могут изменять траектории баллистических электронов. Изменяя коэффициент отражения от границ раздела с помощью внешнего смещения, можно контролировать проходящий между парой контактов ток, что позволяет конструировать полевые транзисторы на отраженных электронах. Линзы и призмы могут быть изготовлены из металлических затворов, которые изменяют плотность двумерного электронного газа, обеспечивая тем самым отражение электронов на границе раздела между управляемой под затвором и неуправляемой областями.

Из-за изгиба края зоны проводимости концентрация электронов на этой границе изменяется практически ступенчато (рис. 3.13). Сила, возникающая вследствие искривления зоны, действует перпендикулярно границе раздела, и поэтому импульс электрона в параллельном границе раздела направлении сохраняется, т. е. $p_1 \sin\theta_1 = p_2 \sin\theta_2$, где $p_1 u p_2 - импульсы$ электрона до и после границы раздела, а θ_1 и θ_2 — углы падения и преломления электронных волн на этой границе. Поскольку импульс Ферми электрона в двумерном электронном газе равен hk_F , и так как $k_F = (2\pi n)^{1/2}$, где n — концентрация электронов, то

$$\sin \theta_1 / \sin \theta_2 = (n_2 / n_1)^{1/2}.$$
 (3.1.16)

Это выражение аналогично закону преломления оптических лучей.

Идея использования эффекта преломления траектории движения электронов в двумерном электронном газе для переключения тока между контактами к нему впервые была предложена и продемонстрирована Спектором с соавторами⁷¹. Структура, которую они использовали, формировалась поверхностными затворами, как схематически показано на рис. 3.14. Хотя геометрическая форма затворов достаточно сложная, можно выделить три основных эле-



Рис. 3.13. Изгиб края зоны проводимости на границе раздела между управляемой (под затвором) и неуправляемой областями двумерного электронного газа (*a*); изменение траектории движения электронов при прохождении этой границы (*б*)

⁷¹ J. Spector et al., Electron focusing in two-dimensional systems by means of an electrostatic lens, Appl. Phys. Lett. **56**(13), 1290–1292 (1990).



мента этой структуры: точечный электронный эмиттер, три коллектора, обозначенных на рис. 3.14 буквами А, В и С и преломляющая призма. Эмиттер и коллекторные затворы поддерживаются при фиксированном и относительно высоком обратном смещении, что обеспечивает их действие как узких апертур, в то время как напряжение на затворе призмы варьируется с целью изменения электронной плотности под ней.

От эмиттера к коллектору электроны движутся баллистически. Их траектории движения можно изменить управляющей призмой, находящейся между контактами. Электроны отклоняются от первоначального направления, если их концентрация над затвором меньше или больше, чем под затвором. Путем воздействия ускоряющего напряжения на управляющей призме (от большого обратного смещения до среднего прямого смещения) можно ускорить распространение электронного луча через коллекторы A, B и C. Для каждого коллектора в рабочем режиме получены четко выраженные пики токов при напряжениях затвора, совпадающих с рассчитанными методом построения лучей.

Полевой транзистор на преломленных траекториях электронов может работать (переключать потоки электронов) находясь между многоканальными выходами и даже многоканальными входами, так как встречные пучки баллистических электронов взаимодействуют очень слабо. Эти приборы могут быть скомпонованы так, чтобы выполнять довольно сложные операции (например, переключение элементов при параллельной обработке сигналов). Ограничением для них по-прежнему остается требование низких рабочих температур.



Рис. 3.15. Выпрямитель на баллистических отраженных электронах

Возможность управления направлением движения носителей заряда в канале с баллистическим характером проводимости путем введения в этот канал специально созданного рассеивающего центра легла в основу оригинальной конструкции баллистического выпрямителя (ballistic rectifier) электрических сигналов, предложенной и экспериментально исследованной Сонгом с соавторами⁷² (рис. 3.15).

Рассеивающий островок треугольной формы помещен в месте пересечения сравнительно широкого баллистического канала U–L и относительно узкого баллистического канала S–D. Поток электронов из S в D отклоняется рассеивающим островком в сторону контакта L, образуя отрицательное напряжение $V_{\rm UL}$. При смене направления движения электронов в канале S–D поступающие из D электроны опять же отклоняются к L контакту. Так реализуется эффект выпрямления сигнала, поступающего на S–D-контакты данного устройства.

Предложенная конструкция выпрямителя была экспериментально опробована авторами с использованием в качестве баллистических каналов областей двумерного электронного газа, сформированного в модуляционно-легированной структуре GaAs/AlGaAs. Геометрическая ширина S—D-канала составляла 400 нм, а U—L-канала — 3,2 мкм. Эффект выпрямления зафиксирован при входных напряжениях вплоть до 1 мВ для частот до 2 ГГц при температуре жидкого гелия. Теоретические оценки показывают возможность работы такого выпрямителя (детектора сигналов) в терагерцовом диапазоне. Его очевидным недостатком является низкая рабочая температура (не выше температуры кипения жидкого азота), что связано с необходимостью обеспечения баллистического характера движения электронов в проводящих каналах и подавления тепловых флуктуаций.

Введение в структуру выпрямителя дополнительных электродов, электростатически изменяющих траекторию движения электронов в баллистическом канале, позволяет создавать приборы с

⁷² A. M. Song, A. Lorke, A. Kriele, J. P. Kotthaus, Nonlinear electron transport in an asymmetric microjunction: a ballistic rectifier, Phys. Rev. Lett. 80(17) 27 (1998).

Рис. 3.16. Транзистор на отраженных баллистических электронах



транзисторным эффектом. Конструкции транзистора (ballistic deflection transistor) и логических элементов на отраженных баллистических электронах предложены и запатентованы Дидаком с соавторами⁷³. Принципиальная схема такого транзистора показана на рис. 3.16. По оценкам разработчиков предельные рабочие частоты данных устройств должны лежать в терагерцовом диапазоне. Ограничивающим фактором их эффективности остаются низкие (не выше азотной) рабочие температуры.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Какие принципы положены в основу конструкций квантовых интерференционных транзисторов?
- 2. Что необходимо для реализации одномодового режима работы интерференционного транзистора?
- 3. Какой сдвиг фаз электронных волн в стоке обеспечивает конструктивную интерференцию и деструктивную интерференцию?
- 4. Какие принципы положены в основу конструкций электронных приборов на отраженных или преломленных электронных волнах?
- 5. Как осуществляется управления направлением движения носителей заряда в канале с баллистическим характером проводимости?
- 6. Каковы основные характеристики электронных приборов на основе интерференционных эффектов и баллистического транспорта носителей заряда?

⁷³ Q. Diduck, M. Margala, M. J. Feldman, A Terahertz transistor based on geometrical deflection of ballistic current, Microwave Symposium Digest (IEEE MTT-S International, 2006), pp. 345–347; Q. Diduck, M.Margala, Ballistic deflection transistor and logic circuits based on same, US Patent 7 576 353 B2 (Published August 18, 2009).

3.2. ТУННЕЛИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ

Туннелирование электрона через потенциальный барьер — типичный пример проявления его волновых свойств. В низкоразмерных структурах это явление приобретает специфические особенности, связанные с дискретностью переносимого электроном заряда и с квантованием энергетических состояний в таких структурах из-за квантового ограничения. Наиболее характерно такие особенности проявляются в одноэлектронном туннелировании и в резонансном туннелировании, которые и будут рассмотрены в этом разделе.

3.2.1. Одноэлектронное туннелирование

Наличие у электрона неделимого отрицательного заряда наряду с его волновыми свойствами определяют анализируемую ниже специфику его туннелирования в твердотельных наноструктурах.

3.2.1.1. Туннелирование электронов в условиях кулоновской блокады

Известно, что электрический ток в твердотельном проводнике обусловлен движением электронов относительно неподвижных ионов решетки. Хотя каждый электрон несет на себе дискретный элементарный заряд, общий перенесенный через проводник заряд (представляющий собой соответствующее квантовомеханическое среднее) изменяется не скачкообразно, как можно было бы ожидать, а непрерывно, поскольку, согласно квантовой механике, вероятности нахождения электрона в разных областях проводника меняются непрерывно во времени. При этом для каждого электрона сумма вероятностей его нахождения в разных областях проводника всегда остается равной единице.

Так, например, если в начальный момент времени t = 0 электрон находится в квантовой точке A, то сначала вероятность P_A обнаружить его в этой точке равна, единице, а вероятность P_B обнаружить его в точке B, куда он движется, равна нулю. Это означает, что заряд точки A равен -e, а заряд точки B равен нулю. С течением времени величина P_A монотонно уменьшается до нуля, а P_B увеличивается до единицы, но при этом $P_A(t) + P_B(t) = 1$. Поэтому в произвольный момент времени t заряды точке A и B будут равны $-eP_A(t)$ и $-eP_B(t)$ соответственно, т. е. их абсолютные величины могут быть меньше элементарного заряда электрона.

В структуре, состоящей из двух областей проводника, разделенных потенциальным барьером из тонкого слоя диэлектрика,

электрический заряд переносится комбинированным образом: непрерывно в проводнике и дискретно через диэлектрик. Эти процессы схематически показаны на рис. 3.17.

Первоначально граница раздела между проводником и диэлектриком электрически нейтральна. При подаче на внешние контакты структуры электрического потенциала начинается непрерывное изменение заряда в проводнике. Оно сопровождается накоплением заряда на границе с диэлектриком. Накопление заряда продолжается до тех пор, пока его величина не окажется достаточной для отрыва от границы и туннелирования через диэлектрик одного электрона. После акта туннелирования система возвращается в первоначальное состояние. При сохранении внешнего приложенного напряжения этот процесс повторяется неоднократно.

Электрон приобретает возможность туннелировать через диэлектрик, когда накопленный заряд становится больше +e/2 (туннелирование в «прямом» направлении) или меньше -e/2 (туннелирование в «обратном» направлении), поскольку только при этом условии электростатическая энергия системы уменьшается. При промежуточных значениях накопленного заряда туннелирование невозможно из-за кулоновского взаимодействия электрона с другими подвижными и неподвижными зарядами в проводнике. Данное явление называют кулоновской блокадой (Coulomb blockade).

Одноэлектронное туннелирование в условиях кулоновской блокады было теоретически описано советскими учеными⁷⁴. На основе их работ в 90-х годах XX века сформировалось новое направление в наноэлектронике — одноэлектроника (single-electronics). В зависимости от количества соединенных вместе туннельных структур и их конструктивных особенностей одноэлектронное туннелирование имеет те или иные специфические черты.

Структура с одним туннельным барьером может быть представлена эквивалентной схемой, изображенной на рис. 3.18, a. Ее основными элементами являются емкость образованного диэлектриком конденсатора C_i и туннельное сопротивление R_i , которое характеризует туннельный переход в отсутствие зарядовых эффектов. Емкость C_e для подводящих электродов и источника напряжения является эквивалентной и учитывает изменение их заряда при

⁷⁴ И. О. Кулик, Р. И. Шехтер, Кинетические явления и эффекты дискретности заряда в гранулированных средах, ЖЭТФ 68(2), 623–640 (1975); К. К. Likharev, A. B. Zorin, Theory of Bloch-wave oscillations in small Josephson junctions, J. Low Temp. Phys. 59(3/4), 347–382 (1985); D. V. Averin, K. K. Likharev, Coulomb blockade of tunneling and coherent oscillations in small tunnel junctions, J. Low. Temp. Phys. 62(2), 345–372 (1986).



Рис. 3.17. Одноэлектронный туннельный перенос заряда через диэлектрик и его механическая аналогия

протекании электрического тока. Изменение электростатической энергии при туннелировании одного электрона равно разности запасенной в конденсаторе энергии и работы, выполненной источником питания:

$$\Delta E = e^2 / (2C) - eV, \qquad (3.2.1)$$

где $C = C_t + C_e$. Туннелирование энергетически выгодно только в том случае, когда $\Delta E \le 0$, что (с учетом возможности туннелирова-

ния как при прямом, так и при обратном смещении) приводит к выражению для порогового напряжения $|V_t| = e/(2C)$. Величину $e^2/(2C)$ называют кулоновским зазором (Coulomb gap).



Рис. 3.18. Эквивалентная электрическая схема (*a*) и вольтамперная характеристика (б) однобарьерной одноэлектронной структуры

Вольтамперная характеристика однобарьерной структуры показана на рис. 3.18, б. Электрический ток в такой структуре появляется только при ее смещении напряжением выше порогового. На «открытом» участке вольтамперной характеристики ток определяется величиной туннельного сопротивления R_t . Связанные с одноэлектронным туннелированием осцилляции напряжения изменяют его величину на $\pm e/(2C)$ и происходят с частотой f = I/e, где I – протекающий через структуру электрический ток.

Экспериментальное наблюдение рассмотренных закономерностей возможно только при условии, что энергия тепловых флуктуаций мала по сравнению с энергией перезарядки конденсатора одним электроном. Это требует выполнения условия $e^2/(2C) > k_B T$, согласно которому при температуре 4 К величина емкости туннельного барьера должна быть менее 10^{-16} Ф, а это возможно только в наноразмерных структурах. Из их числа наиболее подходящими для этого являются квантовые точки. Кроме того, надо иметь в виду, что для проявления эффектов, связанных с одноэлектронным туннелированием в условиях кулоновской блокады, необходимо выполнение условия $R_t > h/e^2$. Это требуется для снижения влияния квантовых флуктуаций числа электронов в квантовой точке, через которую происходит одноэлектронное туннелирование. Другими словами, флуктуации должны быть достаточно малы для изменения локализованного в квантовой точке заряда.

3.2.1.2. Одноэлектронное туннелирование в двухбарьерных структурах

Две топологически совмещенные туннельные структуры, соединенные последовательно, представляют собой двухбарьерную структуру. Ее конструкция и эквивалентная электрическая схема изображены на рис. 3.19. Эти структуры могут представлять собой металлический проводник. в середине которого расположен металлический или полупроводниковый островок. Обычно по своим размерам и характеристикам этот островок похож на точку, в которой локализовано определенное число электронов. Он имеет емкостную связь как с правым, так и с левым электродом. Эта связь характеризуется, соответственно, емкостями C_{I} и C_{R} . Емкость самого островка С равна сумме С_L и С_R. Для двухбарьерной структуры, также как и в случае однобарьерной, существует определенный диапазон напряжений, в котором электрический ток отсутствует вследствие кулоновской блокады переноса электронов. Однако типичная для однобарьерной структуры симметрия вольтамперной характеристики нарушается из-за дополнительных ограничений на перенос электронов, связанных с наличием в островке разрешенных электронных состояний.

На вольтамперной характеристике двухбарьерной структуры имеется диапазон напряжений, в котором электрический ток через структуру протекать не может. Этот эффект обусловлен электронными свойствами центрального островка и находит объяснение в терминах электрохимических потенциалов островка μ_I и электродов μ_L , μ_R . При малых размерах островка энергии Ферми островка и электродов различаются. Это приводит к различию электрохими-



Рис. 3.19. Две топологически совмещенные и последовательно соединенные через квантовую точку одноэлектронные туннельные структуры (a) и их эквивалентная электрическая схема (b)



Рис. 3.20. Энергетическая диаграмма (*a*) и вольтамперная характеристика двухбарьерной структуры (*б*)

ческих потенциалов $\Delta \mu = \mu_I - \mu_L = \mu_I - \mu_R = e\Delta V_o$ (рис. 3.20, *a*), причина которого заключается в том, что перераспределение заряда в островке возможно только при значениях μ_I , кратных e/C. В макроскопическом образце величина емкости *C* достаточно велика, поэтому отношение e/C очень мало и энергии Ферми проводников и островка практически равны.

Однако величина ΔV_0 все же остается отличной от нуля, принимая значения в диапазоне $\Delta V_0 < e/(2C)$. Это рассогласование энергий Ферми проводников и квантовой точки и приводит в конечном счете к асимметрии вольт-амперных характеристик.

Дискретность энергетических состояний электронов в островке приводит к тому, что заряд островка может изменяться только дискретно (с приходом или уходом одного электрона). Соответствующее изменение энергии составляет $e^2/(2C)$. В соседних же макроскопических областях (за границами барьера) энергетические состояния электронов являются квазинепрерывными. При температуре 0 К эти состояния заполнены вплоть до уровня Ферми E_F , в результате чего возникает различие $e\Delta V_o$ между энергией уровня, с которого происходит инжекция электрона, и ближайшим к нему уровнем островка, который этот электрон может занять. Электростатическая энергия всей системы с приходом на островок одного нового электрона изменяется на величину

$$\Delta E = 1/2 \left[(e/C + \Delta V_{o})^{2} C - \Delta V_{o}^{2} C \right]. \qquad (3.2.2)$$

Электрон, пришедший на островок с левого электрода, индуцирует на правом барьере поляризационный заряд величиной eC_R/C . Чтобы подавить возникающую при этом кулоновскую блокаду, приложенное внешнее напряжение должно удовлетворять условию

$$V \ge C \left[e/(2C) + \Delta V_{o} \right] / C_{R}, \qquad (3.2.3)$$

что приводит к асимметрии вольтамперной характеристики двухбарьерной структуры. Для случая $C \approx C_R > C_L$ ее вид показан на рис. 3.20, б. При $\Delta V_0 = 0$ вольтамперная характеристика принимает вид, типичный для однобарьерной структуры.

Рассмотренный выше случай предполагает, что характеристики двух туннельных барьеров идентичны. Когда же один из них имеет более высокую прозрачность, вольтамперная характеристика приобретает специфический, ступенчатый вид из-за различия скоростей туннелирования через первый и второй барьер (рис. 3.21). Такую характеристику называют кулоновской лестницей (Coulomb staircase). Электрод у барьера с большей прозрачностью называют истоком, а с меньшей — стоком.

Если напряжение между истоком и стоком превышает порог кулоновской блокады, то электрон туннелирует в островок между электродами, где он находится в течение достаточно продолжительного времени, пока не произойдет его туннелирование в сток. Вследствие меньшей прозрачности барьера туннелирование из островка в сток происходит с меньшей вероятностью и поэтому ограничивает перенос электронов через островок. Заряд, накопленный на границе стокового барьера, становится больше заряда на истоковом барьере. Это приводит к тому, что повышение напряжения на внешних контактах компенсируется главным образом падением напряжения на стоковом барьере. Падение же напряжения на истоковом барьере остается почти неизменным. Поскольку именно оно определяет скорость инжекции электронов в островок, то и общий ток также остается неизменным. Так формируется первая после кулоновского зазора ступенька, на которой протекающий через структуру ток не зависит от приложенного напряжения. Последующие



Рис. 3.21. Вольтамперная характеристика двухбарьерной одноэлектронной туннельной структуры, один из барьеров которой имеет более высокую прозрачность

ступеньки появляются с периодичностью, соответствующей увеличению заряда островка из-за увеличения числа находящихся на нем электронов N по мере повышения напряжения во внешней цепи. Таким образом, пологие участки на вольтамперной характеристике отвечают различным зарядовым состояниям островка.

Для расчетов вольтамперных характеристик двухбарьерных одноэлектронных туннельных структур используют различные приближения. Одно из наиболее простых дает выражение

$$I = \left[V - \frac{1,78 \, e}{\pi C} \left| 1 - D \right| \sin(2 \pi V C/e) \right] \frac{e^2}{h}, \qquad (3.2.4)$$

где *С* – емкость островка; *D* – коэффициент туннелирования через барьер с меньшей прозрачностью.

Двухбарьерные структуры, благодаря возможности управления их электрическими характеристиками путем соответствующего воздействия на электронные состояния в электродах и островке, представляют практический интерес для создания переключающих и усилительных приборов. Это достигается за счет использования различных материалов для островка и электродов или посредством локализованных зарядов, встроенных в барьерный диэлектрик. Однако наиболее эффективным с точки зрения практического приборного применения является оперативное управление вольтамперной характеристикой структуры с помощью электрического потенциала, подаваемого на островок через третий электрод. На этом принципе основаны одноэлектронные транзисторы, детальное описание которых дано в подразд. 3.2.2.1.

3.2.1.3. Сотуннелирование

Описанное выше одноэлектронное туннелирование, контролируемое кулоновской блокадой, может иметь место только при T = 0 К в структуре с электрическим сопротивлением барьеров, значительно превышающим квант сопротивления ($R_t > h/e^2$). Однако в условиях реального эксперимента действуют факторы, приводящие к определенным отклонениям от идеальной картины. Одним из таких факторов являются квантовые флуктуации числа электронов в островке (квантовой точке). Они приводят к тому, что в островке возникают виртуальные состояния, и в эти состояния из электрода-истока туннелируют электроны, энергия которых меньше энергии, необходимой для преодоления кулоновской блокады в разделяющем их барьере. Благодаря внешнему источнику напряжения уровень Ферми в электроде-стоке расположен ниже, чем в истоке. Поэтому электрон в виртуальном состоянии имеет энергию, уже достаточную для преодоления кулоновской блокады в барьере, отделяющем островок от стока, и быстро покидает островок. Такой перенос электронов происходит параллельно с одноэлектронными процессами, контролируемыми кулоновской блокадой. Он получил название «*comynнелирование*» (*co-tunneling*) или «*макроскопическое квантовое туннелирование*» (*macroscopic quantum tunneling*). Последний термин отражает факт изменения в данном процессе такой макроскопической характеристики, как суммарный перенесенный через структуру заряд, хотя при этом очевидно нарушение ограничений, связанных с кулоновской блокадой. Различают *упругое* (*elastic*) и *неупругое* (*inelastic*) сотуннелирование – рис. 3.22.



Рис. 3.22. Энергетические соотношения для электронов при их упругом (*a*) и неупругом (*б*) сотуннелирование в двухбарьерной одноэлектронной структуре

В случае *упругого* сотуннелирования электрон туннелирует в определенное энергетическое состояние островка и затем уходит из этого же состояния, которое в результате остается неизменным. Соответствующая такому переносу электронов плотность туннельного тока равна

$$J = \frac{h\sigma_1 \sigma_2 \Delta}{8\pi^2 e^2} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) V, \qquad (3.2.5)$$

где σ_1 и σ_2 – проводимости барьеров в отсутствие туннельных процессов; Δ – средний энергетический зазор между состояниями в островке; E_1 – энергия зарядки, связанная с добавлением одного электрона в островок; E_2 – энергия зарядки, связанная с уходом одного электрона из островка. Для упругого сотуннелирования характерно линейное соотношение между током и приложенным напряжением и отсутствие в явном виде зависимости от температуры. Эквивалентная проводимость в данном случае изменяется пропорционально отношению величины энергетического зазора Δ к кулоновскому зазору $e^2/2C$.

При *неупругом* сотуннелировании электрон, вошедший в островок, занимает одно энергетическое состояние, а покидает островок электрон с другого уровня. Энергетическое состояние островка при этом изменяется вследствие соответствующего электронно-дырочного возбуждения, а плотность туннельного тока определяется следующим соотношением:

$$J = \frac{h\sigma_1 \sigma_2}{6e^2} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}\right)^2 \left[(k_B T)^2 + \left(\frac{eV}{2\pi}\right)^2 \right] V, \qquad (3.2.6)$$

Плотность тока J при неупругом сотуннелировании нелинейно зависит от приложенного напряжения Vи температуры Tи имеет две составляющие: первая линейна по Vи квадратична по T, а вторая – не зависит от Tи пропорциональна V^3 . Обе составляющие связаны с возрастанием электронно-дырочного возбуждения в процессе туннелирования.

Соотношение между упругим и неупругим сотуннелированием определяется плотностью состояний в островке. В металлах, обычно имеющих высокую плотность состояний, неупругие процессы преобладают над упругими. В полупроводниках же, где плотность состояний ниже, и те и другие вносят свой вклад в туннельный ток.

Сотуннелирование проявляется на участках, контролируемых кулоновской блокадой, в виде дополнительного тока, зависящего от приложенного напряжения. Оно приводит к отличиям между экспериментальными и теоретическими вольтамперными характеристиками одноэлектронных структур.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое кулоновская блокада?
- 2. Какова величина критического заряда на границе проводник/диэлектрик, необходимого для туннелирования одного электрона?
- 3. Что такое одноэлектроника?
- 4. Как определяется величина порогового напряжения открывания однобарьерной структуры?
- 5. Какова частота осцилляций напряжения при одноэлектронном туннелировании через однобарьерную структуру?
- 6. Каковы критические условия для экспериментального наблюдения одноэлектронного туннелирования?

- 7. В чем отличие вольтамперных характеристик однобарьерной и двухбарьерной одноэлектронных туннельных структур?
- 8. Что такое кулоновская лестница?
- 9. Что такое сотуннелирование и как оно происходит?
- 10. Какой вид имеет зависимость тока через структуру от приложенного напряжения и температуры при упругом и неупругом сотуннелировании?

3.2.2. Приборы на основе одноэлектронного туннелирования

Электронные приборы на основе одноэлектронного туннелирования состоят из одной или нескольких квантовых точек, соединенных туннельными переходами как между собой, так и с подводящими электродами. Это транзисторы и функциональные элементы, позволяющие строить более сложные одноэлектронные системы обработки информации.

3.2.2.1. Одноэлектронный транзистор

Одноэлектронный транзистор (single-electron transistor) представляет собой трехконтактный переключающий прибор, в котором электроны «поштучно» переносятся от истока к стоку через разделяющую их квантовую точку, электронные состояния в которой электростатически контролируются затвором⁷⁵. Его формальная структура и эквивалентная электрическая схема приведены на рис. 3.23.

Работа одноэлектронного транзистора может быть описана путем выделения в его структуре и последующего анализа двух одноэлектронных ячеек: одной — связанной с истоком (параметры с нижним индексом s), а другой — связанной со стоком (параметры с нижним индексом d). Параметры затвора имеют нижний индекс g. Эквивалентные схемы этих ячеек показаны на рис. 3.24. Для таких схем условие поддержания числа электронов n в квантовой точке постоянным имеет вид

$$\frac{1}{C_d} \left(ne - \frac{e}{2} - C_g V_g \right) < V_d < \frac{1}{C_d} \left(ne + \frac{e}{2} - C_g V_g \right)$$
(3.2.7)

⁷⁵ Впервые описан в работе: D. V. Averin, K. K. Likharev, Coulomb blockade of tunneling and coherent oscillations in small tunnel junctions, J. Low. Temp. Phys. 62(2), 345–372 (1986). Впервые изготовлен и исследован: T. A. Fulton, G. J. Dolan, Observation of single-electron charging effects in small tunneling junctions, Phys. Rev. Lett. 59(1), 109–112 (1987).

для истока и

$$\frac{1}{C_{s}+C_{g}}\left(-ne+\frac{e}{2}+C_{g}V_{g}\right) > V_{d} > \frac{1}{C_{s}+C_{g}}\left(-ne-\frac{e}{2}+C_{g}V_{g}\right) \quad (3.2.8)$$

для стока.

На рис. 3.25, *а* приведено соотношение между напряжением стока V_d и напряжением затвора V_g , которое удовлетворяет условиям (3.2.7) и (3.2.8). Заштрихованные области здесь соответствуют условию кулоновской блокады при числе электронов в квантовой точке *n*, соответствующем указанной величине. Эти области устойчивого состояния транзистора называют кулоновскими алмазами (Coulomb diamonds). В них число электронов в квантовой точке определяется только напряжением на затворе и емкостями затвора и туннельных барьеров. При устойчивом состоянии транзистора ток через него не течет.



Рис. 3.23. Структура одноэлектронного транзистора (*a*) и его эквивалентная электрическая схема (*б*)



Рис. 3.24. Эквивалентные схемы одноэлектронных ячеек, связанных с истоком (a) и стоком (b)



Рис. 3.25. Соотношение между напряжением на стоке V_d и напряжением на затворе V_g (*a*). Характеристики одноэлектронных транзисторов: зависимости I_{ds} от V_g (*b*) и I_{ds} от V_{ds} (*b*)

В других (незаштрихованных) областях квантовая точка может иметь, по меньшей мере, два разных значения n, т. е. ее электростатическое состояние является неустойчивым. Так, обозначение «1,0» указывает на то, что число электронов в точке может быть равно либо единице, либо нулю. Первое предпочтительнее для туннельного перехода электронов из истока, а второе — для их туннельного перехода в сток. Поэтому, когда между электродами истока и стока прикладывается конечное положительное напряжение V_{ds} (штриховая линия на рис. 3.25, a), а напряжение затвора равно $e/(2C_g)$, имеет место описанный ниже процесс электронного переноса.

Первоначальное число избыточных электронов в квантовой точке предполагается равным нулю. Для туннельного перехода из истока равное единице число электронов является предпочтительным, поэтому электрон туннелирует из него в точку, и число электронов в точке становится равным 1. Однако для туннельного перехода в сток предпочтительное число электронов равно нулю, поэтому электрон туннелирует из точки в сток, и число электронов в точке становится равным 0. В итоге электрон туннелирует от истока к стоку, и ток исток—сток при таких напряжениях становится отличным от нуля. Максимумы на зависимости тока сток-исток I_{ds} от V_g имеют место при напряжениях затвора $ne/C_g + e/(2C_g)$ — см. рис. 3.25, б. Осцилляции I_{ds} как функции V_g называются кулоновскими осцилляциями.

Зависимость I_{ds} от V_{ds} получается таким же образом. Типичные примеры этой зависимости показаны на рис. 3.25, *в* для двух значений напряжения затвора — 0 и $e/(2C_g)$. Кривые с нулевой проводимостью при $V_{ds} \sim 0$ и $V_g = 0$, называются характеристиками кулоновской блокады.

Ток исток-сток в одноэлектронном транзисторе можно рассчитать, если известна скорость туннелирования электрона через переход. Туннелирование одного электрона сопровождается изменением числа электронов в квантовой точке от n до n + 1. При этом скорость туннелирования определяется выражением:

$$\Gamma(n, n+1) = \frac{1}{e^2 R_t} \frac{\Delta F(n, n+1)}{1 - \exp[-\Delta F(n, n+1) / k_B T]},$$
 (3.2.9)

где $\Delta F(n, n + 1)$ – изменение свободной энергии заряда при туннелировании; R_t – туннельное сопротивление перехода. Аналогично, скорость туннелирования через переход истока обозначается как Γ_s (n, n + 1), а через переход стока – как Γ_d (n, n + 1). Вероятность p_n нахождения *n* электронов в квантовой точке может изменяться за счет их ухода из этого состояния или прихода в него (в результате образуются состояния n - 1 или n + 1 соответственно):

$$\frac{dp_n}{dt} = \Gamma_{tot}(n+1,n)p_{n+1} + \Gamma_{tot}(n-1,n)p_{n-1} - [\Gamma_{tot}(n,n+1) + \Gamma_{tot}(n,n-1)]p_n, \qquad (3.2.10)$$

где

$$\Gamma_{tot}(n, n+1) = \Gamma_s(n, n+1) + \Gamma_d(n, n+1).$$
(3.2.11)

В выражении (3.2.11) соблюдается условие нормировки:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} p_n = 1.$$
 (3.2.12)

Ток І одноэлектронного транзистора определяется как

$$I = e \sum p_n [\Gamma_s(n, n+1) - \Gamma_d(n, n+1)].$$
 (3.2.13)

Преимуществами одноэлектронных транзисторов являются их малые размеры (вплоть до размеров нескольких атомов) и связанная с этим возможность высокой степени интеграции, а также чрезвычайно низкая потребляемая мощность. Ограничения же их применения связаны с рассмотренными выше требованиями $e^2/(2C) > k_BT$, $R_t > h/e^2$, а также с необходимостью подавлять сотуннелирование, что, в конечном счете, приводит к низким рабочим температурам реальных приборов. Однако использование последних достижений нанотехнологий и оптимальный выбор материалов может расширить диапазон рабочих температур (вплоть до комнатных) одноэлектронных транзисторов и устройств на их основе.

Одна из первых конструкций одноэлектронного транзистора, созданного по технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем, использует элементы кремниевого МОП транзистора⁷⁶ (рис. 3.26). В ней два электрически разделенных электрода (верхний П-образный и нижний прямоугольный) образуют структуры с расшепленным затвором (в сочетании с кремниевой подложкой, имеющей р-тип проводимости). При подаче на нижний электрод положительного относительно подложки напряжения смещения в ней образуется инверсионный канал с *n*-типом проводимости. При подаче на верхний П-образный электрод отрицательного напряжения смещения инверсионный канал разрывается областями обеднения. Возникающие разделительные потенциальные барьеры формируют квантовую точку, выполняющую функции островка одноэлектронного транзистора. Площадь сформированного таким образом островка составила 3500 нм², а его собственная емкость $-2.8 \cdot 10^{-17} \Phi$. Належное функционирование этого прибора в качестве одноэлектронного транзистора возможно при температуре не выше 4,2 К.



Рис. 3.26. Кремниевый одноэлектронный транзистор на основе двухзатворной МОП-структуры

⁷⁶ H. Matsuoka, S. Kimura, Transport properties of a silicon single-electron transistor at 4.2 K, Appl. Phys. Lett. 66(5), 613–615 (1995).

Другим интересным с практической точки зрения примером одноэлектронных транзисторов, совместимых с кремнием и работающих при комнатной температуре, являются туннельные структуры типа металл / оксид металла / металл, которые создаются с помощью электронно-лучевой литографии и локального окисления. В качестве металла используют Ti, Al, Ni, Cr.

Конструкция первого одноэлектронного транзистора на основе туннельных переходов в структуре Ti/TiO_x/Ti⁷⁷ показана на рис. 3.27. Он создан путем нанесения пленки титана толщиной 3 нм на термически окисленную (100 нм SiO₂) кремниевую подложку с последующим локальным анодным окислением титана при использовании в качестве катода зонда сканирующего туннельного микроскопа. Размеры сформированного таким образом металлического (Ti) островка составили около 30×35 нм², а туннельные барьеры из TiO_x имели ширину в диапазоне 2–3 нм. Благодаря малым размерам островка его электрическая емкость составила около 10^{-19} Ф, что и обеспечило работоспособность данного одноэлектронного транзистора при комнатной температуре.

Перспективной представляется конструкция одноэлектронного транзистора (рис. 3.28), в которой островок и электроды выполнены из графена⁷⁸. Благодаря малым размерам островка его диапазон рабочих температур увеличился вплоть до 300 К.

Разработано два метода реализации логических операций в схемах на одноэлектронных транзисторах. В первом из них одному биту информации соответствуют два состояния одного электрона (одноэлектронные приборы используются и как устройства, позволяющие осуществлять перенос электронов один за другим, т. е. контролировать каждый бит представленной таким образом ин-



Рис. 3.27. Одноэлектронный транзистор на основе островка Ті и туннельных барьеров Ті/ТіО_x/Ті

⁷⁷ K. Matsumoto et al., Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiO_x/Ti system, Appl. Phys. Lett. **68** (1), 34–36 (1996).

⁷⁸ L. A. Ponomarenko et al., Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots, Science 320, 356–358 (2008).



Рис. 3.28. Одноэлектронный графеновый транзистор. Фото © Science, 2008

формации). В другом методе одному биту информации отвечают, как и в классической микроэлектронике, два состояния одноэлектронного транзистора — «включен» (ток течет через прибор) и «выключен» (ток через прибор не течет). С точки зрения потребляемой мощности первый метод является более предпочтительным. Однако в этом случае даже один «ложный» электрон, появляющийся из-за шумов или тепловых возбуждений, полностью искажает результаты. Поэтому с точки зрения устойчивости и воспроизводимости второй метод лучше.

3.2.2.2. Одноэлектронная ловушка

Увеличивая число туннельно-связанных островков, можно изготовить различные одноэлектронные приборы. Один из таких приборов – одноэлектронная ловушка (single-electron trap)⁷⁹ – схематически показан на рис. 3.29, а. Главной ее особенностью является би- или мультистабильная внутренняя зарядовая память: в пределах определенного диапазона значений прикладываемого к затвору напряжения Uближайший к затвору островок может находиться в одном, двух или более устойчивых зарядовых состояниях, определяемых числом захваченных электронов n.

Причина такой мультистабильности состоит в следующем. Электрическое поле локализованного в одном из островков цепочки электрона распространяется на определенное расстояние, которое в единицах числа островков по порядку величины равно

$$M = (C/C_0)^{1/2}, \qquad (3.2.14)$$

⁷⁹ Впервые описана в работе: T. A. Fulton, P. L. Gammel, L. N. Dunkleberger, Determination of Coulomb-blockade resistances and observation of the tunneling of single electrons in small-tunnel-junction circuit, Phys. Rev. Lett. 67(22), 3148–3151 (1991).



Рис. 3.29. Одноэлектронная ловушка (*a*), профили распределения энергии в ней (*б*) и зарядовое состояние ловушки (*в*). Обозначения см. в тексте

где C_0 — эффективная паразитная емкость островка; C — взаимная емкость соседних островков (обычно она больше емкости туннельного перехода). Такая «одноэлектронная уединенная волна» — солитон — взаимодействует с краями цепочки, если находится от них на расстоянии меньше или порядка M. В результате собственная электростатическая энергия солитона имеет максимум

$$W_{\rm max} \approx [e^2/(2C)] \times \min(M, N),$$
 (3.2.15)

где N – число островков в цепочке. Этот максимум отчетливо виден на средней кривой рис. 3.29, б. При приложении к затвору достаточно большого напряжения ($U = U_+$) профиль распределения энергии изменяется так, что электрон переходит к краю островка. Если цепочка не очень длинная ($N \le M$), то другие электроны отталкиваются от него. Если же в дальнейшем напряжение затвора уменьшается до первоначального значения, то электрон захватывается крайним островком и располагается позади энергетического барьера. Для того чтобы удалить электрон из ловушки, необходимо понизить напряжение до $U_- < U_+$ (верхняя кривая на рис. 3.29, δ). В результате на зависимости числа электронов *n* от *U* появляются области би- или мультистабильности, в которых зарядовое состояние ловушки определяется только ее предысторией (рис. 3.29, σ).

Время жизни определенного состояния в пределах мультистабильной области ограничено сверху эффектами надбарьерной термической активации и сотуннелирования.

Скорость переноса электронов по механизму надбарьерной термической активации увеличивается с ростом температуры пропорционально $\exp[-E_a/(k_BT)]$, где E_a – энергия активации, величина которой коррелирует с высотой потенциального барьера, разделяющего островки. Сотуннелирование же при увеличении длины цепочки, т. е. с ростом N, ослабляется экспоненциально. Оценка скорости этих процессов показывает, что реальное время удержания электрона в ловушке может быть очень большим. Так, при низких температурах были успешно продемонстрированы одноэлектронные ловушки со временем удержания не менее 12 часов, ограниченным только временем наблюдения.

3.2.2.3. Ячейка динамической памяти

Многоостровковая одноэлектронная структура может использоваться в качестве **динамической памяти** (dynamic memory cell)⁸⁰. Ее конфигурация показана на рис. 3.30. Наличие электронов в островке QD соответствует логической «1», а их отсутствие — логическому «0». Для записи логической «1» на вход ячейки подают импульс отрицательного напряжения V_{in} , заставляя электроны туннелировать через промежуточные островки и туннельные барьеры и накапливаться в QD. Зарядовое состояние V_{out} островка QD регистрируется электростатически связанным с ним выходным электродом. Подача на вход ячейки импульса положительного напряжения V_{in} заставляет электроны покинуть островок QD, обеспечивая таким образом отсутствие в нем заряда, что соответствует логическому «0».

⁸⁰ Впервые описана в работе: *K. Nakazato, H. Ahmed,* The multiple-tunnel junction and its application to single-electron memory and logic circuits, Jap. J. Appl. Phys. **34**(Part1, 2B), 700–706 (1995).



Рис. 3.30. Одноэлектронная динамическая память

Поскольку зарядовое состояние островка QD очень чувствительно к любому произвольному изменению заряда в окружающих его элементах, для контролируемого управления им необходимо использовать цепочку из 5-6 одноэлектронных структур (островок + туннельный переход), как это показано на рисунке, хотя для функционирования ячейки в качестве элемента динамической памяти достаточно двух туннельных переходов. Чем больше их включено в управляющую цепь, тем меньше влияние сотуннелирования на неконтролируемую утечку электронов на общий электрод.

3.2.2.4. Одноэлектронный турникет и генератор накачки

Поместив цепочку туннельно-связанных островков между инжектирующим и принимающим электродами (истоком и стоком), можно получить одноэлектронный турникет (single-electron turnstile)⁸¹ (рис. 3.31, a).

При V = 0 прибор работает так же, как одноэлектронная ловушка: при увеличении напряжения на затворе U выше определенного порога один электрон втягивается в центральный островок (случайным образом – из стока или из истока). Из островка его можно затем вытеснить, уменьшая U. При наличии между истоком и стоком смещения $V \neq 0$ электрон захватывается из истока, когда U повышается, и подводится к стоку, когда U понижается. Если напряжение затвора изменяется периодически, то в течение каждого периода электрон будет переноситься от истока к стоку.

Такой же эффект (и даже более сильно выраженный) можно наблюдать при помощи другого прибора — одноэлектронного генератора накачки (single-electron pump)⁸², схематически изображенного на рис. 3.31, б. Здесь ВЧ-сигналы $U_i(t)$, приложенные к

⁸¹ Впервые описан в работе: *L. J. Geerligs et al.*, Frequency-locked turnstile device for single electrons, Phys. Rev. Lett. **64**(22), 2691–2694 (1990).

⁸² Впервые описан в работе: *H. Pothier et al.*, Single electron pump fabricated with ultrasmall normal tunnel junctions, Physica B **169** (1–4), 573–574 (1991).



Рис. 3.31. Одноэлектронный турникет (*a*) и генератор накачки (*б*); ВЧ-сигналы, приложенные к затворам генератора накачки (*в*)

каждому затвору, смещены по фазе относительно друг друга (рис. 3.31, *в*), формируя такое изменение потенциала вдоль цепочки островков, которое как бы «подхватывает» электрон из истока и несет его к стоку, что очень похоже на перенос многоэлектронных пучков в приборах с зарядовой связью. Заметим, этот прибор не нуждается в использовании постоянного напряжения исток—сток. Направление переноса электронов определяется направлением бегущей волны электрического потенциала.

Технически многоостровковые структуры могут быть реализованы 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 предварительно изготовленными металлическими (Au) электродами истока, стока и затвора. Электронный транспорт в такой структуре осуществляется за счет туннелирования электронов через цепочку коллоидных частиц. Рабочая температура прибора составляет 4,2 К, хотя и при 77 К нелинейность его вольтамперной характеристики сохраняется.

3.2.2.5. Генераторы на одноэлектронных транзисторах

Одноэлектронные транзисторы можно использовать для генерации узкополосных сигналов с частотой, пропорциональной постоянному току, f = I/e. Структура простейшего осциллятора для такого генератора показана на рис. 3.32, *a*. В нем омическое сопротивление R_s должно удовлетворять следующему условию: $R_s >> R >> R_o$, где $R_o = h/e^2 -$ квант сопротивления. Динамические свойства осциллятора иллюстрирует рис. 3.32, *б*. Осцилляции заряда возникают, когда приложенное постоянное напряжение V превышает пороговое значение $V_t = e/(2C)$, определяемое кулоновской блокадой, и постепенно сливается с фоном при I > 0, 1e/(RC).

Практическая реализация такого прибора является, однако, непростой задачей. Теория одноэлектронных колебаний требует, чтобы омическое сопротивление структуры обеспечивало непрерывное протекание необходимого для зарядки островка тока в течение интервалов времени между последовательными актами туннелирования. Хотя на первый взгляд это предположение противоречиво, оно подтверждается тем, что в макроскопических диф-



Рис. 3.32. Осциллятор на основе одноэлектронного туннелирования (a) и его динамические характеристики (b)

фузионных проводниках дробовые шумы не проявляются при напряжениях $V > k_B T/e$, как это происходит при дискретном переносе электронов (например, в туннельных переходах).

Теоретическое объяснение непрерывной проводимости основано на размытом (колоколообразном) виде волновых функций электрона в диффузионных проводниках. Для воплощения идеи узкополосного одноэлектронного генератора на практике необходимо, чтобы омический резистор одновременно обеспечивал непрерывную передачу заряда, имел очень высокое сопротивление (около 1 МОм или выше) и очень маленькую паразитную емкость $(C << e^2/(k_BT))$. Следует отметить, что удовлетворить этим требованиям достаточно сложно.

3.2.2.6. Стандарты постоянного тока

Одноэлектронный прибор со структурой, показанной на рис. 3.32, может быть использован в качестве **стандарта постоянного тока** (*DC current standard*)⁸³. Принцип его работы основан на стабилизации фазы одноэлектронных колебаний внешним ВЧ-источником с характерной частотой *f*. Стабилизация фазы обеспечивает передачу определенного числа электронов *n* за один период внешнего ВЧ-сигнала, в результате чего возникает постоянный ток, который связан с частотой соотношением I = nef. При этом можно использовать одноэлектронный турникет или генератор накачки, которые не дают когерентных колебаний в автономном режиме.

Уже в первых экспериментах с (2 + 2)-переходным турникетом было обнаружено, что его относительная точность $\delta I/I$ может иметь порядок 10^{-3} и даже лучше. Последующие теоретические исследования показали возможность достижения и более высокой точности, если использовать генераторы накачки. Эти приборы позволяют более аккуратно «переносить» один электрон вдоль цепочки. В них также слабее выражены связанные с термической активацией и сотуннелированием паразитные процессы, которые могут привести к дополнительной погрешности из-за случайной передачи еще одного электрона. Кроме того, преимуществом генератора накачки является возможность компенсации случайного фонового заряда каждого островка с помощью специально подобранного постоянного напряжения смещения, приложенного к каждому затвору.

⁸³ Предложен в работе: *К.К. Likharev, A.B. Zorin,* Theory of the Bloch-wave oscillations in small Josephson junctions, J. Low Temp. Phys. **59**(3/4), 347–382 (1985).

В экспериментальном образце генератора накачки достигнута точность $1,5 \cdot 10^{-8}$ при частоте около 10 МГц, тогда как теория предсказывает точность в диапазоне $10^{-12} \div 10^{-16}$. Предположительно отличие этих значений связано с неконтролируемой генерацией дополнительных электронов вследствие воздействия на образец внешнего электромагнитного излучения сверхвысокой частоты.

Таким образом, нет никаких сомнений в том, что стандарт постоянного тока с относительной точностью выше 10^{-10} (вполне достаточной для всех приложений) можно изготовить, используя приборы типа генераторов накачки.

Серьезным прорывом в данной области является существенное увеличение выходного тока одноэлектронных стандартов (на текущий момент — в пикоамперном диапазоне), что позволит более широко использовать эти приборы в метрологии. Увеличение частоты запуска f в приборах типа генераторов накачки столкнулось с проблемой быстрого роста частоты ошибок при f = 1/(RC). Один из путей решения этой проблемы состоит в применении генератора с «одной куперовской парой». В этом случае туннелирование является упругим, и поэтому частота запуска может быть значительно больше: она ограничена только шириной энергетического зазора сверхпроводниковых материалов, используемых на частотах несколько десятков гигагерц (I = ef составляет несколько наноампер). К сожалению, практическое воплощение таких устройств сдерживается недостаточным пониманием сопутствующих явлений, влияющих на их работу.

3.2.2.7. Стандарты температуры

Цепочки туннельно-связанных островков (N > 1) можно использокачестве *стандартов температуры* (temperature вать В standards)⁸⁴. При низких температурах их вольтамперные характеристики похожи на характеристики одноэлектронных транзисторов с явной кулоновской блокадой туннелирования при низких напряжениях ($|V| < V_t$) и асимптотикой V = NRI + const при $|V| > V_t$. Если температура превышает E_c/k_B , где $E_c = e^2/C$, термические флуктуации подавляют кулоновскую блокаду и зависимость I от V почти линейна при всех напряжениях: $G \equiv dI/dV \approx G_n \equiv 1/(NR)$. Вследствие кулоновской блокады наблюдается небольшое понижение дифференциальной проводимости вблизи V = 0с амплитулой

⁸⁴ Предложен в работе: J. K. Pekola, K. P. Hirvi, J. P. Kauppinen, M. A. Paalanen, Thermometry by arrays of tunnel junctions, Phys. Rev. Lett. **73**(21), 2903–2906 (1994).

 $\Delta G/G_n \approx -E_c/(6k_BT)$ и шириной пика на полувысоте $\Delta V = 5,44$ Nk_BT/e .

Теоретический анализ показал, что соотношение между ΔG и T справедливо в широком диапазоне значений параметров цепочки, за исключением случая существенного изменения сопротивлений туннельных переходов. Так как входящие в него фундаментальные постоянные определены с высокой точностью, это обеспечивает возможность использования цепочки островков для определения абсолютной температуры. Если изменение температуры не превышает 10 градусов, каждая цепочка может дать высокую (~1%) точность. Для цепочек из островков различных размеров (и, следовательно, с разными E_c) области точного определения температуры могут сдвигаться и частично перекрываться. Таким образом, имея несколько цепочек, можно получить стандарт температуры в очень широком диапазоне.

3.2.2.8. Логические элементы

Имеются две принципиальные возможности построения логических элементов на одноэлектронных транзисторах. Это — управляемые напряжением логические элементы (voltage state logics)⁸⁵ и управляемые зарядом логические элементы (charge state logics)⁸⁶.

Первыми были предложены логические элементы на одноэлектронных транзисторах, управляемые напряжением. В них подаваемое на затвор напряжение контролирует ток в цепи исток—сток одноэлектронного транзистора, что и используется для построения логических элементов, принцип действия которых такой же, как и у элементов на основе традиционных полевых транзисторов. В этом случае специфические свойства одноэлектронного транзистора не берутся в расчет, а он служит лишь электронным прибором с управляемым высоким или низким уровнем выходного напряжения, соответствующим логическим «1» и «0».

Периодическая зависимость напряжения на стоке от напряжения на затворе (см. рис. 3.25, *a*) упрощает конструирование комплементарных схем, аналогичных по своим функциям традиционным КМОП-схемам, поскольку позволяет применять одноэлектронные транзисторы только одного типа. Однако при этом становится не-

⁸⁵ Предложены в работе: *K. K. Likharev*, Single-electron transistors: electrostatic analogs of the DC SQUIDs, IEEE Trans. Magn. **23**, 1142–1145 (1987).

⁸⁶ Предложены в работе: *K. K. Likharev, V. K. Semenov*, Possible logic circuits based on the correlated singleelectron tunneling in ultrasmall junctions, in: Ext. Abstr. ISEC'87 (Tokyo), 128–131 (1987).

возможным прямое воспроизведение схемных решений, разработанных и используемых в КМОП-интегральных микросхемах.

Примеры логических элементов на одноэлектронных транзисторах приведены на рис. 3.33. Эти элементы работают в довольно широком диапазоне параметров самих приборов, но только при достаточно низких температурах. Рабочая температура может быть несколько повышена, если вместо одноостровковых транзисторов использовать транзисторы на основе цепочек туннельно-связанных островков с распределенной емкостью затвора. Но даже при этом достижение комнатной рабочей температуры требует уменьшения размера островков до 1 нм и меньше.

Другим недостатком управляемых напряжением логических элементов является тот факт, что ни один из транзисторов в комплементарной паре не запирается полностью. Из-за этого ток утечки в таких элементах сравнительно велик и имеет величину порядка $10^{-4}e/(RC)$. При комнатной температуре потребляемая одним транзистором мощность достигает 10^{-7} Вт.

Управляемые зарядом логические элементы на одноэлектронных транзисторах лишены последнего из отмеченных недостатков. В них значение одного бита информации определяется наличием или отсутствием одного электрона в проводящем островке. В статическом режиме такие элементы не потребляют мощность из-за нулевых статических токов. В предложенных вариантах логических элементов один электрон можно «продвигать» через управляемые сегменты типа сдвигового регистра, а резистивно присоединенные к этим сегментам транзисторы обеспечивают расщепление сигнала и выполнение бинарных логических операций. Такие схемы, однако, требуют наличия связующих резисторов и могут функционировать лишь в сравнительно узком диапазоне параметров отдельных элементов. Для преодоления этих ограничений предложено вместо резистивной связи использовать емкостную.

Более перспективным для построения зарядовых логических элементов представляется применение прибора, который получил название «одноэлектронный транзисторный параметрон» (single-electron transistor parametron)⁸⁷. Его простейший вариант основан на трех маленьких островках проводящего материала, разделенных двумя туннельными барьерами (рис. 3.34, *a*). Центральный островок должен быть немного смещен относительно линии, соединяющей центры двух крайних островков. Электронные про-

⁸⁷ Предложен в работе: *К. К. Likharev, A. N. Korotkov*, Single-electron parametron: reversible computation in a discrete state system, Science **273**, 763–765 (1996).


Рис. 3.33. Примеры логических элементов на одноэлектронных транзисторах

цессы в такой структуре проиллюстрированы потенциальными диаграммами на рис. 3.34, б.

Периодическое тактовое электрическое поле E_c удерживает избыточный электрон в центральном островке на уровне с энергией, соответствующей полю E_t , только в течение части тактового периода. В определенный момент электрон перескакивает в один из крайних островков, что делает этот островок энергетически «невы**Рис. 3.34.** Структура одноэлектронного параметрона (*a*) и профили потенциальной энергии электрона (б), иллюстрирующие происходящие электронные процессы



годным». Если структура симметрична, то выбор между двумя крайними островками для локализации избыточного электрона происходит абсолютно произвольно. Имеет место так называемое спонтанное нарушение симметрии. Однако действие со стороны соседнего прибора даже слабого электрического поля E_s может определить направление туннелирования электрона из центрального островка. Как только потенциальный барьер W(t), создаваемый при последующем изменении тактового поля, возрастает, электрон оказывается захваченным в одном из крайних островков, и тогда поле E_s может быть выключено. В таком состоянии прибор является источником сигнального поля E_s для соседнего прибора. Знак этого поля, представляет один бит информации, что позволяет изготавливать логические элементы на основе одноэлектронных параметронов.

3.2.2.9. Проблемы и ограничения

Главные преимущества одноэлектронных приборов перед биполярными и полевыми полупроводниковыми транзисторами обусловле-

ны их намного меньшими размерами (< 100 нм) и расширенными функциональными возможностями. Однако следует иметь в виду и их недостатки.

Во-первых, работоспособность одноэлектронных транзисторов обычно ограничена областью низких температур (< 77 К). Для того чтобы они могли работать при комнатной температуре, размер квантовой точки должен быть намного меньше 10 нм.

Во-вторых, одноэлектронные транзисторы имеют высокий выходной импеданс, что связано с большим сопротивлением туннельных переходов, которое должно быть намного больше, чем h/e^2 (25,8 кОм).

В-третьих, напряжение исток—сток для одноэлектронных транзисторов должно быть меньше, чем амплитуда (размах) напряжения затвора. Это необходимо для того, чтобы обеспечить возможность использования одноэлектронных транзисторов в качестве затворов, контролирующих переключающие приборы, поскольку ограничивающий потенциал квантовой точки очень чувствителен к напряжению исток—сток.

В-четвертых, определенные трудности, связанные с воспроизводимостью характеристик одноэлектронных приборов, возникают из-за появления вблизи островка неконтролируемого заряда. Такой заряд появляется вследствие захвата диэлектрическим окружением островка хотя бы одного примесного атома. Заряд примеси поляризует островок и тем самым изменяет условия для кулоновской блокады в нем.

По мере преодоления перечисленных ограничений одноэлектронные приборы будут превращаться из лабораторных образцов в промышленную продукцию.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Как выглядит эквивалентная электрическая схема одноэлектронного транзистора?
- 2. Какие условия нужны для поддержания постоянным числа электронов в квантовой точке одноэлектронного транзистора для истока и стока?
- Какова структура одноэлектронной ловушки, одноэлектронного турникета, генератора накачки, одноэлектронного параметрона, логического инвертирующего элемента?
- Какими основными характеристиками обладают приборы на основе одноэлектронного туннелирования?
- Какие основные ограничения существуют в использовании одноэлектронных приборов?

3.2.3. Резонансное туннелирование

Туннелирование электронов в низкоразмерной структуре определяется не только характеристиками ограничивающих ее потенциальных барьеров, но и разрешенными энергетическими состояниями для электронов внутри самой структуры. При совпадении уровня Ферми инжектирующего электрода с дискретным уровнем низкоразмерной структуры, ограниченной двумя потенциальными барьерами, имеет место резкое возрастание протекающего через нее туннельного тока. Это явление получило название «*резонансное туннелирование*» (*resonant tunneling*). Оно приводит к появлению на вольтамперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением, что чрезвычайно привлекательно для создания твердотельных сверхвысокочастотных генераторов.

Типичными структурами для наблюдения этого эффекта являются квантовые колодцы, ограниченные потенциальными барьерами конечной ширины. Возможность резонансного туннелирования в таких структурах была предсказана Бомом⁸⁸ и теоретически обоснована Иогансеном⁸⁹. Однако экспериментальное подтверждение этого явления было получено лишь два десятилетия спустя⁹⁰, после того как технология формирования сверхрешеток позволила создавать структуры с высококачественными квантовыми колодцами. Энергетическая диаграмма двухбарьерной структуры и ее вольтамперная характеристика показаны на рис. 3.35.



⁸⁸ D. Bohm, Quantum Theory, Prentice Hall, Englewood Cliffs. NJ, p. 283 (1951).

⁸⁹ Л. В. Иогансен, О возможности резонансного прохождения электронов в кристаллах через систему барьеров, ЖЭТФ **45**(2), 207–213 (1963).

⁹⁰ L. Esaki, R. Tsu, Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors, IBM J. Res. Dev. 14(1), 61–65 (1970).

Классические двухбарьерные резонансно-туннельные структуры изготавливают на основе сверхрешеток GaAs/AlGaAs. В качестве «узкозонного» материала электродов и самого колодца используется GaAs, а барьеры формируются из «широкозонного» тройного соединения GaAlAs. Возможно также создание резонансно-туннельных структур на основе комбинаций полупроводник—диэлектрик, например Si/CaF₂ или Si/SiO₂.

Квантовое ограничение приводит к квантованию энергетических уровней колодца. В двумерной структуре (квантовой пленке толщиной *a*) образуется подзона, дно которой совпадает с энергией дискретного уровня колодца $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / (2m^*a^2)$. Предполагается, что в отсутствие внешнего напряжения эта подзона располагается выше уровня Ферми E_F в отделенных барьерами электродах. Электрод, с которого осуществляется инжекция электронов, называют эмиттером, а «собирающий» электрод – коллектором.

Если к структуре приложено небольшое напряжение V, то основное падение напряжения приходится на области барьеров у эмиттера и коллектора, так как их электрическое сопротивление намного больше сопротивления колодца. Именно в них происходит наиболее существенное изменение потенциального профиля энергетических зон, которое характеризуется понижением энергии на границах эмиттерный барьер/колодец и коллекторный барьер/коллектор. Однако электрический ток через структуру остается незначительным, до тех пор, пока уровень E_1 лежит выше уровня Ферми эмиттера E_{F} , с которого осуществляется эмиссия электронов. При увеличении приложенного напряжения уровень E_1 в колодце понижается, что приводит к появлению туннельного тока через эмиттерный барьер. Ограничения на туннелирование электронов из колодца в коллектор отсутствуют, так как оно происходит с более высокого энергетического уровня на более низкий. Величина туннельного тока становится максимальной при совпадении уровня Ферми эмиттера с энергетическим уровнем E_1 в колодце. Качественно это можно объяснить тем, что при $E_F = E_1$ электроны туннелируют в колодец, сохраняя свою энергию и импульс, и поэтому не задерживаются в колодце, быстро переходя из него в коллектор. Для симметричных эмиттерного и коллекторного барьеров резонансное прохождение электронов через структуру имеет место при $V = 2E_1/e$.

При дальнейшем понижении уровня E_1 электроны уже не могут туннелировать с сохранением энергии и импульса, поэтому они задерживаются в колодце. Ток через структуру уменьшается, что приводит к появлению на вольтамперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением (negative differential resistance). Дальнейшее увеличение напряжения ведет к усилению термически активируемой, надбарьерной эмиссии электронов и к соответствующему росту тока через структуру.

Зависимость туннельного тока через двумерную двухбарьерную структуру от приложенного напряжения рассчитывают, используя следующие упрощения. Предполагается, что эмиттер, колодец и коллектор разделены потенциальными барьерами в направлении оси z, а электроны в них ведут себя как свободные частицы с эффективной массой *m*^{*}. Электрон с волновым вектором **k** туннелирует через барьер из эмиттера в коллектор без рассеяния, т. е. с сохранением полной энергии и компоненты волнового вектора \mathbf{k}_{\parallel} в плоскости xy ($k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2$) — в плоскости, параллельной границе раздела между эмиттером и колодцем. Составляющая волнового вектора в направлении оси z изменяется, так как в этом направлении структура неоднородна. Кулоновским взаимодействием между электронами и связанным с ним потенциалом изображения для туннелирующих электронов обычно пренебрегают. Игнорируют также вызванное внешним смешением искривление зон вблизи границ эмиттера и коллектора с барьерами. Все эти упрощения позволяют определить прозрачность потенциального барьера $T(E_z)$ для электрона с энергией E_z путем решения одномерного уравнения Шрёдингера. Для x- и y-направлений состояния туннелирующего электрона представляют собой плоские волны с собствен-ными значениями энергии $E_{x,y} = (\hbar^2/2m^*)(k_x^2 + k_y^2)$. Полная энергия туннелирующего электрона при этом равна $E = E_{x,y} + E_z$. Плотность туннельного тока в рассматриваемой структуре рас-

Плотность туннельного тока в рассматриваемой структуре рассчитывается путем суммирования плотностей токов, соответствующих определенным вероятностям туннелирования электронов с различными энергиями, т. е. с учетом распределения электронов по энергиям в области эмиттера:

$$J = \frac{e}{4\pi^3 \hbar} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty dk_{\parallel} T(E_z) [f(E) - f(E')] \frac{\partial E}{\partial k_z}, \qquad (3.2.16)$$

где f(E) и f(E') – равновесные функции распределения Ферми-Дирака для электронов в эмиттере и коллекторе соответственно. Член [f(E) - f(E')] учитывает тот факт, что электроны туннелируют из занятых состояний в свободные; соотношение E' = E + eV связывает энергию электрона в коллекторе E' с его энергией в эмиттере E при отсутствии рассеяния; V – приложенное к структуре напряжение. Коэффициент туннельной прозрачности $T(E_z)$ потенциальных барьеров⁹¹ определяется по формуле

$$T(E_{z}) = 1 - \left| \frac{(1-Z^{2}) \left[2Z + (Z^{2}+1)AB \right] B}{(Z^{4}+1)B^{2}A + 2Z \left\{ \left[(Z^{2}+1)B - Z \right] (1-A) - ZB^{2} \right\} \right|^{2}, (3.2.17)$$

где $Z = [m_0(E_z - U)/m_1^*E_z]^{1/2}$; A = itan(ka); $k = (2m_2^*E_z)^{1/2}/\hbar$; В = tanh(χb); $\chi = [2m_1^*(U - E_z)]^{1/2}/\hbar$; U – высота барьера, m_1^* и m_2^* – эффективные массы электронов в барьере и в колодце соответственно; a u b – ширина колодца и барьера соответственно; i – мнимая единица.

Выражение (3.2.16) дает хорошее качественное согласие с экспериментом. Количественного же соответствия добиться трудно, так как для этого нужно учитывать изгиб зон и рассеяние электронов в колодце и на границах с эмиттером и коллектором, что приводит к асимметрии вольтамперной характеристики реальной структуры относительно нулевого смещения даже в том случае, когда оба барьера (а также эмиттер и коллектор) имеют одинаковые физико-топологические параметры. Более того, при повышении температуры рассеяние электронов в колодце на фононах, неоднородностях межфазных границ и на дефектах приводит к подавлению резонансного туннелирования и соответствующему уменьшению отношения максимального и минимального токов на участке вольтамперной характеристики с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Одним из наиболее удачных аналитических выражений для описания вольтамперной характеристики двухбарьерной резонансно-туннельной структуры является соотношение, полученное в приближении лоренцевской формы резонансного уровня E_1^{92} :

$$J = \frac{em^* \Gamma^2}{2\pi\hbar^3} \left[\left(\frac{E_F - E_1 + eV}{\Gamma} \right) \left[\arctan\left(\frac{E_F - E_1 + eV}{\Gamma} \right) + \arctan\left(\frac{E_1 - eV}{\Gamma} \right) \right] - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{(E_F - E_1 + eV)^2 + \Gamma^2}{(E_1 - eV)^2 + \Gamma^2} \right) \right] + J_0 \left[\exp(eV/k_BT) - 1 \right].$$

⁹¹ *Е. А. Нелин*, Импедансная модель для «барьерных» задач квантовой механики, УФН **177**(3), 307–313 (2007).

⁹² D. D. Coon, H. C. Liu, Frequency limit of double barrier resonant tunneling oscillators, Appl. Phys. Lett. **49**(2), 94–96 (1986).

Здесь $\Gamma = \hbar/\tau$ — ширина резонансного уровня; τ — среднее время жизни электрона на этом уровне; m^* — эффективная масса электронов в колодце; E_F — энергия Ферми эмиттера; E_1 — положение резонансного уровня при отсутствии напряжения смещения; последнее слагаемое с множителем J_0 описывает диффузионную составляющую тока через резонансно-туннельную структуру.

3.2.4. Приборы на основе резонансного туннелирования

Явление резонансного туннелирования позволяет создавать диоды и транзисторы, времена переключения которых составляют единицы и десятые доли пикосекунд, что соответствует диапазону частот вплоть до нескольких терагерц (10¹² Гц).

3.2.4.1. Диод

В общем случае *резонансно-туннельный диод* (resonant tunneling diode, RTD) представляет собой периодическую структуру, которая состоит из последовательно расположенных квантовых колодцев, разделенных потенциальными барьерами. Электрические контакты при этом подводятся к двум крайним противоположным областям. Чаще всего резонансно-туннельные диоды являются двухбарьерными структурами с одним квантовым колодцем и одинаковыми барьерами. Это связано с тем, что по мере увеличения числа колодцев становится все труднее реализовать условия для согласованного резонансного переноса носителей заряда. Условное обозначение и эквивалентная схема такого диода, а также общий вид его основных электрических характеристик показаны на рис. 3.36.



Рис. 3.36. Условное обозначение резонансно-туннельного диода (a), его эквивалентная схема (b), вольтамперная и вольтфарадная характеристики (b)

Эквивалентная схема резонансно-туннельного диода включает в себя управляемые напряжением источник тока I(V) и емкость C(V). а также последовательное сопротивление R. Здесь параллельная цепочка из I(V) и C(V) представляет собой собственно диод, а R_s является фактически суммой последовательных сопротивлений, таких как контактные сопротивления. Емкость С(V) чрезвычайно важна для увеличения быстродействия прибора. За исключением области напряжений вблизи токового резонанса, она приблизительно равна емкости, рассчитанной для нелегированного разделительного слоя и обедненного слоя прибора. Пик емкости в области отрицательного дифференциального сопротивления обусловлен электронами, накопленными в колодце. Их накопление происходит, поскольку при следующем за резонансом рассогласовании энергетических уровней эмиттера и колодца пришедшие в колодец электроны затрачивают определенное время на приведение своей энергии в соответствие с энергией разрешенного состояния. На такую релаксацию затрачивается конечное время, что должно учитываться при количественном расчете быстродействия. Отметим также, что I(V) и C(V) не зависят от частоты вплоть до предельных рабочих частот диода.

Отличительной особенностью резонансно-туннельного диода является наличие на его вольтамперной характеристике области отрицательного дифференциального сопротивления, что используется в большинстве его практических применений. К наиболее важным электрическим параметрам диода относятся: пиковая плотность тока (peak current density), пиковое напряжение (peak voltage) — напряжение в области пика плотности тока, долинная плотность тока (valley current density) — плотность тока в минимуме, отношение этих плотностей тока — отношение пик—долина (peak-to-valley ratio).

С ростом толщины барьера пиковая плотность тока уменьшается экспоненциально. Ее абсолютная величина, определенная путем численного моделирования, хорошо согласуется с экспериментом, тогда как расчетная величина долинной плотности тока оказывается на один-два порядка меньше экспериментальной.

Отношение пик—долина для реальных приборов при комнатной температуре варьируется от единиц до нескольких десятков (при низких температурах это отношение возрастает), хотя его расчетные значения на порядок больше. Причина такого значительного расхождения заключается в том, что при расчетах пренебрегают эффектами рассеяния, которые приводят к уширению резонансного пика и уменьшению его высоты. Пиковая плотность тока почти не чувствительна к эффектам рассеяния, тогда как долинная плотность тока (а следовательно, и отношение пик—долина) в значительной степени определяются рассеянием носителей заряда на границах колодца.

Для достижения высоких рабочих плотностей тока необходимо, чтобы барьеры были достаточно тонкими (несколько моноатомных слоев), а границы раздела — резкими и четкими. Однако экспериментально показано, что даже при оптимальных условиях формирования структуры границы раздела никогда не являются химически резкими и абсолютно плоскими. Так, например, переход между GaAs и AlAs в наиболее перспективных для практического применения сверхрешетках на основе этих полупроводников происходит в пределах 1—4 монослоев. Поэтому потенциальный барьер на их границе не имеет форму идеальной ступеньки, а размыт и зависит от рельефа поверхности границы. Это приводит к значительному уменьшению отношения пик—долина на вольтамперной характеристике диода и является одной из причин различия между теорией резонансного туннелирования и экспериментальными данными, что проиллюстрировано на рис. 3.37.

С точки зрения практического использования резонансно-туннельных диодов наиболее привлекательной характеристикой является их чрезвычайно высокая скорость переключения. Обсуждая факторы, влияющие на быстродействие этих диодов, важно различать два характерных времени отклика: время, необходимое для туннелирования (оно обусловлено квантовыми механизмами), и время, которое требуется для зарядки емкости диода — так называемое *RC*-время. Время туннелирования определяется временем прохождения электрона через барьер τ_t и временем его жизни в потенциальном колодце τ_n . Время прохождения через барьер толщиной *a* приближенно равно $\tau_t \approx a/v_n$, где v_n – скорость движения электрона с резонансной энергией E_n .



Рис. 3.37. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для резонансно-туннельного диода GaAs–AlAs: *a* – плотность пикового тока; *б* – отношение токов в пике и долине *PVR*

В структурах с барьерами конечной толщины при любых значениях поперечной компоненты импульса (энергии) электрона его волновая функция не локализована полностью внутри колодца. Однако существуют значения энергии (близкие к дискретным резонансным уровням изолированного колодца), при которых, вследствие интерференции отраженных от барьеров электронных волн, амплитуда волновой функции внутри колодца намного больше, чем вне его. Эти уровни метастабильны: среднее время жизни электрона на таком резонансном уровне τ_n конечно, что приводит к уширению этого уровня. Ширина уровня Γ_n связана с τ_n соотношением неопределенностей

$$\Gamma_n = \hbar/\tau_n. \tag{3.2.19}$$

Значения Γ_n и τ_n экспоненциально зависят от толщины и высоты барьера, а также от ширины колодца, определяющей энергию резонансного уровня E_n относительно его дна.

При указанных соотношениях минимальное время резонансного туннелирования (обратно пропорциональное сумме $1/\tau_n + 1/\tau_i$) составляет десятые доли пикосекунды и определяет максимально достижимое быстродействие резонансно-туннельных полупроводниковых элементов наноэлектроники. В реальных же приборах неровности границ и неупругое рассеяние приводят к увеличению времени туннелирования.

На практике быстродействие резонансно-туннельных диодов ограничивается не только временем туннелирования, но и временем зарядки емкости, т. е. постоянной $R_s C(V)$. Это хорошо видно из эквивалентной схемы, приведенной на рис. 3.36, δ .

При обсуждении достоинств резонансно-туннельных диодов заслуживает внимания их сравнение с диодами Исаки (туннельными диодами). Диоды Исаки содержат сильно легированный p-n-переход и имеют похожие вольтамперные характеристики. Одно из наиболее важных преимуществ резонансно-туннельных диодов — это возможность получить высокую плотность максимального тока при относительно низкой емкости. В них достигнута чрезвычайно высокая плотность тока — $6.8 \cdot 10^5$ А/см² — при удельной емкости около $1.5 \cdot 10^{-7}$ Ф/см². Поэтому показатель скорости, определяемый как отношение удельной емкости к пиковой плотности тока, меньше 0.22 пс/В, т. е. намного меньше, чем для диодов Исаки, в которых он превышает 10 пс/В. Такое сильное различие связано с тем, что плотность тока в резонансно-туннельных диодах можно увеличить путем изменения толщины барьера и ямы, т. е. без уменьщения толщины обедненного слоя. Повы-

сить плотность тока в диодах Исаки можно лишь за счет увеличения концентрации примеси. Следовательно, максимальное быстродействие резонансно-туннельных диодов оказывается намного больше, чем у диодов Исаки. Более того, в резонансно-туннельных диодах удается избежать деградации, наблюдаемой в диодах Исаки из-за диффузионного перераспределения примесей вблизи сильно легированного p-n-перехода. Предельные рабочие частоты реальных резонансно-туннельных диодов составляют сотни мегагерц, а теоретический предел лежит в терагерцевом диапазоне.

3.2.4.2. Транзисторы

Добавление управляющего электрода к резонансно-туннельному диоду превращает последний в **резонансно-туннельный тран**зистор (resonant tunneling transistor) и расширяет возможности его применения.

Условное обозначение резонансно-туннельного транзистора в электрических схемах и его вольтамперная характеристика изображены на рис. 3.38. Потенциал, подаваемый на дополнительный электрод, смещает вольтамперную характеристику диода вдоль оси тока.

Возможна также комбинация резонансно-туннельного диода с обычным транзистором. Этот вариант использован для создания **резонансно-туннельного биполярного транзистора** (resonant tunneling bipolar transistor) и **резонансно-туннельного транзистора на горячих электронах** (resonant tunneling hot electron transistor).

Резонансно-туннельный биполярный транзистор представляет собой биполярный транзистор с резонансно-туннельной структурой, встроенной в область перехода эмиттер/база или в саму базу. У резонансно-туннельного транзистора на горячих электронах эта структура встраивается в эмиттер. Такие приборы имеют отрица-

Рис. 3.38. Условное обозначение резонансно-туннельного транзистора в электрических схемах и его вольтамперные характеристики





Рис. 3.39. Управляемый затвором резонанснотуннельный диод на основе GaAs—AlAs

тельную крутизну вольтамперной характеристики в схеме включения с заземленным эмиттером.

Кроме перечисленных приборов существуют также транзисторные структуры, представляющие собой управляемые затвором pesonancho-туннельные duodы (gated resonant tunneling diodes). С целью управления условиями резонанса тока затворы в них изготавливают в виде барьеров Шоттки или p-n-переходов вокруг эмиттера. На рис. 3.39 показан пример такого прибора. В нем область эмиттера (а следовательно, и эмиттерный ток) можно модулировать с помощью потенциала на затворе, выполненного в виде окружающего эмиттер p-n-перехода. Такое управление эмиттерным током позволяет управлять максимальным током, протекающим через структуру в резонансных условиях.

3.2.4.3. Логические элементы

Резонансно-туннельные диоды и транзисторы применяются как в аналоговых, так и в цифровых интегральных микросхемах в качестве элементов, имеющих вольтамперную характеристику с участком отрицательного дифференциального сопротивления. Однако далее мы рассмотрим только принципы построения оригинальных сверхбыс-тродействующих логических вентилей, работа которых основана на переходе из моностабильного в бистабильное состояние (monostable-bistable transition logic elements – MOBILEs)⁹³. Такой переход имеет место в схеме, состоящей из двух последовательно соединенных приборов с отрицательным дифференциальным сопро-

⁹³ Предложены в работе: *T. Akeyoshi, K. Meazawa, T. Mitzutani*, Weighted sum threshold logic operation of MOBILE (monostable-bistable transition logic element) using resonant-tunneling transistors, IEEE Electron Dev. Lett. **14**(10), 475–477 (1993).



Рис. 3.40. Схема построения, нагрузочные кривые и соответствующие им диаграммы потенциальной энергии для базового элемента, обеспечивающего переход из моностабильного в бистабильное состояние

тивлением. При этом один из приборов должен иметь третий вывод для модуляции пикового тока. На рис. 3.40 показаны нагрузочные кривые и соответствующие этой схеме диаграммы потенциальной энергии.

Когда напряжение смещения меньше удвоенного пикового напряжения $2V_p$, на вольтамперной характеристике имеется всего одна устойчивая точка (рис. 3.40, *a*). Если напряжение смещения превышает $2V_p$, то эта точка расщепляется на две ветви, S1 и S2 (рис. 3.40, *в*). Небольшое различие пиковых токов у двух приборов определяет состояние схемы после перехода. Например, больший пиковый ток в задающем приборе (нижний резонансно-туннельный диод или транзистор) дает стабильную точку S1 (штриховая линия). Различие пиковых токов может быть слишком мало для переключения, так как в точке перехода (рис. 3.40, *б*) система очень чувствительна к их разнице. При периодическом изменении напряжения смещения V_{bias} схема работает как логический вентиль.

Привлекательной особенностью электронных приборов на основе резонансного туннелирования в сравнении с другими наноэлектронными приборами является возможность их изготовления тралишионными лля микроэлектроники технологическими методами. Нанометровые размеры (< 10 нм) в них важны лишь по толщине структуры для формирования туннельных барьеров и квантовых колодцев. В плоскости же это могут быть микронные и субмикронные элементы (в зависимости от требуемых рабочих токов). Большие, чем у других наноэлектронных приборов, рабочие токи обеспечивают и более высокую помехоустойчивость резонансно-туннельных структур. Их рабочий температурный диапазон определяется высотой потенциальных барьеров, окружающих квантовый колодец. Более высокие барьеры, хотя и снижают величину туннельного тока при неизменной толщине барьера, но вместе с этим и понижают ток, связанный с тепловым возбуждением и надбарьерной эмиссией электронов в колодец. Использование в качестве материала барьера широкозонных полупроводников и диэлектриков обеспечивает надежное функционирование таких структур при комнатных температурах.

В заключение раздела следует отметить, что наиболее важными особенностями рассмотренных наноэлектронных приборов на основе туннельных эффектов являются их расширенные (по сравнению с традиционными приборами) функциональные возможности, связанные с уникальной формой вольтамперных характеристик, а также высокое быстродействие. Поэтому такие приборы играют важную роль в разработке сверхбыстродействующих интегральных микросхем со сверхвысокой степенью интеграции. Предельные рабочие частоты экспериментальных образцов приборов на туннельных эффектах составляют сотни мегагерц. Теоретические оценки предполагают их работоспособность на частотах в десятки гигагерц по мере совершенствования конструкций и технологии изготовления этих приборов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое резонансное туннелирование?
- Какие параметры определяют плотность туннельного тока в резонансно-туннельной структуре?
- Каковы особенности и основные параметры вольтамперных характеристик резонансно-туннельных структур?
- 4. Какие явления подавляют резонансное туннелирование?
- Как построена эквивалентная электрическая схема резонансно-туннельного диода?
- 6. Чем вызван пик емкости на вольтфарадной характеристике резонансно-туннельных диодов?

- 7. Как взаимосвязаны вольтамперные характеристики резонансно-туннельного диода и резонансно-туннельного транзистора на его основе?
- 8. В чем заключается принцип построения логических вентилей на последовательно соединенных резонансно-туннельных структурах?
- 9. Какими основными характеристиками обладают электронные приборы на основе эффекта резонансного туннелирования?

3.3. СПИН-ЗАВИСИМЫЙ ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Изучением специфических явлений, связанные со спин-зависимым транспортом носителей заряда в твердотельных структурах, и разработкой электронных приборов на их основе занимается новое направление науки и техники — спинтроника (spintronics), названное так, поскольку именно спин электрона (наравне с его зарядом) используется для электронной обработки информации. Как самостоятельное направление научных исследований и инженерных разработок спинтроника сформировалась только в конце ХХ века в результате накопления фундаментальных знаний и изготовления первых электронных приборов со спин-зависимым транспортом носителей заряда методами обычной микроэлектронной технологии и быстро развивающейся нанотехнологии. Интерес к спинтронным электронным приборам обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, ожидается, что характеристики таких приборов будут значительно лучше, чем у их полупроводниковых аналогов. Во-вторых, спинтронные приборы могут обеспечить элементную базу для реализации квантовых вычислений и основанных на них квантовых компьютеров. При этом они потребляют значительно меньшую мощность за счет того, что для переключения спина требуется гораздо меньшая энергия, чем для переноса заряда.

Устройства спинтроники обладают высоким быстродействием, поскольку в них для переключения из одного состояния в другое достаточно лишь развернуть спин в обратном направлении, а не перемещать в пространстве заряд и связанную с ним массу, как в полупроводниковых структурах. Учитывая тот факт, что в природе возможны лишь две противоположные ориентации спинов носителей заряда (их условно обозначают как «спин-вниз» и «спин-вверх») определенная ориентация спина носителя заряда может быть использована в качестве одного бита информации.

Спиновые эффекты проявляются как в индивидуальном, так и в коллективном поведении носителей заряда в транспортных процессах в микроэлектронных и наноэлектронных структурах, помещенных в магнитное поле. Их главной характеристикой является *магнитосопротивление* (*magnetoresistance*) — относительное изменение электрического сопротивления материала или структуры в магнитном поле. Количественно величина магнитосопротивления определяется как выраженное в процентах отношение $\Delta R/R_0$, где $\Delta R = R_H - R_0$; ΔR — изменение сопротивления в магнитном поле; R_0 , R_H — сопротивление при нулевом и рабочем магнитном поле соответственно. Магнитосопротивление характеризует спиновые эффекты при диффузионном и баллистическом транспорте носителей заряда, а также при туннелировании.

Положительное значение магнитосопротивления соответствует росту сопротивления в магнитном поле. В отсутствии магнитного поля носители заряда движутся прямолинейно между двумя столкновениями (актами рассеяния), а в магнитном поле, приложенном перпендикулярно направлению электрического поля, их траектории приобретают форму циклоиды. Проходя то же расстояние между двумя столкновениями по циклоиде, они проходят меньшее расстояние в линейном направлении. В магнитном поле напряженностью Н носители заряда за время свободного пробега продвигаются вдоль приложенного электрического поля на расстояние $L \sim L_0(1 - \mu^2 H^2/2)$, где L_0 и μ – длина свободного пробега и подвижность носителей заряда в отсутствие магнитного поля соответственно. В илеальном случае положительное магнитосопротивление должно возрастать пропорционально H². Отклонение от этой зависимости в наноструктурах связано с заметным спин-зависимым рассеянием носителей заряда.

В объемных материалах и в наноструктурах имеет место и отрицательное магнитосопротивление, т. е. уменьшение сопротивления в магнитном поле. Природа отрицательного магнитосопротивления различна: спин-зависимое рассеяние носителей заряда на примесях и кластерах дефектов, дипольное взаимодействие с этими дефектами, прыжковый перенос носителей заряда.

Доминирующую роль в переносе носителей может играть прыжковая проводимость за счет локализованных на магнитных примесях носителей. Согласно модели Шкловского—Эфроса⁹⁴, с увеличением напряженности магнитного поля сопротивление уменьшается пропорционально $\exp(-AH^2)$. Это связано с изменением вероятности захвата носителей заряда в локализованные состояния, что, в конечном счете, влияет на их подвижность.

⁹⁴ B. I. Shklovskii, B.Z. Spivak, Scattering and interference phenomena in variable range hopping conduction, in: Hopping transport in solids, Elsevier, Amsterdam, p. 271 (1991).

Следует иметь в виду — в экспериментах по измерению магнитосопротивления часто наблюдается его знакопеременное поведение в слабых магнитных полях отрицательное магнитосопротивление, а при увеличении напряженности магнитного поля — положительное. В реальных образцах знак и величина магнитосопротивления определяются суперпозицией названных явлений.

Другим важным аспектом коллективного проявления спиновых эффектов в твердых телах является магнитооптическое взаимодействие, наиболее проявляющееся в магнитных полупроводниках. Этой группе материалов наряду с типичными полупроводниковыми свойствами присущи и магнитные свойства, определяемые преимущественной ориентацией спинов носителей заряда. Примером таких материалов могут служить так называемые разбавленные магнитные полупроводники, представляющие собой классические полупроводники – GaAs, Si и др., в состав которых в значительных концентрациях введены атомы магнитных элементов, чаще всего марганца. Поглощение такими полупроводниками света зависит от его оптической поляризации. Соответственно и излучают они свет с определенной поляризацией, что находит применение для квантового кодирования и декодирования оптически передаваемой информации.

Ниже будут рассмотрены спин-зависимые транспортные явления в твердых телах и их особенности в наноразмерных структурах, а также приведены примеры интегральных спинтронных приборов, которые уже нашли применение в системах получения, обработки и хранения информации.

3.3.1. Гигантское магнитосопротивление

Многослойные тонкопленочные структуры из чередующихся слоев немагнитного и магнитного материалов демонстрируют значительное изменение сопротивления в магнитном поле. Это явление называют эффектом гигантского магнитосопротивления (giant magnetoresistance effect)⁹⁵. За его открытие А. Ферт и П. Грюнберг в 2008 г. были удостоены Нобелевской премии по физике. Эффект наблюдается, когда электрический ток пропускают как в плоскости слоев, так и перпендикулярно им. Эти две основные конфигурации

⁹⁵ Впервые описан в работе *M. N. Baibich et al.*, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, Phys. Rev. Lett. **61**(21), 2472-2475 (1988) и независимо в *G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn*, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B **39**(7), 4828-4830 (1989).



Рис. 3.41. Эффект гигантского магнитосопротивления в тонкопленочной структуре с параллельным плоскости слоев протеканием тока: a – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев обусловливает высокое сопротивление; δ – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев – низкое сопротивление

называются конфигурациями с протеканием тока в плоскости (current-in-plane, CIP) и с протеканием тока перпендикулярно ей (current-perpendicular-to-plane, CPP).

Тонкопленочная структура с параллельным плоскости слоев протеканием тока схематически показана на рис. 3.41. Ферромагнитные слои с противоположной намагниченностью могут быть получены путем осаждения в соответствующих по ориентации магнитных полях. В отсутствие магнитного поля сопротивление максимально при противоположном направлении магнитных моментов соседних ферромагнитных слоев. При этом электроны со спином, направленным вдоль вектора намагниченности одного слоя, не могут перемещаться по материалу с противоположной намагниченностью, поскольку в нем нет доступных для них энергетических состояний. Это приводит к отражению электронов от границ таких слоев и отсутствию в них тока.

Сопротивление структуры минимально, когда магнитные моменты слоев ориентированы по направлению внешнего магнитного поля. Магнитное поле, необходимое для параллельной ориентации всех слоев, обычно называется полем насыщения. При низких температурах уменьшение сопротивления может достигать нескольких сотен процентов. Наиболее ярко этот эффект проявляется в многослойных структурах Fe/Cr и Co/Cu. Он усиливается с ростом числа слоев и достигает своего максимума для 100 слоев (при толщине каждого слоя в несколько нанометров). Взаимная ориентация магнитных моментов двух соседних магнитных слоев зависит от толщипромежуточного ны разлеляющего ИХ немагнитного слоя. изменяясь от параллельной как в ферромагнетике до антипараллельной как в антиферромагнетике. Это явление называют осциллирующим обменным взаимодействием (oscillatory exchange coupling). Оно приводит к периодическому изменению магнитосопротивления при изменении толщины немагнитного слоя. Эффект гигантского магнитосопротивления имеет место только при таких значениях толщины немагнитного слоя, для которых осуществляемая через него обменная связь достаточна для антипараллельной ориентации магнитных моментов магнитных слоев.

С ростом напряженности магнитного поля магнитосопротивление постепенно уменьшается. Это связано с тем, что внешнее магнитное поле, ориентируя магнитные моменты магнитных слоев в одном направлении, должно преодолеть обменную связь, которая стремится ориентировать их антипараллельно (при данной толщине немагнитного слоя). Полная ориентация магнитных моментов в одном направлении достигается только в таком поле насыщения, величина которого близка к полю обменной связи.

Магнитосопротивление структур с перпендикулярным плоскости структуры протеканием тока обычно больше, чем в структурах с протеканием тока параллельно ее плоскости. Это связано с отсутствием шунтирующего тока, проходящего по разделяющим ферромагнитные слои промежуточным немагнитным слоям и по их границам. В этом случае при пересечении каждой границы раздела многослойной структуры все носители испытывают спин-зависимое рассеяние. Однако низкое сопротивление полностью металлических структур требует применения методов нанолитографии для изготовления вертикальных элементов с очень малым поперечным сечением, чтобы получить достаточное для практической регистрации изменение сопротивления.

Особенности транспортных процессов при протекании тока перпендикулярно плоскости структуры ферромагнетик/немагнитный проводник/ферромагнетик проиллюстрированы на рис. 3.42. Ток, возникающий в структуре под действием напряжения, имеет две составляющие, соответствующие электронам со спином вверх и со спином вниз. В отсутствие рассеяния по спину их смещивания не происходит.

В ферромагнетиках в отличие от немагнитных материалов энергетические спектры для электронов со спином вниз и со спином вверх различны (это показано на рисунке). Электроны с областью разрешенных состояний выше уровня Ферми участвуют в транспортных процессах в качестве свободных носителей заряда. Разрешенные состояния электронов с противоположной ориентацией спина лежат ниже уровня Ферми, что исключает для них возможность свободно перемещаться в ферромагнетике. Переходя из



Рис. 3.42. Спин-поляризованный транспорт электронов через слоистую структуру ферромагнетик/немагнитный проводник/ферромагнетик: a – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев – высокое сопротивление; δ – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев – низкое сопротивление

одного ферромагнетика в другой, электроны занимают вакантные места только со своей спиновой поляризацией. Энергетический спектр спин-поляризованных электронов в ферромагнетиках описывается параболой для каждой спиновой составляющей. Разность между дном зоны «спин-вверх» и дном зоны «спин-вниз» поляризованных электронов отражает степень спиновой поляризации электронов в материале и количественно описывается характеристикой молекулярного поля h_0 .

Когда намагниченности двух ферромагнетиков направлены противоположно друг другу (антипараллельны), то выходящие из одного ферромагнетика спин-поляризованные носители не могут попасть в другой ферромагнетик, не найдя соответствующих их спину вакантных мест в нем. Они рассеиваются на границе раздела, вызывая рост сопротивления.

Напротив, одинаковое направление намагниченностей обоих ферромагнетиков гарантирует одинаковую поляризацию спинов инжектируемых электронов и электронных состояний в соседнем ферромагнитном слое. Таким образом, рассеяние носителей на границах раздела сводится к минимуму, что соответствует самому низкому сопротивлению структуры.

Толщину слоев выбирают, как правило, исходя из требования, чтобы в каждом слое расстояние, на котором электрон сохраняет определенную ориентацию своего спина, было намного больше толщины этого слоя. Такое условие обычно хорошо выполняется при толщине слоя менее 10 нм. Электрон должен иметь возможность пройти через большое число слоев, прежде чем ориентация его спина изменится. На всем пути следования электрона каждая магнитная граница раздела может играть для его спина роль своеобразного фильтра. Чем больше рассеивающих границ раздела пересекает электрон, тем сильнее эффект «фильтрования». Это и объясняет увеличение гигантского магнитосопротивления с ростом числа слоев.

Спин-зависимое рассеяние электронов на границе раздела обусловлено также рассогласованием периодов кристаллических решеток контактирующих материалов. Кроме того, оно зависит от степени согласования уровней Ферми и спиновых подзон на этих границах.

Тонкопленочная структура, состоящая из двух магнитных слоев, обычно рассматривается как **спиновый вентиль** (spin valve). Он конструируется так, чтобы магнитный момент одного из этих слоев был устойчив к изменению направления внешнего магнитного поля, а магнитный момент другого слоя при таких же условиях легко изменял свое направление на противоположное. Этот магнитомягкий слой действует, таким образом, как клапан, чувствительный к внешнему магнитному полю. Типичное значение изменения сопротивления при его перемагничивании составляет около 1% в расчете на 1 Э.

Спиновые вентили, изготовленные методами обычной микроэлектронной технологии, применяются для контроля магнитных полей, магнитной записи информации и других приложений.

Метод, наиболее часто используемый для антипараллельной ориентации магнитных моментов двух магнитных пленок в структуре спинового вентиля, заключается в последовательном осаждении двух ферромагнитных материалов, по-разному реагирующих на магнитные поля (например, кобальт и пермаллой Ni₈₀Fe₂₀). Коэрцитивная сила у пермаллоя меньше, чем у кобальта. Допустим, что в данной пленочной структуре пермаллой и кобальт первоначально намагничены в одном и том же направлении (состояние с низким сопротивлением). Если к структуре прикладывается противоположное по направлению магнитное поле с напряженностью больше коэрцитивной силы пермаллоя, но меньше коэрцитивной силы кобальта, то достигается состояние с антипараллельными (встречными) ориентациями магнитных моментов, т. е. состояние с высоким сопротивлением.

Усовершенствование методики изготовления двух магнитных слоев с различными магнитными свойствами достигается при использовании контакта антиферромагнетика с ферромагнитным слоем (для эффективного «связывания» магнитных моментов ферромагнитного слоя). При соответствующих условиях осаждения и отжига антиферромагнетик и ферромагнетик взаимодействуют, образуя тонкий промежуточный слой из их смеси, т. е. они «связываются» (в том, что касается магнитных свойств) на границе раздела. Связанный ферромагнитный слой перемагничивается при более высоких напряженностях магнитных полей — вплоть до 10⁵ А/м. Такая структура обычно называется искусственным антиферромагнетиком. Когла один из ее ферромагнитных слоев «связывается» своей внешней поверхностью с антиферромагнитным слоем, то образуется структура, очень устойчивая к чрезвычайно высоким полям и температурам, вплоть до температуры Нееля для антиферромагнетика. В результате материал может иметь высокое сопротивление в широком диапазоне внешних магнитных полей. Два магнитных слоя из одного материала, разделенные немагнитным проводящим материалом, могут иметь различные поля перемагничивания, если их геометрические размеры отличаются и лежат в нанометровом диапазоне (сравнимы с размерами магнитных доменов в них).

При комнатной температуре магнитосопротивление спиновых вентилей обычно составляет 5–10%, а поле насыщения находится в диапазоне между 800 и 8000 А/м.

Высокая чувствительность таких структур к изменению магнитного поля позволила создать на их основе обширное семейство датчиков, считывающих магнитных головок, интегральных элементов памяти.

Для теоретического описания эффекта гигантского магнитосопротивления в структурах с протеканием тока перпендикулярно плоскости структуры предложена следующая модель⁹⁶. Перенос спин-поляризованных электронов из ферромагнитного слоя в немагнитный сопровождается накоплением их вблизи границы раздела со вторым ферромагнитным слоем, поскольку не все прибывшие к этой границе электроны могут разместиться в принимающем ферромагнитном электроде. Это приводит к усилению спин-зависимого межфазного рассеяния, которое может быть представлено связанным с границей раздела электрическим сопротивлением. При переносе носителей заряда вдоль границ слоя

⁹⁶ T. Valet, A. Fert, Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers, Phys. Rev. B 48(10), 7099-7113 (1993).

(в процессе планарного транспорта) этого не происходит, потому что нет значительного переноса заряда через границы раздела.

При вычислении поперечного сопротивления слоистой структуры ферромагнетик/немагнитный проводник/ферромагнетик значения сопротивлений, соответствующих объемному рассеянию и рассеянию на границах раздела, должны быть включены в общее сопротивление. Следует отметить, что в многослойной структуре накопление спинов, индуцированное взаимодействием последовательно расположенных границ раздела, частично взаимно компенсируется. Это делает вычисление общего сопротивления более сложным, чем для простого последовательного соединения резисторов, моделирующих рассеяние на границах раздела и в объеме. Кроме того, вклад в него объемного спин-зависимого рассеяния определяется соотношением между толщиной материала и длиной спиновой релаксации.

Выражение для отнесенного к обратной намагниченности сопротивления спинового накопления в расчете на единицу площади одной границы имеет вид:

$$\boldsymbol{r}_l = 2\beta^2 \rho_f \, \boldsymbol{l}_{sf^*} \tag{3.3.1}$$

Здесь I_{gf} — длина спиновой релаксации в ферромагнитном материале, а коэффициент объемной спиновой асимметрии $\beta = (\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow})/(\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow})$ вероятно близок к коэффициенту спиновой поляризации материала и используется для описания изменения удельного сопротивления ферромагнетика как функции ориентации спинов проходящих через него электронов:

$$\rho_{\uparrow} = 2\rho_{d}[1 - \beta] \quad \mu \quad \rho_{\downarrow} = 2\rho_{d}[1 + \beta], \quad (3.3.2)$$

где ρ_f — независящее от спина объемное удельное сопротивление. Накопление спинов приводит к асимметрии тока и увеличению электрического поля с обеих сторон от границы раздела на длине l_{sf} . Зависимость сопротивления структуры ферромагнетик/не-

Зависимость сопротивления структуры ферромагнетик/немагнитный материал/ферромагнетик в перпендикулярном слоям направлении в расчете на единицу площади от толщины ферромагнитных слоев d_f и толщины слоев немагнитного металла d_n при d_f , $d_n << l_{sf}$ определяется выражением

$$r^{(p,ap)} = \frac{1}{\frac{1}{r_{+}^{(p,ap)} + 1/r_{-}^{(p,ap)}}},$$
(3.3.3)

где верхние индексы «*p*» и «*ap*» относятся, соответственно, к параллельной и антипараллельной намагниченностям смежных магнитных слоев;

$$r_{+(-)}^{(p)} = 2\rho_f d_f [1 + (-)\beta] + 2\rho_n d_n, \qquad (3.3.4)$$

$$r_{+(-)}^{(ap)} = \left[r_{+}^{(p)} + r_{-}^{(p)}\right]/2.$$
(3.3.5)

Параметры с нижним индексом «*n*» относятся к немагнитному металлу.

И, наконец, изменение сопротивления структуры, составленной из *М* периодически повторяющихся пар слоев ферромагнетик / немагнитный материал, определяется выражением

$$\left[R^{(ap)} - R^{(p)}\right]R^{(ap)} = (\beta \rho_f d_f M + 2\gamma r_b M)^2.$$
(3.3.6)

Для относительного изменения сопротивления получаем

$$GMR = \left[R^{(ap)} - R^{(p)} \right] / R^{(ap)} =$$

= $(\beta \rho_f d_f + 2\gamma r_b)^2 / (\rho_f d_f + \rho_n d_n + 2r_b)^2$ (3.3.7)

Здесь, как и в случае объемного удельного сопротивления, межфазный коэффициент спиновой асимметрии γ и не зависящее от спина сопротивление границы раздела r_b отражают влияние эффекта накопления спинов:

$$\mathbf{r}_{\uparrow} = 2\mathbf{r}_{b} [1 - \gamma] \quad \mathbf{M} \quad \mathbf{r}_{\downarrow} = 2\mathbf{r}_{b} [1 + \gamma]. \tag{3.3.8}$$

Представленный макроскопический подход допускает оценку вкладов объемного и межфазного спин-зависимого рассеяния в сопротивление структуры, а также демонстрирует возможность разработки приборов на основе эффекта гигантского магнитосопротивления, в которых используется транспорт носителей через многослойные структуры, образованные чередованием магнитных и немагнитных материалов.

Следует иметь в виду, что приведенные представления пригодны для использования в проектировании спинтронных приборов, рассчитанных для величин плотности спин-поляризованного тока до 10^6 A/cm². При бо́льших сплотностях тока, начиная с $10^{6}-10^7$ A/cm², в спиновом вентиле усиливается взаимодействие свободных спин-поляризованных носителей заряда с электронными оболочками атомов решетки магнитного материала. В результате атомы магнитного материала стремятся сориентировать свои магнитные моменты в том же направлении, что и спины окружающих их свободных электронов. Это явление получило название «передача спина» (spin transfer torque). С ростом плотности тока передача спина может приводить к изменению направления намагниченности одного из слоев даже в отсутствие внешнего магнитного поля либо,



Рис. 3.43. Перенос спина в структуре ферромагнетик/немагнитный проводник/ферромагнетик

в неустойчивом режиме, к колебаниям намагниченности в микроволновом диапазоне.

процессы, приводящие к Рассмотрим передаче спина (рис. 3.43). Предполагается⁹⁷, что в спин-поляризованном токе, инжектируемом из ферромагнитного слоя F1. спин свободных электронов ориентирован под определенным углом по отношению к оси намагничивания второго ферромагнитного слоя F2. Когда этот ток проходит через слой F2, обменное взаимодействие выстраивает спины электронов вдоль оси намагниченности этого слоя. Так как обменное взаимодействие сохраняет суммарный спин в F2. вынужденная исчезнуть поперечная составляющая поляризации спина свободных электронов приводит к возникновению спинового врашающего момента, изменяющего направление намагниченности данного слоя. Разная ориентация намагниченности слоев F1 и F2 предполагает, что носители заряда при пересечении ими границы слоя F2 должны подстраиваться к новой оси намагничивания. Такая подстройка происходит на расстояниях длины волны Ферми $x \sim \lambda_{F}$. Момент сил, изменяющих направление намагниченности слоя F2, зависит от плотности протекающего через него тока. При плотностях тока, превышающих некоторый порог, происходит перемагничивание. Существенно, что порог перемагничивания при этом определяется процессами рассеяния носителей заряда в этом слое.

На расстояниях $x > \lambda_F$, а это порядка I нм, поток электронов с переориентированными спинами сохраняется на расстояниях длины спиновой релаксации l_{st} . При этом неравновесная добавка к эффек-

⁹⁷ J. C. Slonczewski, Current-Driven excitation of magnetic multilayers, J. Mag. Mag. Mater. **159** L1–L7 (1996); L. Berger, Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current, Phys. Rev. B **54**(13) 9353–9358 (1996).

тивному магнитному полю в слое F2 вызывает в нем рост магнитной энергии. При достижении определенных значений энергии с ростом плотности тока произойдет соответствующее изменение намагниченности, сопровождаемое понижением магнитной энергии. Слой F2 перейдет в новое стабильное магнитное состояние.

Явления передачи спина и связанное с ними изменение направления намагниченности наноструктур перспективно для создания переключаемых током спинтронных приборов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. Что такое спинтроника?
- 2. Что такое магнитосопротивление?
- 3. В чем измеряется магнитосопротивление?
- 4. В чем суть эффекта гигантского магнитосопротивления?
- 5. Какие материалы чаще используют в тонкопленочных структурах, демонстрирующих эффект гигантского магнитосопротивления?
- 5. Что такое спиновой вентиль?
- Какие процессы требуют учета при расчете магнитосопротивления тонкопленочных структур?

3.3.2. Спин-контролируемое туннелирование

Туннелирование электронов между двумя по-разному намагниченными ферромагнитными слоями, разделенными тонким слоем диэлектрика, предполагает зависимость туннельного тока от магнитного поля. Определенная намагниченность ферромагнитных слоев обеспечивается путем их осаждения в магнитном поле.

Процесс туннелирования, существенно зависящий от ориентации спинов носителей заряда в электродах, управляется намагниченностью ферромагнитного материала (рис. 3.44). Туннельная структура имеет большое сопротивление, когда намагниченности двух ферромагнитных слоев направлены в разные стороны. Сопротивление структуры значительно уменьшается, когда во внешнем магнитном поле намагниченности слоев становятся направленными в одну сторону, что обычно называют эффектом туннельного магнитосопротивления (tunneling magnetoresistance effect)⁹⁸. Как и в случае эффекта гигантского магнитосопротивления, это явление часто описывается в терминах магнитосопротивления туннельного перехода.

⁹⁸ Впервые описан в работе: *M. Julliere*, Tunneling between ferromagnetic films, Phys. Lett. A **54**(3), 225–226 (1975).



Рис. 3.44. Туннелирование спин-поляризованных электронов через слоистую структуру ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик: *a* – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев – высокое сопротивление; *б* – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев – низкое сопротивление

Типичные многослойные структуры для спин-зависимого туннелирования формируются из ферромагнитных слоев Co, CoCr, CoFe, CoFeB или других ферромагнитных сплавов, разделенных тонкими слоями диэлектриков (Al_2O_3 , MgO, Ta₂O₅), толщина которых может достигать нескольких нанометров. Магнитосопротивление туннельных переходов является функцией приложенного напряжения, напряженности магнитного поля и температуры. В отсутствие магнитного поля и при низких напряжениях (в диапазоне от единиц до сотен милливольт) проводимость идеального туннельного перехода почти постоянна. При более высоких значениях напряжения наблюдается близкая к параболической зависимость проводимости от напряжения.

Типичные зависимости магнитосопротивления от направления и напряженности магнитного поля показаны на рис. 3.45. Две кривые для каждой структуры соответствуют двум противоположным начальным направлениям приложенного магнитного поля (сплошные – большим положительным, а пунктирные – большим отрицабольших положительных начальных тельным). При полях магнитосопротивление перехода невелико, так как направления намагниченности обоих ферромагнитных электродов и, следовательно, их спиновые поляризации совпадают (сплошные кривые). По мере того как напряженность магнитного поля уменьшается до нуля, магнитосопротивление начинает возрастать. После изменения направления поля магнитосопротивление быстро увеличивается и проходит через максимум, соответствующий противоположной намагниченности материала электродов. В противоположно направленном магнитном поле намагниченность электрода с более низкой коэрцитивной силой ориентируется в новом направлении, тогда как второй электрод (с более высокой коэрцитивной силой) остается намагниченным в первоначальном направлении поля. Намагниченности двух электродов оказываются антипараллельными друг другу. Заметим, что коэрцитивная сила ферромагнитной пленки легко контролируется условиями ее осаждения (напряженностью магнитного поля, температурой подложки, наличием зародышевого слоя, толщиной пленки, геометрическими факторами и т. д.).

При дальнейшем увеличении напряженности поля наступает момент, когда она становится уже достаточной для того, чтобы ориентировать намагниченность второго ферромагнитного электрода в направлении поля. Намагниченности слоев из антипараллельных становятся параллельными. Магнитосопротивление падает до своего первоначального значения. В сильных полях происходит насыщение намагниченности обоих электродов и кривые на графике (см. рис. 3.45) соединяются. Когда направления намагниченности совпадают, вероятность туннелирования очень высока: туннельный ток достигает своего максимума, снижая сопротивление перехода. При антипараллельной ориентации вероятность туннелирования и ток низки, что соответствует более высокому сопротивлению перехода.

При моделировании спин-зависимого туннелирования между двумя по-разному намагниченными ферромагнитными электродами, разделенными тонким слоем диэлектрика, обычно прини-



Рис. 3.45. Зависимость магнитосопротивления двух ферромагнитных тонких пленок и туннельного перехода на их основе от направления и напряженности магнитного поля при комнатной температуре. Стрелки указывают направления намагниченности пленок

мается допущение о том, что в процессе туннелирования спин сохраняет свое направление, и туннельный ток зависит от плотности электронных состояний в двух электродах. Поскольку в ферромагнетиках имеет место так называемый спиновый разбаланс (на уровне Ферми число электронов со спином вверх не совпадает с число электронов со спином вниз), можно ожидать, что вероятность туннелирования из одной ферромагнитной области в другую будет зависеть от направлений намагниченности этих областей.

Прозрачность туннельного барьера толщиной d для электронов со спином вверх (↑) и спином вниз (↓) при малых напряжениях V (когда eV < U, где U – высота потенциального барьера, создаваемого диэлектриком, при упругом туннелировании электронов) описывается выражением⁹⁹:

$$T_{\uparrow(\downarrow)} = \frac{8\chi^2 k_{\uparrow(\downarrow)}^2 \exp(-2\chi d) [1 + \cos(\theta)]}{\left(\chi^2 + k_{\uparrow(\downarrow)}^2\right)^2},$$
(3.3.9)

где

$$\chi = \sqrt{(2m_d/\hbar^2)(U - E_F)}, \ k_{\uparrow(\downarrow)} = \sqrt{(2m_f/\hbar^2)(E_F + (-)h_0/2)}; \ (3.3.10)$$

 θ — угол между векторами намагниченности ферромагнитных электродов; m_d — эффективная масса электронов в материале барьера (в диэлектрике); m_f , E_F , h_0 — эффективная масса электронов, энергия Ферми и молекулярное поле в эмитирующем электроны ферромагнетике.

Изменение туннельного сопротивления (магнитосопротивления туннельного перехода) равно

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_{ap}} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2},$$
(3.3.11)

где R_p и R_{ap} — сопротивления электродов с параллельной и антипараллельной намагниченностью соответственно; P_1 и P_2 — спиновые поляризации электронов проводимости в ферромагнитных электродах. В промежуточном состоянии, когда угол θ отличен от 180°, проводимость туннельного перехода пропорциональна величине $1 + P_1P_2\cos\theta$.

⁹⁹ J. C. Slonczewski, Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier, Phys. Rev. B **39**(10), 6995–7002 (1989).

Угол θ зависит от напряженности внешнего магнитного поля H и магнитных свойств ферромагнитных электродов. Для его определения можно использовать уравнение, полученное из условия минимума магнитной энергии реверсируемого во внешнем магнитном поле ферромагнитного электрода:

$$(HM/C_1)\cos\theta + \sin 2\theta(\cos 2\theta - C_2/C_1) = 0, \qquad (3.3.12)$$

где M и C_1 — соответственно намагниченность насыщения и константа анизотропии реверсируемого во внешнем магнитном поле электрода; C_2 — константа, характеризующая обменное взаимодействие между ферромагнитными электродами.

Магнитосопротивление туннельного перехода зависит от величины напряжения и от температуры. При комнатной температуре магнитосопротивление остается почти постоянным при напряжении от 0 до нескольких милливольт. При более высоких напряжениях оно быстро понижается. Такой характер зависимости типичен для температур в диапазоне от жидкого гелия до комнатной. При постоянном напряжении магнитосопротивление уменьшается с ростом температуры. Существует несколько причин, обуславливающих уменьшение магнитосопротивления от напряжения: зависимость высоты барьера от напряжения; образование магнонов (спиновых волн); влияние плотности электронных состояний в ферромагнетике. Рост напряжения, как известно, снижает эффективную высоту барьера, что неизбежно увеличивает вероятность туннелирования для электронов с «неосновными» спинами.

При описании температурной зависимости туннельного магнитосопротивления структур ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик предполагается, что в них существуют два параллельных проводящих канала¹⁰⁰. Первый, с проводимостью $G_T(T)$, контролируется прямым упругим туннелированием спин-поляризованных носителей, а второй, с проводимостью $G_S(T)$, не зависит от намагниченности электродов. Общая проводимость, таким образом, выражается как

$$G = G_T(T) [1 + P_1 P_2 \cos \theta] + G_S(T), \qquad (3.3.13)$$

где P_1 и P_2 — эффективные спиновые поляризации электронов в ферромагнетиках; θ — угол между векторами намагниченности двух электродов. Если электроды изготовлены из одинаковых материа-

¹⁰⁰ Представленная модель взята из работ: С. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, J. S. Moodera, Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions, Phys. Rev. B 58(6), R2917-R2920 (1998); T. Hagler, R. Kinder, G. Bayreuther, Temperature dependence of tunnel magnetoresistance, J. Appl. Phys. 89(11), 7570-7572 (2001).

лов, т. е. $P_1 = P_2 = P(T)$, то максимум проводимости, соответствующий параллельной намагниченности двух электродов ($\theta = 0^\circ$), будет равен

$$G = G_T(T) \left[1 + P(T)^2 \right] + G_S(T), \qquad (3.3.14)$$

тогда как минимум проводимости, наблюдаемый при антипараллельной намагниченности электродов ($\theta = 180^\circ$), может быть записан как:

$$G = G_T(T) \left[1 - P(T)^2 \right] + G_S(T).$$
 (3.3.15)

Хорошим приближением для выражения, описывающего упругое туннелирование, является следующее

$$G_T = G_0 \frac{CT}{\sin(CT)}.$$
 (3.3.16)

Здесь G_0 — проводимость структуры при T = 0 K; $C = 1,387 \cdot 10^{-4} d/U^{1/2}$ — эмпирическая константа, зависящая от эффективной толщины барьера $d(\text{\AA})$, и высоты барьера U(3B).

Температурная зависимость спиновой поляризации электрода может быть представлена в виде

$$P(T) = P_0 (1 - BT^{3/2}), \qquad (3.3.17)$$

где P_0 – спиновая поляризация при T = 0 K; B – параметр, зависящий от состава материала. В тонкопленочных структурах величина B в два (и даже более) раза может быть больше, чем в объемном образце, и характеризует совершенство границ раздела.

Дополнительную, независимую от спина составляющую проводимости, оценивают, предполагая, что преимущественным механизмом переноса электронов является прыжковая проводимость по ловушечным состояниям в изолирующем барьере:

$$G_s(T) = ST^{\gamma}, \qquad (3.3.18)$$

где S — постоянная, зависящая в основном от типа и числа дефектов в барьере. Если в независящем от спина транспорте действительно доминирует прыжковый перенос электронов по ловушкам, то $\gamma = 4/3$.

Примеры температурных зависимостей общей и независящей от спина проводимости туннельных ферромагнитных переходов представлены на рис. 3.46. Полная проводимость уменьшается с ростом температуры пропорционально $(1 - BT^{3/2})$. Что касается независящей от спина составляющей проводимости перехода, то ее увеличение с ростом температуры обусловлено преимущественно



Рис. 3.46. Температурные зависимости общей (*a*) и независящей от спина (*б*) проводимости двух типичных магнитных переходов

наличием в изолирующем слое дефектов. Температурная зависимость прыжковой проводимости через цепочки локализованных на дефектах электронных состояний определяется эмиссией или абсорбцией фононов при перескоке электронов с одного уровня на другой.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. В чем суть эффекта туннельного магнитосопротивления?
- 2. Какие проводниковые магнитные материалы наиболее часто используют в спин-туннельных структурах?
- 3. Какие диэлектрики наиболее часто используют в спин-туннельных структурах?
- 4. Как связано магнитосопротивление туннельного перехода со спиновой поляризацией электронов проводимости в ферромагнитных контактах?
- 5. Как связана зависимая от спина электронов проводимость туннельного перехода со спиновой поляризацией электронов проводимости?
- 6. Как изменяется магнитосопротивление туннельного перехода с повышением температуры?

3.3.3. Управление спинами носителей заряда в полупроводниках

При разработке спинтронных приборов одной из сложнейших задач является контроль спиновой поляризации электронного тока. Чтобы полностью контролировать спиновые степени свободы в полупроводниках, желательно конструировать интегральные элементы или приборы, которые могут эффективно инжектировать, транспортировать и «распознавать» электроны с определенным спином. Таким образом, практическое значение приобретают полупроводниковые структуры с высоким коэффициентом спиновой инжекции, большим временем релаксации спина в полупроводнике, регулируемой напряжением затвора ориентацией спинов и высокой спиновой чувствительностью для регистрации носителей заряда с определенным спином. Инжекция и регистрация спинов открывают путь к записи и считыванию спиновой информации в полупроводниковых квантовых точках, что необходимо для создания твердотельных квантовых компьютеров.

3.3.3.1. Расщепление состояний носителей заряда по спинам

Расщепление электронных состояний по спину в объемных полупроводниках и в низкоразмерных полупроводниковых структурах может быть вызвано наличием в материале собственных или примесных магнитных атомов, внешним магнитным полем (эффект Зеемана) или асимметрией инверсии кристаллического поля.

Расщепление Зеемана, т. е. расщепление энергетических уровней материала на спиновые подуровни при помещении его в магнитное поле, — стандартный способ разделения электронов с различными спинами. Этот эффект характеризуется компонентой Зеемана $g\mu_B B$, $c de \mu_B$ — магнетон Бора, g-фактор свободного электрона равен 2, B — индукция внешнего магнитного поля.

Расщепление Зеемана максимально в «разбавленных» магнитных полупроводниках $A^{II}B^{VI}$, таких как ZnMnSe и ZnBeMnSe. Магнитные свойства этих материалов определяются концентрацией атомов марганца. Эта примесь вводится в полупроводники $A^{II}B^{VI}$ изоэлектрически, поэтому их можно дополнительно легировать акцепторными и донорными примесями. В содержащих примеси Mn нелегированном или легированном *n*-ZnSe спины атомов марганца обычно ориентированы антиферромагнитным образом. Во внешнем магнитном поле валентная зона и зона проводимости этих полупроводников демонстрируют при низких температурах так называемое гигантское расщепление Зеемана, которое может достигать 20 мэВ. Это приводит к практически 100%-й поляризации спинов электронов проводимости.

Легирование полупроводников $A^{111}B^{\vee}$ марганцем также приводит к появлению у них определенных магнитных свойств. Например, соединение $Ga_{1-x}Mn_xAs$ является ферромагнетиком. В нем атомы марганца создают мелкие акцепторные уровни и препятствуют тем самым образованию материала с *n*-типом проводимости. Это ограничивает его применение для спиновой инжекции, поскольку дырки быстро теряют свою «спиновую информацию» (время спиновой релаксации менее 1 пс) из-за спин-орбитального взаимодействия, тогда как для электронов время сохранения первоначального спина очень велико.

В квантовых точках экситоны (электронно-дырочные пары в связанных состояниях) могут расщепляться в соответствии с эффектом Зеемана. С ростом индукции магнитного поля эффект усиливается почти линейно, но при этом *g*-фактор сильно зависит от размера структуры. Экситонное расщепление Зеемана в квантовых колодцах проявляет сильную нелинейную зависимость от магнитного поля и в узких колодцах становится даже отрицательным.

Отсутствие инверсной симметрии потенциала кристаллической решетки ($E(\mathbf{k}) \neq E(-\mathbf{k})$) приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия в полупроводниках с кристаллической структурой типа цинковой обманки. Это вызывает спиновое расщепление электронных энергетических уровней даже без воздействия внешнего магнитного поля, которое называют эффектом Рашбы (Rashba effect)¹⁰¹. В двумерных структурах на эффект Рашбы может накладываться и инверсная асимметрия ограничивающего потенциала.

Инверсная асимметрия потенциала в квантовом колодце приводит к возникновению на его границе электрического поля, направленного вдоль нормали к поверхности. Это поле снимает спиновое вырождение двумерных электронных энергетических зон из-за взаимодействия спина электрона с полем, обусловленным орбитальным движением. Такое спин-орбитальное взаимодействие описывается гамильтонианом

$$\mathbf{H}_{so} = \boldsymbol{\alpha}_{s} \left(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k} \right) \cdot \mathbf{z}, \tag{3.3.19}$$

где α_s — коэффициент спин-орбитального взаимодействия, являющийся мерой силы этого взаимодействия; **о** — спиновая матрица Паули; **z** — единичный вектор вдоль направления поверхностного поля; **k** — волновой вектор электрона. Коэффициент спин-орбитального взаимодействия α_s пропорционален напряженности встроенного поверхностного электрического поля E_{surf}

Так как приведенное выражение было впервые получено Рашбой, то спин-орбитальный гамильтониан **H**_{so} обычно называют гамильтонианом Рашбы, а α_s — постоянной Рашбы. Полный

¹⁰¹ Е. И. Рашба, Свойства полупроводников с петлевыми экстремумами, ФТТ **2**(6), 1224–1238 (1960).

эффективный гамильтониан со спин-орбитальным слагаемым имеет вид:

$$\mathbf{H} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \alpha_s (\mathbf{\sigma} \times \mathbf{k}) \cdot \mathbf{z} \,. \tag{3.3.20}$$

При этом энергия электрона зависит от абсолютной величины параллельной поверхности составляющей его импульса k как

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \alpha_s k.$$
 (3.3.21)

Важная особенность такой дисперсионной зависимости состоит в том, что при k = 0 электронные состояния вырождены по спину и спиновое расщепление увеличивается линейно с ростом k.

В двумерных дырочных системах вызванная спиновым расщеплением асимметрия закона дисперсии значительно отличается от таковой в зоне проводимости. Если спиновое расщепление Рашбы электронных состояний увеличивается линейно с ростом k, то спиновое расщепление состояний тяжелых дырок может быть третьего порядка по k, так что при небольших концентрациях дырок их спиновое расщепление становится незначительным. Коэффициенты спин-орбитального взаимодействия, полученные при исследовании эффекта Шубникова — де Гааза (Shubnikov-de Haas effect), приведены в табл. 3.1.

Таблица З. 1. Коэффициенты спин-орбитального взаимодействия α_s, эВ · см¹⁰²

Тип носителей заряда	Материал	
	GaAs	InAs
2D-электроны	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,0 · 10 ⁻¹⁰
2D-дырки	$6,0 \cdot 10^{-10}$	

Большая величина α_s для квантовых колодцев InAs обусловлена более сильным спин-орбитальным взаимодействием и (или) увеличением *g*-фактора за счет суммирования вкладов от эффектов, влияющих на эту величину при измерении.

¹⁰² J. Luo, H. Munekata, F. Fang, P. J. Stiles, Effects of inversion asymmetry on electron energy band structures in GaSb/InAs:GaSb quantum wells, Phys. Rev. B 41(11), 7685-7693 (1990).
При оценке роли квантового ограничения в спиновом расщеплении следует помнить, что в двумерной структуре, подобной квантовому колодцу, электроны могут свободно двигаться только вдоль плоскости стенок колодца, а перпендикулярная плоскости компонента их волнового вектора k_z квантуется в единицах π/d_z , где d_z – ширина колодца. Если квантовый колодец достаточно узкий, так что абсолютная величина волнового вектора в плоскости орбиты $k < \pi/d_z$, то спиновое расщепление, вызванное объемной асимметрией, будет доминирующим из-за преобладания члена $\Delta E_{bulk} \sim (\pi/d_z)^2 k$. Таким образом, спиновое расщепление, возникшее в результате объемной инверсной асимметрии, может быть усилено квантовым ограничением, вклад которого явно зависит от ширины колодца.

Спиновое расщепление в отсутствие магнитного поля проявляется слабее, чем расщепление за счет эффекта Зеемана. Однако оно является предметом значительного интереса, поскольку зависит от деталей зонной структуры, которая важна и для фундаментальных исследований, и для разработки электронных приборов.

3.3.3.2. Инжекция носителей заряда с определенным спином

Спин-поляризованные электроны могут быть введены в полупроводник двумя принципиально различными способами. Один из них — это оптическая накачка полупроводника светом с круговой поляризацией. Другой же предполагает электрическую инжекцию спин-поляризованных электронов через твердотельный контакт. Оптическая накачка может быть реализована в полупроводниках со спиновым расщеплением зоны проводимости и валентной зоны, таких как GaAs. Кроме того, этот подход не имеет реальных перспектив для разработки приборов из-за его очевидных ограничений в плане интегрального исполнения. Альтернативный способ введения спин-поляризованных электронов в полупроводники — это их инжекция. Такой подход легче реализовать в рамках общепринятой стратегии изготовления интегральных полупроводниковых приборов. Именно его мы и рассмотрим.

Ориентация спина электрона, инжектированного с магнитной поверхности в вакуум, остается такой же, какая была у него в приповерхностной области. Это справедливо и для инжекции в твердотельных структурах, но лишь до тех пор, пока рассеяние электронов на межфазной границе остается незначительным.

Инжектирующие контакты, сформированные из пар ферромагнитный металл/полупроводник, имеют довольно низкую эффективность спиновой поляризации, что обусловлено значительным рассеянием носителей на границе раздела и несоответствием величин

288

проводимостей указанных материалов. Теоретически показано, что эти факторы приволят к сушественной зависимости спин-инжектирующих свойств металлических контактов от величины контактного сопротивления. Без соответствующего потенциального барьера, отделяюшего металлический ферромагнитный контакт от полупроводниспиновая инжекция булет очень слабой. При тепловом ка. равновесии спины электронов поляризованы в области контакта, а не в полупроводнике. Для эффективной спиновой инжекции система лолжна быть выведена из равновесия электрическим полем таким образом, чтобы инжектируемые в полупроводник электроны были спин-поляризованными. Ограничивающими факторами при этом являются высокая удельная электропроводность материала контакта и сравнительно короткая длина спиновой диффузии в нем. Поэтому металлические ферромагнитные инжектирующие контакты, непосредственно нанесенные на полупроводники, имеют крайне незначительные перспективы для практических приложений.

Спиновые инжекторы, в которых используются слаболегированные магнитные полупроводники на основе ZnSe, обычно свободны от упомянутых ограничений. Постоянные кристаллической решетки контактирующих материалов можно сделать соизмеримыми, замещая атомы цинка атомами примеси, имеющими больший или меньший размер. Это обеспечивает высокое качество границ раздела в гетероструктурах, изготовленных путем эпитаксии. Тип основных носителей заряда в полупроводнике, удельное сопротивление и контактная разность потенциалов могут изменяться за счет добавления соответствующих легирующих примесей. Гигантское расшепление Зеемана краев зоны связанных состояний, индуцированное в этих магнитных полупроводниках внешним магнитным полем, используется для того, чтобы разместить все инжектированные электроны на энергетически предпочтительном (более низком) уровне Зеемана. Впоследствии эти спин-поляризованные электроны непосредственно инжектируются в немагнитный полупроводник (например, в GaAs). Кроме того, функцию инжектора может выполнять двухбарьерный резонансно-туннельный диод, например BeTe/ZnMnSe/BeTe. В такой структуре барьеры из BeTe и колодцы из ZnMnSe «отбирают» спин-поляризованные электроны для их дальнейшей инжекции в GaAs. При температуре жидкого гелия эффективность инжекции в AlGaAs из спиновых инжекторов на основе ZnMnSe и ZnBeMnSe достигает 80-90%. Но с ростом температуры она быстро падает до нуля. Таким образом, нужно иметь в виду, что использование гигантского расщепления Зеемана в слабо легированных магнитных полупроводниках на основе ZnSe ограничено областью криогенных температур. Его целесообразно применять для изучения фундаментальных эффектов в спинтронных структурах.

При туннелировании электронов через потенциальный барьер их спин обычно сохраняется. Это используется для согласования с полупроводниками ферромагнитных металлов и сплавов, имеющих высокую спиновую поляризацию электронов. Туннельные барьеры при этом формируют из пленок MgO, Al₂O₃ нанометровой толщины.

Сообщалось также, что эффективную спиновую инжекцию обеспечивают низкоразмерные структуры. Было показано: электронный газ в квазиодномерных каналах при низкой концентрации электронов становится ферромагнитным из-за ориентации спинов электронов в одном направлении. Это можно попытаться использовать для спиновой инжекции. Для выяснения реальных возможностей наноструктур как эффективных спиновых инжекторов и спиновых фильтров необходимы, однако, дальнейшие исследования.

3.3.3.3. Перенос спин-поляризованных носителей заряда

Сохранение спина электрона при его переносе через полупроводник является принципиальным требованием для всех спинтронных приборов. Очень важно знать, можно ли передавать спиновую информацию на макроскопические расстояния в сильных электрических полях. Исключая баллистический транспорт, мы сосредоточим наше внимание на структурах с преимущественно диффузионным характером переноса, когда электроны испытывают множественные столкновения.

Все причины изменения направления спина электрона в полупроводниках пока окончательно не ясны, но некоторые механизмы уже установлены. Вклад каждого из них зависит от многих факторов, таких как материал полупроводника, тип и концентрация носителей заряда, время релаксации их импульса, температура и пр.

Один из важных механизмов спиновой релаксации — *механизм Бира*-*Аронова*-*Пикуса* (*Bir-Aronov-Pikus mechanism*)¹⁰³. В его основе лежат процессы обменного взаимодействия между электронами и дырками и их рекомбинации, приводящие к флуктуациям локального магнитного поля и «переключению» спина

290

¹⁰³ Г. Л. Бир, А. Г. Аронов, Г. Е. Пикус, Спиновая релаксация электронов, рассеиваемых дырками, ЖЭТФ **69**(4), 1382–1397 (1975).

электронов. Этот механизм особенно эффективен в полупроводниках *p*-типа при низких температурах. Время релаксации спина электронов вследствие их взаимодействия с невырожденными дырками определяется выражением:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2}{\tau_0} N_a a_B^3 \frac{v_k}{v_B} \left[\frac{p}{N_a} |\psi(0)|^4 + \frac{5(N_a - p)}{3N_a} \right], \quad (3.3.22)$$

где τ_0 — параметр обменного расщепления; N_a — концентрация акцепторов; p — концентрация свободных дырок; a_B — боровский радиус экситона; v_k — скорость электронов, $v_B = \hbar/(m_c a_B)$; m_c — масса электронов проводимости; $|\psi(0)|^2$ — фактор Зоммерфельда, усиливающий вклад свободных дырок.

Температурная зависимость времени релаксации спина в данном случае определяется главным образом функциями от температуры фактора Зоммерфельда и концентрации дырок.

Другой механизм спиновой релаксации — *механизм Эллиоma*—*Яфета* (*Elliot-Yafet mechanism*)¹⁰⁴. Он является следствием спин-орбитального рассеяния, вызванного столкновением электронов с фононами или примесями. Этот механизм играет важную роль при низких и средних температурах, но менее эффективен при высоких.

Время релаксации спина электронов проводимости с энергией E_k определяется выражением:

$$\frac{1}{\tau_s(E_k)} = A \left(\frac{\Delta_{so}}{E_g + \Delta_{so}} \right)^2 \left(\frac{E_k}{E_g} \right)^2 \frac{1}{\tau_p(E_k)}, \quad (3.3.23)$$

где A — численный коэффициент порядка l, зависящий от преобладающего механизма рассеяния электронов (на нейтральных примесях, на фононах, вследствие взаимодействия с дырками); Δ_{so} спин-орбитальное расщепление валентной зоны; E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника; $\tau_p(E_k)$ — время релаксации импульса электрона с энергией E_k .

Данный механизм существенен в узкозонных полупроводниках со значительным спин-орбитальным расщеплением. В вырожденных полупроводниках и металлах время релаксации спина определяется температурной зависимостью $\tau_p(E_k)$. При этом в ме-

¹⁰⁴ R. J. Elliott, Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors, Phys. Rev. 96(2), 266–279 (1954); Y. Yafet, g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons, in: Solid State Physics, vol. 14, ed. F. Seitz, D. Turnbull. New York, Academic Press, 1–98 (1963).

таллах величина 1/ τ_s постоянна при низких температурах и линейно возрастает с температурой в высокотемпературной области.

При высоких температурах, особенно в полупроводниках А^{III}В^V, обычно преобладает третий механизм — *механизм Дьяконова*—Переля (D'yakonov-Perel mechanism)¹⁰⁵. Причиной спиновой релаксации в этом случае является спиновое расщепление зоны проводимости, которое обусловлено спин-орбитальным взаимодействием, вызванным отсутствием в соединениях А^{III}В^V инверсной симметрии. Время релаксации спина электронов определяется в объемных полупроводниках согласно

$$\frac{1}{\tau_s} = A\left(\frac{\alpha^2}{\hbar^2 E_g}\right) \tau_{\rho} T^3, \qquad (3.3.24)$$

а в структурах с квантовыми колодцами по формуле

$$\frac{1}{\tau_s} = \left(\frac{\alpha^2 \langle p_z^2 \rangle^2}{2\hbar^2 m^2 E_g}\right) \tau_p T, \qquad (3.3.25)$$

где A — численный коэффициент, зависящий от механизма орбитального рассеяния; параметр α описывает спиновое расщепление зоны проводимости из-за отсутствия инверсной симметрии (в GaAs $\alpha = 0,07$); $\langle p_z^2 \rangle$ — среднее квадратичное значение импульса электрона в направлении z, то есть при движении через квантовый колодец; T — абсолютная температура. Остальные обозначения аналогичны предыдущим.

Механизм Дьяконова—Переля отвечает, например, за быструю релаксацию спинов в объемном GaAs. Его подавление является одним из условий переноса спин-поляризованных электронов в полупроводниках $A^{III}B^{V}$ при комнатной температуре. Это возможно, поскольку взаимодействия, приводящие к спиновой релаксации, зависят от типа полупроводникового материала, направления движения электрона и его спина, Было продемонстрировано, что подавление механизма Дьяконова—Переля достигается путем формирования квантовых колодцев в определенном кристаллографическом направлении. Например, в квантовых колодцах из нелегированного GaAs с ориентацией (110) время спиновой релаксации уменьшается с ростом температуры почти на порядок (примерно 2 нс при комнатной температуре). Однако это время намного

¹⁰⁵ *М. И. Дьяконов, В. И. Перель,* О спиновой ориентации электронов в межзонном поглощении света в полупроводниках, ЖЭТФ **60**(5), 1954–1965 (1971).

больше, чем в (100)-ориентированных квантовых колодцах. Еще большее (почти на два порядка величины) увеличение времени спиновой релаксации с ростом температуры наблюдается в квантовых колодцах ZnSe и ZnCdSe. Замедление спиновой релаксации при увеличении температуры обусловлено ослаблением электрон-дырочного обменного взаимодействия, которое является очень эффективным механизмом спиновой релаксации из-за термической ионизации экситонов.

В полупроводниковых гетероструктурах с квантовым ограничением электронов наряду с рассмотренными механизмами существенную роль в изменении спинов электронов, локализованных в определенной области структуры, приобретает *сверхтонкое взаимодействие спинов электронов со спинами ядер* (*hyperfine interaction of the electron spins and nuclear spins*). Это взаимодействие характерно для коллективного изменения (флуктуации) спинов электронов в квантовых колодцах и электронов, локализованных вблизи донорных примесей. Оно является достаточно слабым для заметного влияния на свободные электроны в объемных металлах и полупроводниках.

При разработке полупроводниковых спинтронных приборов время спиновой релаксации при комнатной температуре можно эффективно изменять в пределах нескольких порядков величины. Таким образом, в отличие от спиновой инжекции, спин-когерентный перенос электронов при комнатной температуре в принципе — решенная проблема.

3.3.3.4. Определение спина носителей заряда

Для определения спина электронов в твердотельных структурах предложено несколько подходов. При этом используются характерные «отпечатки» спина на оптических и электронных эффектах в объемных полупроводниках и в наноразмерных структурах. Однако практическое решение этой задачи приблизили только оптические методики, основанные на анализе степени круговой поляризации электролюминесценции, инициированной током спин-поляризованных электронов в гетероструктурах AlGaAs/GaAs/AlGaAs с квантовым колодцем GaAs,

Зонная структура полупроводникового светодиода и схема оптических переходов в квантовом колодце GaAs при наличии магнитного поля показаны на рис. 3.47. Эпитаксиальный слой слабо легированного магнитного полупроводника ZnBeMnSe здесь используется как инжектирующий спины контакт для светодиода. Диод состоит из квантового колодца GaAs между барьерными слоями AlGaAs. Во внешнем магнитном поле полностью поляризованный источник элек-



Рис. 3.47. Энергетические состояния электронов и дырок в светодиоде AlGaAs/GaAs/AlGaAs с инжектором из ZnBeMnSe, помещенном в магнитное поле

тронов со спином, направленным вниз, формируется в зоне проводимости ZnBeMnSe. При соответствующем внешнем смещении эти носители электрически инжектируются через границу раздела ZnBeMnSe/*n*-AlGaAs и попадают в квантовый колодец *i*-GaAs. Там они испытывают излучательную рекомбинацию с неполяризованными дырками, поступающими в колодец из барьерной области *p*-AlGaAs, и испускают свет с определенной круговой поляризацией.

В GaAs зона проводимости двукратно вырождена по спину (для каждого набора орбитальных квантовых чисел имеется два состояния с различными спинами), тогда как валентная зона этого полупроводника вырождена по спину четырехкратно (в ней есть состояния, относящиеся к так называемым тяжелым и легким дыркам). В магнитном поле вырождение по спину в колодце GaAs снимается, обеспечивая тем самым свободные места для электронов «спин-вверх» ($m_j = +1/2$) и «спин-вниз» ($m_j = -1/2$) и тяжелых ($m_j = +3/2$ и $m_j = -3/2$) и легких ($m_j = +1/2$ и $m_j = -1/2$) дырок с обеими ориентациями спинов. Поскольку из инжектирующего контакта в колодец поступают электроны преимущественно со спином, направленным вниз, то в зоне проводимости оказываются занятыми только «спин—вниз»-состояния, тогда в валентной зоне все дырочные состояния заняты полностью.

Излучательная рекомбинация в колодце определяется правилом отбора, которое требует, чтобы при рекомбинации электрона и дырки изменение магнитного квантового числа m_j было равно ±1. Для электронов со спином вниз ($m_j = -1/2$) возможны только два варианта взаимодействия: с тяжелой дыркой (что предполагает изменение m_j от -1/2 до -3/2) и легкой дыркой (от -1/2 до +1/2). Излучение, вызванное рекомбинацией электронов с тяжелыми и легкими дырками, имеет круговую поляризацию в противоположных направлениях. Матричный элемент, определяющий интенсивность оптических переходов, для тяжелых дырок в три раза больше, чем для легких. Поэтому степень оптической поляризации P_{opt} связана со спиновой поляризацией электронов P соотношением:

$$P_{opt} = \frac{\left(3n_{\downarrow} + n_{\uparrow}\right) - \left(3n_{\uparrow} + n_{\downarrow}\right)}{\left(3n_{\downarrow} + n_{\uparrow}\right) + \left(3n_{\uparrow} + n_{\downarrow}\right)} = \frac{1}{2} \frac{n_{\downarrow} - n_{\uparrow}}{n_{\downarrow} + n_{\uparrow}} = 0,5P. \quad (3.3.26)$$

Экспериментально измеренная величина $P_{opt} = 50\%$ говорит о 100%-й эффективности спиновой инжекции в колодец.

Существуют и другие (пока только теоретически обоснованные) предложения для спинового детектирования подвижных носителей заряда в твердых телах. Было, например, показано, что для этих целей можно использовать примеси с сильным спин-орбитальным рассеянием. Такие примеси асимметрично рассеивают электроны с различными направлениями спина. Спин-зависимый эффект Холла также рассматривался как возможный инструмент для определения спина носителей заряда. Решающее значение имеет практическое воплощение этих идей, в том числе и развитие новых эффективных подходов, основанных на электрических измерениях.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Какие эффекты могут быть использованы для расщепления электронных состояний по спину в объемных полупроводниках и в низкоразмерных структурах на их основе?
- 2. Какие материалы называют разбавленными магнитными полупроводниками?
- 3. В чем заключается эффект Зеемана?
- 4. В чем заключается эффект Рашбы?
- 5. Какова величина расщепления по спинам разрешенных электронных состояний в эффекте Зеемана и эффекте Рашбы?

- 6. Что ограничивает эффективность инжекции спин-поляризованных носителей заряда через контакт металлический ферромагнетик/полупроводник?
- Какими процессами обусловлено изменение спина подвижных носителей заряда по механизмам Бира–Аронова–Пикуса, Эллиота–Яфета, Дьяконова–Переля?
- На чем основано оптическое детектирование спинов подвижных носителей заряда в полупроводниках?

3.3.4. Эффект Кондо

Согласно классическим представлениям электрическое сопротивление металлов уменьшается при понижении температуры, так как электроны все слабее и слабее рассеиваются на тепловых колебаниях кристаллической решетки. Но в области очень низких температур возможны три различных сценария поведения сопротивления (рис. 3.48).

Сопротивление большинства чистых металлов (например, Cu, Au и Al) уменьшается при понижении температуры до тех пор, пока не достигнет определенной остаточной величины. Некоторые металлы (Pb и Nb и др.) при охлаждении становятся сверхпроводящими: их сопротивление падает фактически до нуля при критической температуре T_c . Однако в металлах, содержащих небольшое количество магнитных примесей (таких, как Fe, Co, Ni), сопротивление при очень низких температурах увеличивается, что связано с ненулевым полным спином всех электронов в образце. Этот эффект получил называние **эффекта Кондо** (Kondo effect)¹⁰⁶. Он наблюдается не только в металлах с магнитными примесями, но и в квантовых



Рис. 3.48. Типы температурных зависимостей сопротивления металлов в области низких температур (0-10 K)

¹⁰⁶ J. Kondo, Resonance minimum in dilute magnetic alloys, Prog. Theor. Phys. **32**(1), 37–49 (1964).

точках. Температуру T_{K} , при которой начинается рост сопротивления, называют *температурой Кондо* (*Kondo temperature*).

3.3.4.1. Магнитные примеси в объемных металлах

Объяснение эффекта Кондо может быть дано в рамках модели магнитной примеси, предложенной П. В. Андерсоном (1961), и иллюстрируется энергетическими диаграммами, приведенными на рис. 3.49. Атом магнитной примеси в немагнитном металле представлен квантовым колодцем, который имеет только один энергетический уровень E_0 ниже уровня Ферми в металлической матрице. Этот уровень занят одним электроном с определенным спином (например, направленным вверх, как это показано на диаграмме стрелкой). Атом примеси окружен множеством электронов атомов матрицы, занимающих все состояния с энергиями ниже уровня Ферми, в то время как состояния с более высокой энергией свободны. Когда к образцу прикладывается электрическое напряжение, то занятые электронами уровни по обеим сторонам колодца слегка смещаются.

Добавлению в колодец еще одного электрона препятствует кулоновское межэлектронное взаимодействие с характерной энергией U. Удаление электрона от атома примеси требует добавления к системе энергии, по крайней мере, E_0 (рис. 3.49, *a*). Однако принцип неопределенности Гейзенберга позволяет электрону покидать колодец на короткое время порядка h/E_0 . Поэтому электрон может туннелировать из колодца, занять ближайший вакантный уровень вне его (рис. 3.49, *б*), а затем быть замещенным одним из электронов, окружающих примесь (рис. 3.49, *в*). Если замещаю-



Рис. 3.49. Модель Андерсона для атома магнитной примеси в проводящем образце во внешнем электрическом поле

щий электрон имеет противоположное направление спина, то направление спина примеси в образце изменяется. В результате в некоторой области образца начальное и конечное направление спина примеси различаются. При понижении температуры эти процессы начинают доминировать над затухающими тепловыми механизмами рассеяния подвижных носителей заряда, что и проявляется как увеличение электрического сопротивления образца.

Обмен электронами с различными спинами качественно меняет энергетическую зависимость плотности состояний в системе. Совокупность большого количества таких процессов, происходящих одновременно, называют кондо-резонансом (Kondo resonance). Этот резонанс приводит к возникновению нового электронного состояния, называемого кондо-состоянием (Kondo state). Его энергия равна энергии Ферми. Оно всегда находится «в резонансе» с уровнем Ферми. Так как кондо-состояние формируется в результате обменного процесса между электроном, локализованным около атома магнитной примеси, и свободными электронами, эффект Кондо представляет собой типичный многочастичный эффект. Электроны, взаимодействующие с магнитной примесью, формируют так называемые кондо-облака (Kondo clouds). Поскольку каждый из этих электронов содержит информацию о спине примеси, то они несут на себе и информацию друг о друге. Таким образом, состояния электронов в конло-облаках взаимосвязаны.

Увеличение сопротивления металла при понижении температуры является первым признаком существования кондо-состояния. Это состояние характеризуется сильным рассеянием электронов с энергиями, близкими к уровню Ферми. Гибридизация электронов проводимости с локализованным спином атома магнитной примеси в металле ведет к росту удельного сопротивления при низких температурах. При этом полное удельное сопротивление как функция температуры имеет вид:

$$\rho = AT^5 - B\ln T + C, \qquad (3.3.27)$$

где *A*, *B*, *C* – постоянные, зависящие от концентрации магнитных атомов, обменной энергии и сечения обменного рассеяния.

Температура Кондо определяется по выражению:

$$T_{K} = \frac{\sqrt{\Delta EU}}{2} \exp \frac{\pi E_{0}(E_{0} + U)}{\Delta EU}, \qquad (3.3.28)$$

где ΔE — ширина энергетического уровня примеси, отличная от нуля из-за туннелирования электронов (рис. 3.49, *г*).

Температура Кондо пропорциональна концентрации магнитной примеси в степени 1/5. Для массивных металлических систем она находится в диапазоне от 1 К до 100 К.

Для кондо-системы отношение между ее сопротивлением R при определенной температуре T и ее сопротивлением R_0 при температуре абсолютного нуля является универсальной функцией $f(T/T_K)$. Все материалы, которые содержат примеси со спином 1/2, могут быть описаны той же самой температурной зависимостью — функцией $f(T/T_K)$. Таким образом, кондо-систему можно полностью охарактеризовать температурой Кондо вместо совокупности параметров U, E_0 и ΔE .

3.3.4.2. Эффект Кондо в квантовых точках

Квантовые точки представляют собой еще один класс систем, транспортные свойства которых можно регулировать, используя эффект Кондо. По сравнению с магнитными примесями в объемных металлах для квантовых точек возможен более высокий уровень контроля параметров системы. Квантовая точка, содержащая строго определенное число электронов, может вести себя как магнитная примесь. Полный спин квантовой точки равен нулю или целому числу при четном числе электронов в ней и полуцелому числу при нечетном числе электронов. Последний случай — классический пример для наблюдения эффекта Кондо. При этом все электроны, кроме одного (с самой высокой энергией) можно игнорировать, что эквивалентно наличию в квантовой точке единственного носителя спина s = 1/2.

Квантовую точку с затворами можно электрически переключать из состояния «кондо-система» в состояние «не-кондо-система», поскольку число электронов в ней может быть изменено с нечетного на четное. Схематически такая структура и ее проводимость показаны на рис. 3.50, *а*. Квантовая точка соединена с двумя источниками электронов туннельными каналами, пропускная способность которых управляется напряжением на входном и выходном затворах. Связь точки со стоком и истоком приводит к появлению у энергетического уровня электрона в ней дополнительной составляющей ΔE . Число электронов в точке и их уровни энергии регулируются напряжением, прикладываемым к центральному затвору. Температуру Кондо можно изменить, меняя напряжение на затворе, поскольку при этом энергия одноэлектронного состояния приближается к уровню Ферми.

Отличие квантовой точки от объемного металла с магнитной примесью обусловлено, главным образом, разной природой электронных состояний в них. В металлах эти состояния представляют собой плоские электронные волны, а энергетический спектр явля-



Рис. 3.50. Управляемая квантовая точка (*a*) и ее проводимость как функция напряжения на затворе при двух различных низких температурах (δ). *n* — четное число

ется квазинепрерывным. В квантовой же точке могут существовать только стоячие электронные волны, а энергетические уровни квантуются вследствие эффекта квантового ограничения. Это приводит к диаметрально противоположному характеру температурных зависимостей проводимости квантовой точки и объемного металла с магнитной примесью.

На рис. 3.50, б показано изменение проводимости квантовой точки как функции напряжения на затворе, регулирующем число электронов, заключенных в точке при двух различных низких температурах. Когда в квантовой точке заключено четное число электронов (n, n + 2, n + 4, ...), ее проводимость при понижении температуры уменьшается, что указывает на отсутствие эффекта Кондо. При нечетном числе электронов (n + 1, n + 3, ...), когда эффект Кондо имеет место, наблюдается рост проводимости.

Подобно сопротивлению массивного образца в кондо-состоянии, проводимость квантовой точки зависит только от отношения T/T_{K} . При очень низкой температуре проводимость приближается к своему квантовому пределу $2e^{2}/h$. Это указывает на то, электроны проходят через точку насквозь, т. е. эффект Кондо делает квантовую точку полностью прозрачной.

Эффект Кондо может также наблюдаться и в квантовых точках с четным числом электронов, но для этого образец нужно поместить в магнитное поле, чтобы добиться расщепления электронных состояний по спинам и заполнения соответствующих уровней энергии.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. В чем суть эффекта Кондо?
- Какие физические процессы лежат в основе эффекта Кондо в металлах с магнитными примесями?

- 3. Что такое температура Кондо?
- 4. Какое явление называют кондо-резонансом?
- 5. Каковы условия наблюдения эффекта Кондо в квантовых точках?
- 6. Как изменяется проводимость квантовой точки с понижением температуры при наличии эффекта Кондо?

3.3.5. Спинтронные приборы

Разработанные спинтронные приборы основаны на эффектах гигантского магнитосопротивления и спин-зависимого туннелирования, закономерностях инжекции, переноса и детектирования спин-поляризованных носителей заряда в полупроводниковых структурах. В этих устройствах изменение направления намагниченности осуществляется посредством собственного внутреннего или внешнего магнитного поля. Примеры таких приборов рассмотрены в данном подразделе. Их главными практическими достоинствами являются работоспособность при комнатной И повышенных температурах и более высокая по сравнению с полупроводниковыми аналогами радиационная стойкость. Следует иметь в виду, что перечень возможных спинтронных приборов не ограничивается только приведенными примерами. Большое количество предложенных и теоретически обоснованных приборов все еще ожидает экспериментальной проверки.

3.3.5.1. Спиновые транзисторы

Разработано несколько конструкций транзисторов на основе спиновых эффектов. В них области полупроводника выполняют те же функции, что и в классических биполярных и униполярных полевых транзисторах, но с разной эффективностью для электронов с разной ориентацией спинов. Наибольший интерес представляют спиновой полевой транзистор, время-пролетный спиновой транзистор, спин-вентильный транзистор, магнитный туннельный транзистор.

Спиновой полевой транзистор (spin field-effect transistor)¹⁰⁷ появился первым в семействе спиновых транзисторов. Он построен по принципу полевого транзистора (рис. 3.51), у которого исток и сток выполнены из ферромагнитного материала и намагничены в направлении протекания тока в канале. Для управления проводимостью канала предложено с помощью затвора управлять прецессией спинов электронов во встроенном поле, связанном с инверсной асимметрией ограничивающего потенциала в канале, т. е. использовать эффект Рашбы.

¹⁰⁷ Впервые описан в работе: *S. Datta, B. Das,* Electronic analog of the electrooptic modulator, Appl. Phys. Lett. **56**(7), 665–667 (1990).



Рис. 3.51. Структура спинового полевого транзистора

Предполагается, что исток инжектирует электроны со 100%-й спиновой поляризацией. Аналогично и сток — идеальный детектор спинов. Оба этих электрода сконструированы так, чтобы их магнитное поле не проникало в канал транзистора.

В идеальном случае канал транзистора должен быть выполнен в виде квантового шнура. Одномерный канал имеет преимущество перед традиционным двумерным, поскольку последний никогда не «выключается» полностью из-за того, что эффективность воздействия потенциала затвора на спин электронов зависит от направления движения этих электронов. В двумерном канале скорость движения электронов имеет две составляющие – вдоль и поперек канала. Так, при полном выключении потока электронов с вектором скорости только в одном направлении не «выключаются» электроны с составляющей вектора скорости в перпендикулярном направлении. В результате транзистор с двумерным каналом неизбежно имеет конечный ток утечки в выключенном состоянии. В отличие от него транзистор с одномерным каналом, в котором вектор скорости электронов имеет только одну составляющую, а именно в направлении движения электронов, может быть выключен полностью. Другое преимущество одномерного канала связано с существенным подавлением в нем основных механизмов релаксации спинов электронов.

Функционирование спинового полевого транзистора, сконструированного с учетом перечисленных требований, происходит следующим образом. Исток инжектирует электроны с направлением спина вдоль канала — в направлении оси *z* (см. рис. 3.51). При отсутствии напряжения на затворе инжектированные электроны без изменения спина полностью попадают в стоковую область прибора. Подача на затвор напряжения приводит к появлению электрического поля в направлении оси *y*, которое индуцирует спин-орбитальное взаимодействие (эффект Рашбы) в канале транзистора. Это вызывает появление магнитного поля, взаимно перпендикулярного одновременно и направлению движения электронов, и направлению электрического поля, т. е. в направлении оси *x*. Величина магнитного поля определяется величиной поданного на затвор напряжения. Это магнитное поле вызывает прецессию спинов движущихся к сто-

302

ку электронов (ларморовскую прецессию) в плоскости y-z. Скорость прецессии не зависит от скорости движения электронов. Поэтому, акты рассеяния в канале, приводящие к изменению скорости движения электронов, не влияют на прецессию спина. Спины всех электронов, пришедших к стоку, поворачиваются на один и тот же угол φ относительно своей начальной ориентации по выходе из истока:

$$\varphi = 2\alpha_s m^* E_y L/\hbar^2, \qquad (3.3.29)$$

где α_s – коэффициент спин-орбитального взаимодействия (постоянная Рашбы) в канале; m^* — эффективная масса электронов в канале; E_y — электрическое поле в *y*-направлении; L — длина канала.

С учетом поворота спина электронов в канале плотность электронного тока через канал:

$$J = J_0 \cos^2(\varphi/2); \qquad (3.3.30)$$

$$J_0 = \frac{2e}{h} \int_0^\infty dE \Big[f \Big(E - E_F \Big) - f \Big(E + eV_{sd} - E_F \Big) \Big],$$

где V_{sd} — напряжение исток-сток; $f(E - E_F)$ и $f(E + eV_{sd} - E_F)$ – распределения Ферми-Дирака; E – энергия электронов в канале; E_F – энергия Ферми в истоке.

Ток в истоке достигает максимума, когда напряжение на затворе обеспечивает поворот спина на угол $\varphi = n\pi$, где n — целое четное число или 0, и снижается до нуля, когда n — целое нечетное число. Так изменением напряжения на затворе удается управлять током в стоке без изменения концентрации носителей заряда в канале.

Несмотря на убедительное теоретическое обоснование, спиновой полевой транзистор пока не реализован практически. Основной трудностью является необходимость создания инжектора и детектора со 100%-й спиновой поляризацией электронов. Кроме этого, эффективное управление углом поворота спинов электронов в канале требует, чтобы структурная инверсная асимметрия потенциала в канале преобладала над инверсной асимметрией потенциала кристаллической решетки материала канала.

Время-пролетный спиновой транзистор (transit time spin transistor)¹⁰⁸ явился практической реализацией рассмотренной выше идеи управления углом прецессии спина электронов в проводящем канале. В нем создается постоянное магнитное поле в про-

¹⁰⁸ Впервые описан в работе: *I. Appelbaum, D. J. Monsma,* Transit-time spin field-effect transistor, Appl. Phys. Lett. **90**, 262501 (2007).



Рис. 3.52. Основные функциональные элементы и энергетическая диаграмма время-пролетного спинового транзистора

водящем канале из полупроводникового материала, а скорость движения электронов управляется внешним электрическим потенциалом. В этих условиях модуляция скорости движения электронов контролирует прецессию спинов движущихся в канале электронов. Хотя авторы и назвали свою конструкцию «время-пролетный спиновой *полевой* транзистор», по устройству и принципу действия основных элементов он ближе к традиционному *биполярному* транзистору.

Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая устройство и принцип работы время-пролетного спинового транзистора показана на рис. 3.52. В отличие от традиционных транзисторов это четырехвыводной прибор.

Инжектор спин-поляризованных электронов сконструирован в виде трехслойной туннельной структуры немагнитный металл/диэлектрик/ферромагнетик. При`приложении напряжения V_e между контактами 1 и 2 горячие электроны (электроны с энергией несколько эВ) с обеими ориентациями спинов инжектируются из немагнитного металла в намагниченную ферромагнитную базу (F1). Там электроны с неосновным спином рассеиваются, а с основным, совпадающим с направлением намагниченности базы спином, проходят через нее и через барьер Шоттки и попадают в полупроводник. Так происходит фильтрация по спину горячих электронов, поступающих в полупроводник. На полупроводник наложено внешнее магнитное поле, совпадающее по направлению с направлением движения электронов. Под действием напряжения V_b , приложенного между ферромагнитными областями F1 и F2, происходит прецессия спина движущихся электронов с ларморовской частотой. В результате спин электронов, приходящих в базу F2, оказывается повернутым относительно первоначальной ориентации на угол

$$\varphi = \frac{g\mu_B B}{\hbar} \frac{L}{v}, \qquad (3.3.31)$$

где g - g-фактор электронов; μ_B — магнетон Бора; B — индукция магнитного поля; L — толщина слоя полупроводника; v — скорость электронов в полупроводнике. В ферромагнитном слое F2 электроны с ориентацией спина, совпадающей с направлением намагниченности этого слоя, проходят дальше в коллектор, а остальные рассеиваются и остаются в полупроводнике. Прошедшие электроны образуют ток I между электродами 3 и 4.

Угол φ определяется средней скоростью электронов (v) и им легко управлять соответствующим изменением напряжения V_b . Отметим, что поскольку область полупроводника имеет с обеих сторон барьеры Шоттки, напряжение V_b само по себе не обеспечивает протекание тока *I*. Это напряжение лишь модулирует ток, определяемый напряжением V_e . Так реализуется транзисторная функция рассмотренного спинового прибора. Следует иметь в виду, что угол поворота спина в этой конструкции зависит от скорости движения электронов, статистический разброс которой приводит к уменышению эффективности модуляции выходного тока и наличию конечного тока утечки в выключенном состоянии прибора.

Экспериментальная проверка идеи устройства время-пролетного спинового транзистора показала, что при 37%-й спиновой поляризации инжектированных электронов глубина модуляции тока *I* (отношение тока во включенном состоянии к току в выключенном состоянии) может достигать 7. Перспективы улучшения рабочих характеристик таких транзисторов связаны с увеличением спиновой поляризации инжектируемых электронов и с повышением эффективности их детектирования в коллекторе.

Спин-вентильный транзистор (spin-valve transistor)¹⁰⁹ – это трехконтактный прибор, по своей конструкции представляющий собой биполярный транзистор с металлической базой. Его

¹⁰⁹ Впервые описан в работе: D. J. Monsma, J. C. Lodder, T. J. A. Popma, B. Dieny, Perpendicular hot electron spin-valve effect in a new magnetic field sensor: the spin-valve transistor, Phys. Rev. Lett. 74(26), 5260-5263 (1995).



Рис. 3.53. Структура (*a*) и энергетическая диаграмма (б) спин-вентильного транзистора с эмиттером из Si–Pt, коллектором из Si–Au и спин-вентильной базой из NiFe–Au–Co

структура и энергетическая диаграмма схематически изображены на рис. 3.53.

Базовая область транзистора содержит металлический многослойный спиновый вентиль, расположенный между двумя областями кремния с *n*-типом проводимости, которые играют роль эмиттера и коллектора. В такой структуре «горячий» электрон, чтобы попасть из эмиттера в коллектор, должен пройти через спин-вентильную базу. Устройство спроектировано как обменная развязывающая спин-вентильная система, в которой два ферромагнитных материала (а именно – NiFe и Co), имеющие разные коэрцитивные силы, разделены прослойкой из немагнитного материала (Au). Из-за разницы коэрцитивных сил слои NiFe и Со позволяют получить четко выраженную параллельную и антипараллельную ориентацию намагниченности в широком интервале температур. Эти слои можно перемагничивать по отдельности соответствующим магнитным полем. На границах раздела между металлической базой и полупроводниками формируются барьеры Шоттки. Для того чтобы получить желаемый барьер высокого качества с хорошим выпрямляющим эффектом, на эмиттерной и коллекторной стороне размещены тонкие слои Рt и Au соответственно. Они препятствуют непосредственному контакту магнитных слоев с кремнием. Так как контакт Si/Pt образует высокий барьер Шоттки, он используется в качестве эмиттера. Коллекторный диод Шоттки формируется так, чтобы иметь более низкий барьер по сравнению с эмиттерным диодом. Например, контакт Si/Au, для которого барьер почти на 0,1 эВ ниже барьера для Si/Pt-контакта, очень хорошо соответствует этому условию. Для изготовления такого спин-вентильного транзистора применяется специально разработанная методика, которая включает в себя осаждение металла на две кремниевые пластины и их последующее соединение в условиях ультравысокого вакуума.

Транзистор работает следующим образом. Между эмиттером и базой устанавливается такой ток (ток эмиттера I_a), при котором электроны инжектируются в базу перпендикулярно слоям спинового вентиля. Так как инжектируемые электроны должны пройти через барьер Шоттки Si/Pt. они входят в базу как неравновесные горячие электроны. Энергия этих электронов определяется высотой эмиттерного барьера Шоттки, которая обычно составляет от 0.5 до 1 эВ в зависимости от комбинации металл-полупроводник. Как только горячие электроны пересекают базу, они испытывают неупругое и упругое рассеяние, которое изменяет и их энергию, и распределение по импульсам. Электроны способны войти в коллектор только в том случае, когда они накопили энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера со стороны коллектора. Этот барьер должен быть несколько ниже эмиттерного. В равной степени важно и то, чтобы для горячего электрона в коллекторе имелись доступные состояния с соответствующими импульсами. Количество поступающих в коллектор электронов и, следовательно, ток коллектора I_c существенно зависят от рассеяния в базе, которое является спин-зависимым. Ток коллектора регулируется путем переключения базы из согласованного по намагниченности низкоомного состояния в рассогласованное высокоомное состояние. Так рассеяние носителей заряда управляется внешним магнитным полем.

Магнитный отклик спин-вентильного транзистора, называемый магнитотоком (*MC – magnetocurrent*), определяется как изменение тока коллектора, нормированное на его минимальное значение:

$$MC = \frac{I_c^{(p)} - I_c^{(ap)}}{I_c^{(ap)}}.$$
 (3.3.32)

В выражении верхние индексы отвечают состоянию спинового вентиля с параллельной (*p*) и антипараллельной (*ap*) намагниченностью магнитных слоев.

Наиболее важное свойство спин-вентильного транзистора заключается в том, что его коллекторный ток существенно зависит от магнитного состояния спинового вентиля в базе. Типичная зависимость тока коллектора от приложенного магнитного поля показана на рис. 3.54. При больших полях два магнитных слоя имеют одинаковые направления намагниченности. При этом ток коллектора максимален. Когда направление внешнего магнитного поля меняется на противоположное, различие полей перемагничивания Со (22 Э) и NiFe (5 Э) приводит к тому, что векторы намагниченности Со и NiFe оказываются антипараллельными. В этом состоянии ток



Рис. 3.54. Ток коллектора в спин-вентильном транзисторе как функция напряженности внешнего магнитного поля. Сплошная линия соответствует изменению величины магнитного поля от 40 до –40 Э, а пунктирная — от –40 до 40 Э, где знак «--» обозначает изменение направления магнитного поля на противоположное

коллектора резко уменьшается. Относительный магнитный отклик действительно велик, обеспечивая магнитоток около 300% при комнатной температуре и более 500% при T = 77 К. Отметим, что различные механизмы рассеяния горячих электронов могут приводить к уменьшению магнитного отклика.

Если ток утечки коллектора незначителен, то ток коллектора и магнитоток не зависят от напряжения обратного смещения, приложенного к коллекторному барьеру Шоттки. Это связано с тем, что напряжение между базой и коллектором не изменяет высоту барьера Шоттки относительно уровня Ферми в металле. Другими словами, энергетический барьер на пути выходящих из базы горячих электронов не изменяется. Точно так же изменение эмиттерного напряжения или, соответственно, тока эмиттера не влияет на энергию, при которой горячие электроны инжектируются в базу. Как следствие, ток коллектора пропорционален току эмиттера, но его величина на несколько порядков ниже.

Важным преимуществом спин-вентильного транзистора является наличие сравнительно большого магнитного эффекта даже при комнатной температуре и слабых магнитных полях (несколько эрстед). Несмотря на низкий коэффициент усиления по току это делает такой транзистор уникальным спинтронным прибором с широкими перспективами для использования в магнитной памяти и датчиках магнитного поля, где коэффициент усиления по току не столь важен.

Магнитный туннельный транзистор (*magnetic tunneling transistor*)¹¹⁰, как и представленный выше спин-вентильный транзистор, представляет собой вариант биполярного транзистора с ме-

¹¹⁰ Впервые описан в: *S. van Dijken, X. Jiang, S. S. P. Parkin*, Nonmonotonic bias voltage dependence of the magnetocurrent in GaAs-based magnetic tunnel transistors, Phys. Rev. Lett. **90**, 197203 (2003).

Рис. 3.55. Основные функциональные элементы и энергетическая диаграмма магнитного туннельного транзистора



таллической базой. Работает он на горячих электронах. Его структура и энергетическая диаграмма показаны на рис. 3.55

В качестве эмиттера электронов используется ферромагнитный сплав CoFe, отделенный от базы из того же материала диэлектриком из Al_2O_3 туннельной толщины. Такой эмиттер обеспечивает инжекцию в базу спин-поляризованных электронов с энергией в несколько электронвольт, т. е. горячих электронов. Геометрические размеры металлических областей эмиттера и базы выбраны таким образом, чтобы коэрцитивная сила в базе была ниже коэрцитивной силы в эмиттере. Для этого отношение длины базы к ее ширине (аспектное отношение) должно быть меньше, чем у эмиттера, что обеспечивает перемагничивание базы при меньших напряженностях внешнего магнитного поля. Коллектор из GaAs отделен от металлической базы барьером Шоттки.

Направление намагниченности базы, контролируемое внешним магнитным полем, при неизменном направлении намагниченности эмиттера управляет соотношением между токами базы и коллектора. Параллельная однонаправленная намагниченность обеих областей вызывает максимальный ток коллектора и минимальный ток базы. При противоположной намагниченности ток коллектора минимален, а ток базы максимален.

Следует отметить, что современное понимание спин-зависимого транспорта горячих электронов в ферромагнитных тонкопленочных структурах остается все еще неполным. Для дальнейшей разработки спинтронных приборов первостепенным является более глубокое изучение спин-зависимых механизмов рассеяния горячих электронов.

3.3.5.2. Сенсоры на основе гигантского магнитосопротивления

Использование эффекта гигантского магнитосопротивления в тонкопленочных структурах позволяет создавать на их основе высоко-



Рис. 3.56. Типичное изменение сопротивления сенсорного элемента (a) и выходного сигнала мостовых сенсоров NVE Corporation (δ) от величины продольного магнитного поля. Напряжение питания моста составляет 5 В

чувствительные сенсоры магнитных полей. Впервые промышленный выпуск таких сенсоров освоила NVE Corporation (США) в 1995 г. (рис. 3.56). Их сенсоры имеют конфигурацию с протеканием тока в плоскости пленок.

Пленки сенсорной структуры формируют на основе железа, никеля, кобальта и меди (по понятным причинам их точный состав не разглашается). Толщина пленок лежит в пределах 1-2 нм. Одна из магнитных пленок исходно намагничивается в определенном направлении или ее намагниченность фиксируется за счет антиферромагнитного связывания. Направление намагниченности другой магнитной пленки изменяется в соответствии с детектируемым внешним магнитным полем, что и обеспечивает проявление эффекта гигантского магнитосопротивления. Достоинством таких сенсоров является то, что они регистрируют магнитные поля, распространяющиеся вдоль плоскости пленочной структуры, а не перпендикулярно плоскости сенсора, как в аналогах, работающих на эффекте Холла. Структуры с антиферромагнитным связыванием обладают также повышенной устойчивостью к экстремально высоким магнитным полям, восстанавливая свою работоспособность после их снятия.

Типичная характеристика сенсорного элемента¹¹¹ приведена на рис. 3.56, *а*. Она симметрична относительно направления внешнего магнитного поля и на рабочем участке линейна в пределах 98%. Рабочий диапазон элемента простирается до 150 °C и 300 Гаусс.

Относительно высокие внутренние сопротивления сенсорных элементов – от единиц до десятков килоОм, обеспечивают их эф-

¹¹¹ GMR Sensors Data Book. NVE Corporation. Eden Prairie, Minnesota, USA (2003).

фективное использование в мостовых схемах регистрации магнитных полей. Примеры выходных характеристик таких датчиков показаны на рис. 3.56, *б*.

В сравнении с сенсорами магнитного поля на эффекте Холла и на анизотропии магнитосопротивления сенсоры на эффекте гигантского магнитосопротивления имеют меньшие размеры, более высокую чувствительность и температурную стабильность.

3.3.5.3. Считывающая головка на основе гигантского магнитосопротивления

Этот прибор, называемый также спин-вентильной головкой воспроизведения, был первым спинтронным прибором, который в промышленных масштабах стали производить в IBM начиная с 1997 г.

Конструкция головки и принцип ее работы иллюстрируются рис. 3.57. Сенсорная часть головки — спиновой вентиль, работающий на эффекте гигантского магнитосопротивления, обеспечивает повышение ее чувствительности к магнитному полю более чем в два раза по сравнению с классическими магниторезистивными структурами. Размеры области головки, считывающей магнитные биты, которые записаны на поверхности дисков или лент в виде магнитных областей (доменов) с различной ориентацией намагниченности, сведены к минимуму и составляют 10–100 нм. Там, где головные части двух противоположно намагниченных доменов магнитного носителя информации соприкасаются, доменные стенки содержат нескомпенсированные полюса, которые генерируют магнитное поле. Это поле направлено перпендикулярно поверхности домена. Головка «чувствует» изменения направления магнитного поля на стенках домена.



Рис. 3.57. Считывающая магнитная головка на основе гигантского магнитосопротивления над носителем информации, содержащим намагниченные области

Чувствительный элемент головки представляет собой типичный спиновый вентиль, состоящий из двух слоев: одного – с легко изменяемой (обращаемой) намагниченностью и другого – с фиксированной (или трудно обращаемой) намагниченностью. Когда головка проходит над стенкой домена, направление намагниченности изменяется только в легко обращаемом слое. Вектор намагниченности мягкого слоя реагирует на исходящие от носителя информации поля, выстраиваясь либо вверх, либо вниз. Связанное с изменением направления намагниченности изменение сопротивления головки регистрируется током, проходящим через спин-вентильную структуру. Такие головки позволили достичь очень высокой плотности записи на жестких носителях – от 10 до 100 Гбит на квадратный дюйм.

3.3.5.4. Энергонезависимая память на основе гигантского магнитосопротивления

Элементы памяти, использующие эффект гигантского магнитосопротивления, объединяют в матрицы, чтобы получить интегральную микросхему, функционирующую как энергонезависимая память. На их основе созданы интегральные микросхемы *магниторезистивной памяти с произвольной выборкой (magnetoresistance random access memory, MRAM)*. Принцип работы таких элементов иллюстрирует рис. 3.58. Эти элементы являются, по существу, спин-вентильными структурами, расположеными в определенной последовательности и соединенными между собой проводящими дорожками, которые образуют шины считывания. Шина считывания имеет сопротивление, равное сумме сопротивлений составляющих ее элементов. Ток протекает по шине считывания, и усилители в конце линий обнаруживают изменение общего сопротивления. Магнитные поля, необходимые для манипулирования намагниченностью элементов, обеспечиваются до-



Рис. 3.58. Фрагмент запоминающего устройства с произвольным порядком выборки, построенного из соединенных последовательно элементов на эффекте гигантского магнитосопротивления

полнительными, литографически сформированными проводящими дорожками, проходящими над и под элементами. Пересечения шины считывания этими дорожками образуют двухкоординатную (*xy*) сеточную структуру, в каждом пересечении которой находится запоминающий элемент на гигантском магнитосопротивлении. Проводящая дорожка, проходящая параллельно шине считывания, при записи действует как словарная шина, а дорожка, пересекающая шину считывания перпендикулярно ей, действует как записывающая битовая шина. Все дорожки электрически изолированы. Когда импульсы тока проходят через словарные и битовые шины, они генерируют магнитные поля, управляющие сопротивлением элементов на гигантском магнитосопротивлении.

Типичная схема адресации использует импульсы в словарной и битовой шинах, что является полувыборкой. Это означает, что поле, связанное с импульсом в словарной и битовой шинах, в два раза меньше поля, необходимого для перемагничивания элемента на гигантском магнитосопротивлении. В каждой узловой точке двухкоординатной сетки два полуимпульса могут генерировать суммарное поле, достаточное для перемагничивания магнитомягкого слоя, а при более высоких уровнях тока — достаточное также для перемагничивания и магнитотвердого слоя. Обычно один импульс поворачивает вектор намагниченности слоя на 90 град. Посредством такой двухкоординатной сетки любой элемент матрицы может быть адресован с целью сохранения или считывания информации.

Конкретные схемы сохранения информации и адресации могут быть весьма разнообразны. Например, одна из схем сохраняет информацию в магнитомягком слое и использует процедуры «разрушение» и «восстановление» для считывания. Альтернативой является схема, согласно которой индивидуальные элементы на гигантском магнитосопротивлении устроены так, что для сохранения информации в магнитотвердом слое требуются импульсы сильного тока. Импульсы слабого тока используются затем для того, чтобы «пошевелить» магнитомягкий слой и «опросить» элемент, считывая изменение сопротивления без разрушения и восстановления информации. Существует также много других вариантов на основе этих схем. Как правило, они зависят от конкретных требований к памяти.

Интегральные микросхемы памяти на эффекте гигантского магнитосопротивления допускают самую высокую плотность упаковки отдельных запоминающих элементов в семействе микросхем памяти с произвольной выборкой. Время записи и чтения у них в 1,5–3 раза меньше, чем у микросхем памяти, построенной на других физических принципах. Информация в них при отключенном питании может храниться бесконечно долго и сохраняется даже при радиационных воздействиях, критичных для работоспособности полупроводниковых интегральных микросхем. Ограничивающими факторами их использования являются сравнительно большие токи, потребляемые от источника питания в рабочем режиме, и уязвимость информации при воздействии сильных магнитных полей.

3.3.5.5. Энергонезависимая память на основе спин-зависимого туннелирования

К группе микросхем магниторезистивной памяти с произвольной выборкой (MRAM) относятся также и ячейки энергонезависимой памяти, построенные на основе туннельного магнитосопротивления структур ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик.

Принцип построения такого запоминающего устройства показан на рис. 3.59. Запоминающее устройство с произвольным порядком выборки сформировано из двух ортогональных (в плоскости) массивов параллельных ферромагнитных дорожек, разделенных тонким изолирующим слоем. Каждое пересечение дорожек действует как магнитный туннельный переход. Когда векторы намагниченности двух противоположных ферромагнитных областей ориентируются внешним магнитным полем в одном направлении, туннельное сопротивление оказывается ниже, чем в случае, когда они антипараллельны.

На практике ортогональные массивы параллельных дорожек выполняют из немагнитного проводящего материала, а их пересечение разделяют не диэлектриком, а туннельной структурой ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик. Для практического применения в устройствах памяти необходимо изменение сопротивления, по крайней мере, на величину порядка 30%.

Высокое сопротивление туннельных переходов препятствует использованию для считывания той же схемы, что и в запоминаю-



Рис. 3.59. Принцип конструкции MRAM из элементов на основе туннельного магнитосопротивления структур ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик

шем устройстве на гигантском магнитосопротивлении. Поэтому к каждому элементу присоединяют четырехзондовое измерительное устройство (по двум из четырех зондов протекает ток, а два других позволяют провести независимое измерение напряжения). Выводы такого устройства допускают его двоякое использование, так как импульсные токи, протекающее по верхней и нижней дорожкам (а не через туннельный переход), могут обеспечивать магнитные поля, необходимые для манипулирования направлением намагниченности в ферромагнитных областях. Это похоже на схему адресации в памяти на гигантском магнитосопротивлении. Однако проблема заключается в том, что такая матрица многократно шунтируется туннельными элементами, поскольку электрический ток на своем пути от питающего провода до выхода проходит через множество элементов, а не только через те из них, которые находятся на пересечениях дорожек. Решение этой проблемы состоит в размещении диода на каждом пересечении так, чтобы ток мог проходить только в одном направлении, устранив тем самым альтернативные пути его протекания. Изготовление таких диодов, интегрированных с запоминающими элементами на туннельных переходах, представляет сложную технологическую задачу. Но ее решение позволит создать память с чрезвычайно высокой плотностью компоновки элементарных ячеек.

Конструкция ячейки энергонезависимой памяти на структурах ферромагнетик/диэлектрик/полупроводник схематично показана на рис. 3.60. При использовании в качестве полупроводника кремния такая ячейка памяти легко схемотехнически интегрируется со стандартными элементами КМОП интегральных микросхем. Кроме того, значительная длина спиновой релаксации в этом материале (до нескольких сотен нанометров при комнатной температуре) не требует применения уникальных нанотехнологических подхо-



Рис. 3.60. Принцип построения ячейки памяти на основе туннельного магнитосопротивления структуры ферромагнетик/диэлектрик/полупроводник

дов, а позволяет использовать стандартные процессы технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем с субмикронными размерами элементов.

Инжектор и коллектор такой ячейки памяти выполнены в виле магнитных туннельных переходов ферромагнетик/диэлектрик/кремний. Направление намагниченности ферромагнитного слоя FM1 в инжекторе задается при первичной инициализации ячейки памяти и остается неизменным в процессе ее работы. Ферромагнитный слой FM2 коллектора является магнитомягким и направление его намагниченности может меняться в зависимости от направления магнитного поля, создаваемого импульсом тока I, пропускаемого через расположенную над ним шину записи. Диэлектрик D имеет туннельную толщину и обеспечивает туннельную инжекцию спин-поляризованных электронов в кремниевую подложку. Инжектированные электроны в результате дрейфа в электрическом поле, создаваемом межлу p^+ и n^+ контактами, попадают в область детектора, где приобретают способность туннелировать через диэлектрик D в ферромагнитный слой FM2. Однако тупнелируют в него только электроны с ориентацией спина, совпадающей с направлением намагниченности этого слоя.

Сопротивление ячейки памяти зависит от относительной ориентации намагниченности ферромагнитных слоев FM1 и FM2. Его величина минимальна, если слои намагничены в одинаковом направлении и максимальна при антипараллельной намагниченности. В общем случае это сопротивление является функцией угла θ между направлениями намагниченности слоев:

$$R = R_{\min} + 0.5(R_{\max} - R_{\min})(1 - \cos \theta), \qquad (3.3.33)$$

где R_{\min} и R_{\max} – сопротивления структуры параллельной и антипараллельной намагниченности FM1 и FM2 соответственно. Ток в детекторе максимален при совпадении направлений намагниченности в инжекторе и детекторе и близок к нулю, когда эти направления противоположны, что соответствует двум логическим состояниям ячейки.

В качестве ферромагнетиков, совместимых с кремниевой технологией, предложено использовать кобальт, никель или сплавы на их основе – CoFe, CoFeB, NiFe, NiFeB, хотя поиск материалов с более высокой степенью спиновой поляризации электронов продолжается. Поскольку инжектор и коллектор разнесены в пространстве, а направление их намагниченности контролируется локальными магнитными полями, они могут изготавливаться из одного и того же материала. Среди диэлектриков наилучшие результаты по эффективности инжекции получены для MgO.

При сравнении характеристик элементов на гигантском магнитосопротивлении и спин-зависимом туннелировании следует иметь в виду, что рабочие токи в элементах на эффекте туннелирования обычно намного меньше токов в металлических элементах на гигантском магнитосопротивлении. Это делает их предпочтительными для использования в портативных экономичных приборах с ограниченной потребляемой мощностью. Однако высокое сопротивление этих элементов приводит к увеличению времени срабатывания и уровня шума. Эта проблема обостряется по мере уменьшения размера элементов, так как в элементах на эффекте туннелирования ток протекает перпендикулярно плоскости пленок. и поэтому при уменьшении площади элемента его сопротивление увеличивается. Основными достоинствами магниторезистивной памяти являются ее энергонезависимость, возможность перезаписи информации более 10¹⁵ раз, радиационная стойкость, время «чтение-запись» менее 10 нс, время хранения информации более 10 лет.

Кроме рассмотренных принципов построения приборов спинтроники перспективным направлением новых разработок является использование взаимодействия спина подвижных носителей заряда с магнитными моментами ядер атомов. Преимущество спина ядер для хранения и обработки информации состоит в том, что ядерные спины гораздо слабее взаимодействуют с окружающей средой, нежели электронные, и поэтому лучше сохраняют свое состояние. Применение магнитных моментов ядер дает дополнительные возможности для хранения и обработки квантовой информации. Однако следует иметь в виду, что магнитный момент ядра более чем в тысячу раз слабее магнитного момента электрона, но управлять им гораздо сложнее. Одним из способов управления магнитными моментами ядер является использование магнитных моментов электронов, захваченных с помощью квантовых ям в малую область пространства внутри магнитного полупроводника. Для этого внутри магнитного полупроводника создают квантовую яму, попадая в которую электроны с упорядоченным направлением спинов образуют область с определенным магнитным моментом. В результате взаимодействия магнитных моментов электронов с магнитными моментами ядер последние тоже принимают упорядоченное состояние, т. е. происходит спиновая поляризация атомных ядер. Эти процессы протекают в слое магнитного полупроводника толщиной несколько нанометров. Так создается тонкий двумерный кластер поляризованных ядер, который может применяться в качестве основного (задающего логическое состояние системы) элемента устройства хранения информации. Облако электронов с определенным спином можно электрическими методами перемещать по магнитному полупроводнику, что позволяет использовать это облако в качестве своеобразной магнитной головки, задающей и считывающей магнитные состояния ядер полупроводника.

Другим перспективным направлением является создание оптического процессора, в котором информация от электронов к ядрам переносится с помощью потоков фотонов.

Отказ от необходимости изменять способ представления информации в памяти, процессоре, канале передачи данных от электронного к оптическому и обратно позволит создавать цифровые устройства, способные работать на частотах в несколько терагерц. Следует также отметить, что использование магнитооптических полупроводников позволит прямо преобразовывать квантовую информацию из электронного представления в оптическое и обратно, минуя процесс детектирования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- Какова конструкция и принцип действия спиновых транзисторов: спинового полевого транзистора, время-пролетного спинового транзистора, спин-вентильного транзистора, магнитного туннельного транзистора?
- Какими основными характеристиками обладают сенсоры на основе эффекта гигантского магнитосопротивления?
- 3. Что является основным элементом считывающей головки на основе гигантского магнитосопротивления и каков принцип ее действия?
- 4. Что является основным элементом энергонезависимой памяти на основе гигантского магнитосопротивления и каков принцип ее действия?
- 5. Что является основным элементом энергонезависимой памяти на основе спин-зависимого тупнелирования и каков принцип ее действия?
- Какими основными характеристиками обладают спинтронные приборы?

ПРАКТИКУМ

Предлагаемые практические задания имеют своей целью закрепление знаний, полученных при изучении теоретического материала данного учебника и приобретение практических навыков моделирования и расчетов структурных, электронных, оптических и магнитных свойств наноструктур, а также элементов и приборов наноэлектроники на их основе. Эти задания предполагают корректный выбор соответствующей модели и проведение численных расчетов по ней. Их выполнение рассчитано на использование стандартных компьютерных программ символьной математики, таких как Mathcard, MathLab, Scilab и других.

Необходимые для расчетов параметры материалов содержатся в самих заданиях, а значения наиболее часто используемых фундаментальных физических постоянных приведены ниже.

 $a_B = 5,291772108 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ $e = 1,60217653 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ $h = 6,6260693 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $4,13566743 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$ $h = h/2\pi = 1,05457168 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $6,58211915 \cdot 10^{-16} \text{ эВ} \cdot \text{с}$ $k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/K}$ $8,617343 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/K}$ $m_0 = 9,1093826 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ $R_0 = 8,314472 \text{ Дж/(К \cdot моль)}$ $r_e = 2,817940325 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ $\varepsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ $[\text{К}\pi^2/(\text{Дж} \cdot \text{м})]$

боровский радиус скорость света в вакууме элементарный заряд постоянная Планка

редуцированная постоянная Планка постоянная Больцмана

масса покоя электрона число Авогадро универсальная газовая постоянная классический радиус электрона диэлектрическая проницаемость вакуума

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/A}^2 [\text{B} \cdot \text{c/(A} \cdot \text{m})]$	магнитная проницаемость вакуума
$\mu_B = 9,27400949 \cdot 10^{-24} \text{Дж/Тл} (\text{A} \cdot \text{м}^2)$	магнетон Бора
5,788381804 · 10 ⁻⁵ эВ/Тл	
$\sigma = 5,6704 \cdot 10^{-8} \mathrm{Br}/(\mathrm{M}^2 \cdot \mathrm{K}^4)$	постоянная
	Стефана–Больцмана
$\Phi_0 = 2,06783372 \cdot 10^{-15} \mathrm{B6}$	квант магнитного потока

1. Низкоразмерные структуры

Задание 1.1. Рассчитайте и постройте графически соотношение между шириной одномерной прямоугольной потенциальной ямы с бесконечной высотой барьера и энергией первого разрешенного состояния E_1 в ней, варьируемой в диапазоне от 0,05 эВ до 2 эВ для электронов с эффективными массами $m^* = 0,05m_0, 0,10m_0$ и 0,15 m_0 .

Задание 1.2. Рассчитайте и постройте графически соотношение между шириной квантовой прямоугольной потенциальной ямы с высотой барьера $U_0 = 0,5, 1,0, 3$ эВ и энергией первого разрешенного состояния $E_1 = 0,05U_0, 0,1U_0, 0,3U_0, 0,5U_0$ для электронов с эффективной массой $m^* = 0,06m_0$.

Задание 1.3. Рассчитайте значение ширины прямоугольной потенциальной ямы, при котором энергетический зазор между первым и вторым разрешенными состояниями в ней был равен 0,05, 0,1 и 0,13 эВ при эффективной массе электронов $m^* = 0,06m_0$ и высоте барьера $U_0 = 2$ эВ и $U_0 = \infty$.

Задание 1.4. Рассчитайте и постройте график зависимости плотности состояний электронов в квантовой пленке толщиной 20 нм, квантовом шнуре с сечением 20×20 нм², квантовой точке $20 \times 20 \times 20$ нм³ от энергии *E*, отсчитываемой от дна зоны проводимости полупроводника, из которого они изготовлены, при эффективной массе электрона 0,04 m_0 и 0,07 m_0 .

Задание 1.5. Рассчитайте и постройте график зависимости концентрации электронов в квантовой яме, квантовом шнуре и квантовой точке при комнатной температуре от положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости ($E_F - E_c$) в полупроводнике, из которого они изготовлены. Ширина квантовой ямы —10 нм, сечение квантового шнура — 10 × 10 нм², размеры квантовой точки — 10 × 10 × 10 нм³. Эффективная масса электрона — 0,07 m_0 . Отношение ($E_F - E_c$)/(k_BT) варьировать в пределах от –4 до +10. Задание 1.6. Рассчитайте размер сферических квантовых точек, изготовленных из CdSe, обеспечивающий их люминесценцию на длинах волн 440, 480, 520 и 560 нм. Оцените относительный вклад кулоновского взаимодействия электронов с дырками и ридберговской пространственной корреляционной энергии. Для этого материала примите $E_{\sigma hulk} = 1,75$ эВ; $m_e^* = 0,13m_0$; $m_h^* = 0,4m_0$; $\varepsilon = 5,8$.

Задание 1.7. Рассчитайте количество проводящих баллистических каналов в квантовых шнурах из нелегированных Si и GaAs с поперечным сечением 7×7 нм² и 25×25 нм². Определите их сопротивление и критическую длину шнуров, при превышении которой условия баллистического переноса электронов в них будут нарушены.

Задание 1.8. Рассчитайте коэффициенты прохождения и отражения электронов с эффективной массой $m^* = 0,06m_0$ при их движении над прямоугольными потенциальными барьерами высотой $U_0 = 2, 3, 4$ и 5 эВ в зависимости от энергии этих электронов.

Задание 1.9. Рассчитайте и сравните на одном графике туннельные прозрачности T(E) прямоугольного, симметричных треугольного и трапецеидального потенциальных барьеров высотой 2 эВ и шириной 1 нм и 2 нм для электронов с эффективной массой $0,19m_0$.

2. Квантовые колодцы

Задание 2.1. Постройте энергетическую диаграмму гетеропереходов Si/Ge, GaAs/InAs, AlN/GaN, CaF₂/Si, сконструируйте из них периодические квантовые колодцы и определите их тип согласно данным табл. 1.4

Задание 2.2. Определите, сколько разрешенных энергетических уровней помещается в области двумерного электронного газа модуляционно-легированной структуры AlGaAs/GaAs при ее ширине (на уровне дна зоны проводимости в GaAs) a = 20 нм и сколько из них будут заняты при концентрации доноров в GaAs $N_D = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ в эффективных полях $F_s = 0.8 \cdot 10^7$ и $1.6 \cdot 10^7$ В/м. За нулевую точку на шкале энергий примите минимум потенциала (глубина минимума относительно дна зоны проводимости равна U_0) в области двумерного электронного газа, относительно которого определите положение уровня Ферми, используя соотношение ($E_c - E_F$) = $k_B T \ln(N_c/N_D)$, где $N_c = 4.7 \cdot 10^{17}$ см⁻³ – эффективная плотность состояний в зоне проводимости GaAs. Задание 2.3. Рассчитайте потенциальную диаграмму U(x) дельта-легированной структуры в GaAs для слоевой концентрации примеси $N_i = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $m^* = 0,067m_0$, $\varepsilon = 13,18$ в диапазоне изменения x от 0 до 20 нм. Найдите параметры U_0 , α для аппроксимирующего распределения $U(x) = -\frac{U_0}{\cosh^2(\alpha x)}$ при $U(x) = E_F$. Положение уровня

Ферми относительно дна зоны проводимости ($E_c - E_F$) рассчитайте согласно

$$(E_c - E_F)/k_B T = \ln(0.725N_c/N_i^{3/2}),$$

где $N_c = 4,7 \cdot 10^{17}$ см⁻³ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости GaAs. Найдите полное число разрешенных энергетических уровней, помещающихся в дельта-колодце и определите, сколько из них будет заполнено электронами.

Задание 2.4. Рассчитайте распределение электронов в колодце в области двумерного электронного газа модуляционно-легированной структуры AlGaAs/GaAs в эффективном поле на границе $F_s = 10^7$ В/м при комнатной температуре. Концентрацию доноров в GaAs примите равной 4 · 10¹⁷ см⁻³.

3. Самоорганизация

Задание 3.1. Рассчитайте затраты энергии на формирование объема кристаллической фазы, формирование поверхности кристаллической фазы и изменение свободной энергии системы, в которой зарождается эта кристаллическая фаза, в зависимости от размера кристаллических зародышей в диапазоне от 0 до 3 нм, если система характеризуется следующими параметрами: $\Delta g = 5 \cdot 10^7 \, \text{Дж/м}^3$, $\sigma^* = 0.03 \, \text{Дж/м}^2$. Найдите размер критического кристаллического зародыша.

Задание 3.2. Рассчитайте скорость образования кристаллитов из критических зародышей размером 1 нм и 2 нм в зависимости от температуры в диапазоне 500–1000 °C в системе с параметрами $\Delta g = 10^8 \text{ Дж/м}^3$, $\sigma^* = 0.07 \text{ Дж/м}^2$, $E_a = 0.02$ эВ.

Задание 3.3. Рассчитайте и постройте график зависимости свободной энергии кристаллического зародыша от его размера при формировании куполообразных и дискообразных зародышей (высотой *b*, равной радиусу диска, и гексагональных призматических зародышей высотой *c*, равной ребру призмы) в системе, характеризуемой следующими параметрами: $\Delta G_{\nu} = -2 \cdot 10^7 \text{ Дж/м}^3$, $\sigma_{ms} = 0.05 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{xs} = 0.02 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{mx} = 0.04 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{am} = 0.02 \text{ Дж/м}^2$. В качестве изменяющегося размера используйте радиус кривизны для куполообразных зародышей, радиус для дискообразных зародышей и ребро для гексагональных призматических зародышей. Варьируйте указанные размеры в диапазоне от 0,1 нм до 30 нм. Найдите размеры критических зародышей в области значений b = 15-20 нм, c = 14-18 нм и свободные энергии их образования.

4. Проводимость низкоразмерных структур

Задание 4.1. Определите зависимость коэффициента прохождения электронных волн с одинаковыми начальными фазами кольцевого интерферометра Ааронова—Бома от индукции внешнего магнитного поля *B* в диапазоне 0,5-1,0 Тл при условии, что толшина кольца много меньше его диаметра *d*. Расчеты проведите для d = 0,5, 1,0 и 1,2 мкм. Найдите закономерность изменения периода колебаний выходного сигнала с ростом диаметра кольца.

Задание 4.2. В рамках формализма Ландауэра—Бюттикера рассчитайте сопротивление $R_{14,23}$ крестообразного четырехполюсника в единицах h/e^2 , помещенного в магнитное поле перпендикулярное его плоскости, в зависимости от относительного изменения энергии электронов $(E - E_F)/h\omega_c$ в диапазоне от -0,4 до +0,4 для следующих вариантов:

- вариант 1 число проводящих каналов N = 1, 2, индукция магнитного поля 6 Тл;
- вариант 2 число проводящих каналов N = 1, индукция магнитного поля 4, 7 и 10 Тл.

В расчете используйте следующие соотношения: $\Gamma_1 = 0$, $\Gamma_2 = \Gamma_4 = 0,02\hbar\omega_c$, $\Gamma_3 = 0,17\hbar\omega_c$, $m^* = 0,01m_0$.

Задание 4.3. Рассчитайте плотность электронных состояний в двумерном электронном газе, помещенном в магнитное поле с индукцией 5, 7 и 10 Тл, на четырех и семи первых уровнях Ландау. Определите диапазон энергии ΔE , в котором существуют уровни Ландау, в зависимости от их числа и индукции магнитного поля. Найдите температурную границу для наблюдения хорошо различимых уровней Ландау в Si и GaAs во внешнем магнитном поле с индукцией 5, 7 и 10 Тл, приняв эффективные массы электронов в этих материалах равными 0,19 m_0 и 0,067 m_0 соответственно.
5. Одноэлектронное туннелирование

Задание 5.1. Для однобарьерной туннельной структуры рассчитайте изменение электростатической энергии ΔE , пороговое напряжение $|V_d|$, величину кулоновского зазора и критические условия для проявления кулоновской блокады. Емкость островка варьируйте в диапазоне $10^{-19} \div 10^{-18} \Phi$, а величину внешнего приложенного напряжения — от нуля до значения, при котором возникает кулоновская блокада.

Задание 5.2. Рассчитайте вольтамперные характеристики симметричной двухбарьерной туннельной структуры, соответствующие упругому и неупругому сотуннелированию в ней при температурах 10, 80 и 300 К в диапазоне приложенных напряжений 0–2 В при емкости барьеров 10⁻¹⁸ Ф каждый.

Примите:

 $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.5 \ (MKOM \cdot M)^{-1}$ – проводимости барьеров в отсутствии туннельных процессов;

 $\Delta = e^2/C$ — средний энергетический зазор между состояниями в островке;

 $E_1 = 0.05 \ \Im B, E_2 = 0.03 \ \Im B.$

Задание 5.3. Рассчитайте вольтамперную характеристику двухбарьерной одноэлектронной структуры в диапазоне 0–3 В с различными туннельными прозрачностями барьеров при значении меньшей туннельной прозрачности T = 0,7 для двух значений емкости островка $5 \cdot 10^{-19} \, \Phi$ и $2 \cdot 10^{-19} \, \Phi$.

Задание 5.4. Рассчитайте условия поддержания в островке одноэлектронного транзистора постоянного количества электронов n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 в зависимости от потенциала затвора в диапазоне 0-3 В при одинаковых емкостях истока и стока $C_s = C_d = 10^{-17} \Phi$ и емкости затвора $C_g = 10^{-16} \Phi$. Найдите рабочие температурные условия для этого транзистора.

6. Резонансное туннелирование

Задание 6.1. Для симметричной двухбарьерной резонансно-туннельной структуры AlAs/GaAs/AlAs определите зависимость коэффициента прохождения электронов от их энергии $T(E_z)$ при ширине барьеров 1 и 2 нм, высоте барьеров U=1,3 и 1,5 эВ, ширине колодца 2 и 3 нм. Энергию электронов варьируйте в диапазоне 0-U. Эффективную массу электронов в AlAs примите равной $0,15m_0$, а в GaAs — равной $0,067m_0$. Задание 6.2. Рассчитайте энергетическое положение резонансных уровней в резонансно-туннельней структуре AlGaAs/GaAs/AlGaAs с шириной барьеров 1 нм и шириной колодцев 1, 2 и 3 нм, используя условия квантового ограничения и коэффициенты туннельной прозрачности структуры в рамках приближения квантово-механического импеданса потенциальных барьеров. Эффективную массу электронов в AlGaAs примите равной $0,09m_0$, в GaAs равной $0,067m_0$, U = 0,23 эВ.

Задание 6.3. Определите зависимость тока от приложенного потенциала в области 0--0,1 В для двухбарьерных резонансно-туннельных структур AlAs/GaAs/AlAs с резонансными уровнями энергии 0,06 эВ и 0,07 эВ в приближении их лоренцевской формы. Примите $E_F = 0,054$ эВ, $m^* = 0,067m_0$, $\tau = 10^{-13}$ с, $J_0 = 4,5 \cdot 10^3$ A/м², T = 300 K.

7. Гигантское магнитосопротивление

Задание 7.1. Рассчитайте коэффициент объемной спин-асимметрии β и сопротивление спин-накопления на единицу площади для Со, Fe и Ni, используя данные таблицы.

Материал	Со	Fe	Ni	Cu	Ag
Спиновая поляризация, %	42	46	46	0	0
ρ _f , нОм · м	62,4	97,1	54	16,7	14,7
ρ↑, нОм · м	40,5	194,2	67	-	_
ρ↓, нОм · м	109,5	194,2	270		
Длина спиновой диффузии <i>l_{sf}</i> , нм	40	10	21	450	500

Таблица. Спиновые параметры различных материалов

Задание 7.2. Рассчитайте величину гиганского магнитосопротивления периодических структур Co/Cu и Co/Ag при постоянной толщине ферромагнитного слоя 7 нм и варьируемой толщине немагнитного слоя от 2 до 15 нм, а также при постоянной толщине немагнитного слоя 5 нм и варьируемой толщине ферромагнитного слоя от 2 до 15 нм. В расчетах используйте параметры материалов, приведенные в таблице к Заданию 7.1, и для Co/Cu ($\beta = 0.48$; $r_b = 0.56 \cdot 10^{-15}$ Om · M²; $\gamma = 0.85$), а также Co/Ag ($\beta = 0.5$; $r_b = 0.5 \cdot 10^{-15}$ OM · M²; $\gamma = 0.76$). Задание 7.3. Рассчитайте сопротивление на единицу площади 25-периодных структур Со/Си и Ni/Сu в перпендикулярном слоям направлении при параллельной и антипараллельной намагниченности ферромагнитных слоев для случаев: а) толщина ферромагнитного слоя постоянна и составляет 10 нм, а толщина немагнитного слоя постоянна и составляет 5 полщина ферромагнитного слоя изменяется от 2 до 10 нм; б) толщина немагнитного слоя изменяется от 2 до 16 нм. В расчетах используйте параметры материалов, приведенные в таблице к Заданию 7.1.

8. Спин-контролируемое туннелирование

Задание 8.1. Пользуясь данными о спиновой поляризации электронов проводимости в ферромагнетиках (см. гл. I, разд. 1.1.4), выберите ферромагнетики для структуры ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик, обеспечивающие максимальную теоретическую величину туннельного магнитосопротивления.

Задание 8.2. Рассчитайте коэффициент прохождения для электронов со спином вверх и спином вниз наноструктуры ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик в зависимости от высоты туннельного барьера U в диапазоне 2—5 эВ для толщин диэлектрика 1, 2 и 3 нм.

Примите:

 $h_0 = 1,9$ эВ — молекулярное поле в эмиттирующем электроны ферромагнетике;

 $E_F = 1,3$ эВ — энергия Ферми в эмиттирующем электроны ферромагнетике;

 $m_d = 0,4m_0 - эффективная масса электронов в диэлектрике;$

 $\theta=\pi/4-$ угол между векторами намагниченности ферромагнитных слоев.

Задание 8.3. Рассчитайте относительное изменение коэффициентов прохождения для электронов со спином вверх и спином вниз наноструктуры ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик в зависимости от угла θ между векторами намагниченности ферромагнитных слоев в диапазоне от 0 до π .

Примите:

 $h_0 = 1,7$ эВ — молекулярное поле в эмиттирующем электроны ферромагнетике;

 $E_F = 1,3$ эВ – энергия Ферми в эмиттирующем электроны ферромагнетике;

 $m_d = 0,45m_0 - эффективная масса электронов в диэлектрике;$

d = 2 нм — толщина диэлектрика; U = 1.5, 2 и 4 эВ — высота туннельного барьера.

Задание 8.4. Рассчитайте зависимости проводимости наноструктуры Со/диэлектрик/СоFe от напряженности внешнего магнитного поля в диапазоне $1 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$ А/м при температурах 10, 100 и 300 К.

Примите:

d = 2 нм – толщина диэлектрика;

 $U = 3 \Rightarrow B$ – высота туннельного барьера;

M = 0,145 Тл — намагниченность насыщения CoFe (реверсируемого во внешнем магнитном поле электрода);

 $C_1 = 1.7 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж/м}^3$ – константа анизотропии CoFe;

 $C_2 = 0.7 \cdot 10^{-7} \, \text{Дж/м}^3$ — константа магнитной связи между ферромагнитными электродами;

 $G_0 = (300 \text{ Ом/см}^2)^{-1}$ – проводимость структуры при T = 0 K; $G_s(T) = 0.$

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛАУРЕАТЫ: КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ПОЗНАНИЯ НАНОМИРА

XX век вписал наиболее впечатляющие страницы в книгу понимания природы. Он был озарен открытием и исследованием квантовых явлений, на основании которых в физике, химии, биологии, медицине и других естественных науках сформировались концептуально новые научные направления. В этих направлениях получены не только новые фундаментальные знания о природе, но и созданы новые материалы и технологии, инструменты тонкого познания мира, элементы и системы обработки информации.

Революционным достижением квантовой теории стало положение о том, что свет испускается и поглощается дискретными порциями — квантами. Было установлено, что и кванты света, и электроны могут вести себя и как частицы, и как волны одновременно. Такое поведение особенно ярко выражено в структурах, имеющих по крайней мере один из размеров в нанометровом диапазоне. Термин «наномир» появился в конце XX века как результат обобщения особенностей устройства, свойств и законов поведения наноразмерных структур. Наномир простирается от индивидуальных атомов и молекул до их ансамблей и наноструктур, чьи фундаментальные закономерности поведения контролируются квантово-волновой природой электронов и фотонов. Сегодня наномир имеет наиболее мощный потенциал для качественно новой ступени развития информационных систем и технологий в XXI веке.

Первопроходцы наномира и их открытия представлены ниже в хронологическом порядке их признания Нобелевским комитетом¹¹². Нобелевские премии отражают наиболее значимые научные достижения, хотя более полный исторический обзор безусловно требует расширения и списка имен и перечня обнаруженных явлений.

¹¹² http://www.nobel.se

1902 (физика): **Х. А. Лорентц** (Лейденский университет, Нидерланды) и **П. Зееман** (Амстердамский университет, Нидерланды) — за исследования по влиянию магнетизма на радиационные явления.

Исследуя механизмы излучения света носителями заряда, Лорентц одним из первых использовал уравнения Максвелла для описания носителей заряда в твердом теле. Его теория могла быть также применена к излучению, связанному с колебаниями в атомах.

В 1896—1897 гг. Зееман, исследуя возможное влияние электрических и магнитных полей на свет, открыл, что спектральные линии натрия в пламени распадаются на несколько компонент, когда прикладывается сильное магнитное поле¹¹³. Позже была выявлена причина — расщепление энергетических уровней электронов в магнитных полях, связанное с наличием у этих электронов собственного магнитного момента (спина). Явление получило название «эффект Зеемана». Величина расщепления линейно увеличивается с возрастанием индукции магнитного поля *B*, а именно $\Delta E = g\mu_B B$, где *g* – *g*-фактор для электрона, μ_B – магнетон Бора.

1906 (физика): сэр Дж. Дж. Томсон (Кембриджский университет, Великобритания) — за теоретические и экспериментальные исследования электрической проводимости газов.

В 1897 г. Томсон, работая с лучами, исходящими из катода в частично откачанной разрядной трубке, впервые идентифицировал носители электрического заряда¹¹⁴. Он доказал, что эти лучи состоят из дискретных частиц, которые позже назвали электронами. Им была измерена величина отношения между массой этой частицы и массой однократно заряженного иона, что показало существенную «легкость» частиц, обеспечивающих протекание электрического тока. Вскоре легкие отрицательно заряженные частицы наряду с тяжелыми положительно заряженными ядрами стали рассматривать как составные части любого атома.

1913 (физика): **Х. Камерлинг-Оннес** (Лейденский университет, Нидерланды) — за исследования свойств вещества при низких температурах, которые попутно привели к получению жидкого гелия.

¹¹³ P. Zeeman, Verslag. Koninkl. Akad. Wet. Amsterdam 5, 181–242 (1897); P. Zeeman, On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance, Phil. Mag. 43, 226 (1897); P. Zeeman, The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance, Nature 55, 347 (1897).

¹¹⁴ J. J. Thomson, Cathode rays, Phil. Mag. 44(269), 293–316 (1897); J. J. Thomson, On the mass of ions in gases at low pressures, Phil. Mag. 48(295), 547–567 (1899).

В 1911 г. Камерлинг-Оннес открыл сверхпроводимость. Он обнаружил, что электрическое сопротивление ртути уменьшается в миллионы раз при охлаждении ниже некоторой критической температуры, которая для этого металла составила около 4 K¹¹⁵.

1918 (физика): **М. К. Э. Л. Планк** (Берлинский университет, Германия) — за заслуги в развитии физики, связанные с открытием квантования энергии.

В декабре 1900 г. Планк представил Немецкому физическому обществу свой доклад, в котором выдвинул принципиально новую идею о том, что свет может излучаться только квантами, т. е. порциями с определенной энергией¹¹⁶. Энергия кванта равна константе, умноженной на частоту колебаний соответствующей световой волны: для коротких длин волн она больше, чем для длинных. Так, декабрь 1900 г. ознаменовал рождение квантовой физики.

1919 (физика): Дж. Старк (Грайфсвальдский университет, Германия) — за открытие эффекта Доплера в канальных лучах и расщепления спектральных линий в электрическом поле.

Старк продемонстрировал прямое влияние электрических полей на эмиссию света, пропуская потоки атомов или молекул через сильные электрические поля¹¹⁷. Он наблюдал сложное расщепление спектральных линий и доплеровский сдвиг в зависимости от скорости атомов и молекул.

1921 (физика): А. Эйнштейн (Институт физики кайзера Вильгельма — сегодня институт ядерной физики общества Макса Планка, Берлин, Германия) — за вклад в теоретическую физику, и, в особенности, за установление закономерностей фотоэлектрического эффекта.

В 1904—1905 гг. Эйнштейн интерпретировал фотоэлектрический эффект, который был впервые обнаружен Герцем в 1887 г., и развил теорию излучения абсолютно черного тела Планка в квантовом представлении¹¹⁸. В 1905 г. он представил свою специальную теорию относительности, давшую соотношение между массой и

¹¹⁵ H. Kamerling-Onnes, Disappearance of the electrical resistance of mercury at helium temperature, Communication no 122b from the Phys. Lab. Leiden, Electrician 67, 657–658 (1911).

¹¹⁶ *M. Planck*, Zur theorie des gesetzes der energieverteilung im normalspektrum, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 237–245 (1900).

¹¹⁷ J. Stark, Beobachtungen über den effect des electrishen feldes auf spektrallinien, Sitzungsber. Preuβ. Akad. Wiss. (Berlin) 932–946 (1913).

¹¹⁸ A. Einstein, Zur allgemeinen molekularen theorie der wärme, Ann. Phys. Lpz. 14, 354–362 (1904).

энергией. Им так же был сделан важный вклад в квантовую теорию теплоты образования твердых тел (1907 г.) и в теорию энергетических флуктуаций (1909 г.).

1922 (физика): **Н. Х. Д. Бор** (Копенгагенский университет, Дания) – за исследование структуры атомов и испускаемого ими излучения.

В 1913 г. Бор разработал планетарную модель атома, согласно которой электрон вращается вокруг атомного ядра¹¹⁹. Позже, в 1914—1915 гг., он обнаружил, что строго определенное расположение спектральных линий излучаемого атомами света может быть объяснено вращением электронов на стационарных орбитах, характеризуемых квантованным угловым моментом, и что длина волны излучаемого атомами света определяется разностью квантованных энергетических состояний электронов в атоме¹²⁰.

1923 (физика): **Р. А. Милликен** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена, США) – за работы по определению элементарного заряда электричества и фотоэлектрическому эффекту.

В 1912 г. Милликен выполнил первые прецизионные измерения заряда электрона¹²¹ и развил квантовое описание фотоэлектрического эффекта¹²².

1926 (физика): **Ж. Б. Перрен** (Сорбонна, Париж, Франция) – за изучение структуры вещества и открытие седиментационного равновесия.

Известность Перрену принесли работы по исследованию коллоидных систем и броуновского движения. Он показал: поведение частиц в коллоидных системах подчиняется тем же закономерностям, что и поведение частиц в газах¹²³. Полученные результаты были применены им к эмульсиям, и это позволило описать седиментационные процессы в них и доказать дискретность природы материи.

¹²³ J. B. Perrin, Discontinuous Structure of Matter, Nobel Lecture, 1926. (http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1926/perrin-lecture.html).

 ¹¹⁹ N. Bohr, On the constitution of atoms and molecules. Part I, II, III, Phil. Mag. 26(July), 1–25; (September), 476–502; (November), 857–875 (1913).

 ¹²⁰ N. Bohr, On the quantum theory of radiation and the structure of the atom, Phil. Mag. 30(September), 394-415 (1915).

¹²¹ R. A. Millikan, On the elementary electrical charge and the Avogadro constant, Phys. Rev. 2(2), 109-143 (1913).

R. A. Millikan, A direct determination of "h" Phys. Rev. 4(1), 73-75 (1914);
 R. A. Millikan, A direct photoelectric determination of Planck's "h", Phys. Rev. 7(3), 355-388 (1916).

1929 (физика): принц Л. В. П. Р. де Бройль (Институт Энри Пуанкаре, Париж, Франция) — за открытие волновой природы электрона.

В 1923 г. де Бройль предположил, что материальные частицы могут иметь волновые свойства, а электромагнитное излучение в форме фотонов — корпускулярные свойства¹²⁴. Он развил математический подход, описывающий такой дуализм, и ввел понятие длины волны движущейся частицы, которое в последствие получило название «длина волны де Бройля».

1930 (физика): сэр Ч. В. Раман (университет Калькутты, Индия) — за работы по рассеянию света и открытие эффекта, названного его именем.

В 1928 г. Раман обнаружил, что рассеянный молекулами свет содержит компоненты с частотами, отличающимися от частоты падающего монохроматического излучения¹²⁵. Он показал, что частота меняется не непрерывно, а скачкообразно, что определяется изменением вращательного или колебательного движения молекул. Этот же эффект независимо от Рамана наблюдался советскими физиками Г. Ландсбергом и Л. Мандельштамом в Ленинграде¹²⁶. Рамановская спектроскопия, разработанная вскоре после обнаружения и исследования эффекта, стала важным инструментом исследования структуры и поведения молекул.

1932 (физика): В. К. Гейзенберг (Лейпцигский университет, Германия) — за создание квантовой механики, применение которой наряду с прочим привело к открытию аллотропных форм водорода.

В конце 1920-х гг. Гейзенберг предложил новый подход в квантовой механике, который был назван матричной механикой. Он пришел к заключению, что существует естественное ограничение на точность одновременного измерения некоторых свойств. Впоследствии этот принцип стал называться соотношением неопределенностей Гейзенберга¹²⁷.

1932 (химия): **И.** Ленгмюр (компания General Electric, Скенектади, США) – за открытия и исследования в области химии поверхности.

¹²⁴ L. de Broglie, Ondes et quanta, C. R. Acad. Sci. (Paris) **177**, 507–510 (1923).

¹²⁵ C. V. Raman, A new radiation Indian J. Phys. 2, 387–398 (1928).

¹²⁶ G. Landsberg, L. Mandelstam, Über die lichtzestreuung in kristallen, Z. Phys. 50(11/12), 769-780 (1928).

¹²⁷ W. Heisenberg, Über den anschaulichen inhalt der quantentheoretischen kinematik und mechanik, Z. Phys. 43(3/4), 172–198 (1927).

В 1916—1918 гг. Ленгмюр обнаружил особенности химических процессов на границе двух фаз (например, на межфазной границе твердого тела и жидкости)¹²⁸ и показал практическую важность этих явлений для многих областей — от техники до физиологии. Он был первым ученым из промышленности, удостоенным Нобелевской премии.

1933 (физика): Э. Шрёдингер (Берлинский университет, Германия) и П. А. М. Дирак (Кембриджский университет, Великобритания) – за создание новой теории атома.

В 1926 г. Э. Шрёдингер развил волновые идеи де Бройля в квантовой механике и создал волновую механику¹²⁹. В 1925—1926 гг. Дирак предложил формализм¹³⁰, учитывающий специальную теорию относительности А. Эйнштейна. Он показал: электрон имеет собственный магнитный момент, связанный с его вращением вокруг собственной оси, что проявляется в тонкой структуре атомных спектров. Им также предсказано существование абсолютно новых в то время частиц — античастиц, которые имеют такую же массу, что и основные частицы, но противоположный заряд. Первая античастица для электрона была обнаружена в 1932 г. Андерсоном и получила название «позитрон». (За это открытие К. Д. Андерсон получил Нобелевскую премию по физике в 1936 г.)

1936 (химия): **П. Й. В. Дебай** (Берлинский университет, Германия) — за вклад в познание структуры молекул посредством их дипольного момента и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах.

¹²⁸ I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part 1. Solids, J. Am. Chem. Soc. **38**(11), 2221–2295 (1916); I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. **40**(9), 1361–1403 (1918).

 ¹²⁹ E. Schrödinger, Zur Einsteinschen gas theorie, Phys. Z. 27(March), 95–101 (1926);
 E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem (erste mitteilung), Ann. Phys., Lpz. 79(4), 361–376 (1926); E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem (zweite mitteilung), Ann. Phys., Lpz. 79(6), 489–527 (1926); E. Schrödinger, Über das verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen quantenmechanik zu der meinen, Ann. Phys., Lpz. 79(8), 734–756 (1926); E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem (vierte mitteilung), Ann. Phys., Lpz. 81(2), 109–139 (1926).

P. A. M. Dirac, The fundamental equations of quantum mechanics, Proc. R. Soc. A109, 642-643 (1925); P. A. M. Dirac, Quantum mechanics and a preliminary investigation of the hydrogen atom, Proc. R. Soc. A110, 561-579 (1926); P. A. M. Dirac, The elimination of nodes in quantum mechanics, Proc. R. Soc. 111, 281-305 (1926); P. A. M. Dirac, Relativity quantum mechanics with an application to Compton scattering, Proc. R. Soc. 111, 405-423 (1926).

В 1916—1923 гг. Дебай использовал дифракцию электронов и измерения дипольного момента для получения информации о структуре вещества¹³¹. Им обнаружены дипольные моменты в молекулах с неравномерным распределением зарядов.

1937 (физика): К. Дж. Дэвиссон (компания Bell Telephone Laboratories, Нью-Йорк, США) и Дж. П. Томсон (Лондонский университет, Великобритания) — за экспериментальное открытие дифракции электронов кристаллами.

В 1923 г. Дэвиссон и К. Кунсман обнаружили, что электроны могут отражаться от кристаллов как волны¹³², подтверждая тем самым волновую теорию де Бройля. Позже, в 1927 г., Дж. П. Томсон (сын Дж. Дж. Томсона) и А. Рид выполнили более точные эксперименты с высокоэнергетическими электронами, внедряемыми в металлические фольги, и убедительно подтвердили существование дифракции электронов¹³³.

1938 (физика): Э. Ферми (Римский университет, Италия) – за доказательство существования новых радиоактивных элементов, образуемых нейтронным облучением и за открытие ядерных реакций, инициируемых медленными нейтронами.

Среди известных работ Ферми квантовая статистика электронов¹³⁴, предложенная им в 1926 г., является наиболее значимым вкладом в познание наномира.

1944 (физика): **И. И. Раби** (Колумбийский университет, США) — за разработку метода регистрации магнитных свойств ядер атомов.

Раби провел исследования, посвященные магнетизму, ядерной физике, спектроскопии молекулярных пучков, квантовой механике. Разработал метод магнитного резонанса в молекулярных пучках для определения ядерных моментов и осуществил в 1939 г. прецизионные измерения магнитных моментов протона и дейтрона, сверхтонкой структуры спектров, обнаружил квадрупольный момент у дейтрона. Своими исследованиями он заложил основы радиоспектроскопии.

¹³¹ P. Debye, Quantenhypothese und Zeeman-effekt, Nach. Ges. Wiss. (Göttingen), 142–153 (1916); P. Debye, Zerstreuung von röntgenstrahlen und quantentheorie, Phys. Z. 24, 161–166 (1923).

¹³² C. J. Davisson, C. H. Kunsman, The scattering of low speed electrons by platinum and magnesium, Phys. Rev. 22(1), 242–258 (1923).

¹³³ G. P. Thomson, A. Reid, Diffraction of a cathode ray by a thin film, Nature **119**, 890 (1927).

E. Fermi, Zur quantelung des idealen einatomigen gases, Z. Phys. 36(11/12), 902–912 (1926).

1945 (физика): В. Паули (Принстонский университет, США) – за открытие принципа запрета, называемого также принципом Паули.

В 1925 г. Паули сформулировал положение, которое утверждало, что «в атоме не может существовать двух и более электронов, у которых совпадают все квантовые числа»¹³⁵.

1954 (физика): М. Борн (Эдинбургский университет, Шотландия) — за фундаментальные исследования в квантовой механике, в частности за статистическую интерпретацию волновой функции.

В 1920-х гг. Борн развил математическую основу и дал физическое обоснование квантовой механике¹³⁶.

1954 (химия): **Л. К. Полинг** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена, США) — за исследование природы химических связей и ее применение для определения структуры сложных веществ.

В 1930-х гг. Полинг предложил концепцию валентных связей, заложив тем самым основы квантовой химии¹³⁷. Он единственный на сегодняшний день обладатель двух индивидуальных Нобелевских премий. Вторую премию — Нобелевскую премию Мира, он получил в 1962 г.

1955 (физика): У. Ю. Лэмб (Стэнфордский университет, США) – за открытия, относящиеся к тонкой структуре спектров водорода, и П. Куш (Колумбийский университет города Нью-Йорк, США) – за точное определение магнитного момента электрона.

В 1947 г. Лэмб обнаружил тонкое расщепление линий в спектре излучения водорода¹³⁸, которое отличалось от предсказания П. Дирака. Это стимулировало пересмотр основных концепций применения квантовой теории в электромагнетизме. В 1947 г. Куш точно измерил момент электрона¹³⁹ и показал, что он на малую величину отличается от предсказанного П. Дираком.

¹³⁵ W. Pauli, Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren, Z. Phys. **31**(10), 765-783 (1925).

¹³⁶ *M. Born*, Über quantenmechanik, Z. Phys. **26**, 379–395 (1924).

¹³⁷ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, NY (1939).

¹³⁸ W. E. Lamb Jr., R. C. Reserford, Fine structure of the hydrogen atom by a microwave method, Phys. Rev. 72(3), 241–243 (1947).

<sup>P. Kusch, H. M. Foley, Precision measurement of the ratio of the atomic g values' in the 2P_{3/2} and 2P_{1/2} states of gallium, Phys. Rev. 72(12), 1256–1257 (1947);
H. M. Foley, P. Kusch, On the intrinsic moment of the electron, Phys. Rev. 73(4), 412 (1948); P. Kusch, H. M. Foley, The magnetic moment of the electron, Phys. Rev. 74(3), 250–263 (1948).</sup>

1956 (физика): **У. Б. Шокли** (компании Bell Telephone Laboratories, Shockley Semiconductor Laboratory, США) Дж. Бардин (Иллинойский университет в Урбана-Шампейн, США) и **У. Х. Браттейн** (Bell Telephone Laboratories) – за исследование полупроводников и открытие транзисторного эффекта.

В 1947—1949 гг. Шокли, Бардин и Браттейн, работая в Bell Telephone Laboratories, провели фундаментальные исследования полупроводников и создали первый транзистор¹⁴⁰. С этого изобретения началась эра твердотельной электроники.

1962 (физика): Л. Д. Ландау (Академия Наук СССР) – за пионерские теории для описания конденсированного состояния вещества.

Ландау предложил концепцию квантовой жидкости в конденсированном веществе. Им сформулирована теория квантовых бозе-жидкостей (1941—1947 гг.) и ферми-жидкостей (1956—1958 гг.)¹⁴¹, что продвинуло понимание закономерностей поведения электронов в твердых телах.

1964 (физика): **Ч. Х. Таунс** (Массачусетский технологический институт, Кембридж, США), **Н. Г. Басов** и **А. М. Прохоров** (Физический институт им. П. Н. Лебедева, Москва, СССР) – за фундаментальные разработки в области квантовой электроники, которые привели к созданию генераторов и усилителей, работающих на принципах мазера-лазера.

Теоретические принципы работы мазеров и лазеров¹⁴² были разработаны Басовым и Прохоровым в 1955—1960 гг. В 1958 г. А. Л. Шавлов и Ч. Таунс создали первый мазер, использующий стимулированное излучение молекул аммиака¹⁴³. Он генерировал микроволновое излучение, которое в отличие от излучения

¹⁴⁰ J. Bardeen, W. H. Brattain, Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials, US Patent no2524035 (1948); J. Bardeen, W. H. Brattain, The transistor, semiconductor triode, Phys. Rev. 74(1), 230–231 (1948); W. Shockley, The theory of *p-n* junctions in semiconductors and *p-n* junction transistors, Bell Syst. Tech. J. 28(3), 435–489 (1949).

¹⁴¹ Л. Д. Ландау, Теория ферми-жидкости, ЖЭТФ **30**(6), 1058–1064 (1956); Л. Д. Ландау, Колебания ферми-жидкости, ЖЭТФ **32**(1), 59–66 (1957).

¹⁴² N. G. Bassov, A. M. Prokhorov, The theory of a molecular oscillator and a molecular power amplifier, Discussion Faraday Soc. **19**, 96–99 (1955); A. M. Прохоров, Молекулярный усилитель и генератор субмиллиметровых волн, ЖЭТФ **34**(6), 1658–1659 (1958); H. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов, О полупроводниковых усилителях и генераторах с отрицательной эффективной массой носителей, ЖЭТФ **38**(63), 1001–1002 (1960).

¹⁴³ A. L. Schawlow, C. H. Townes, Infrared and optical masers, Phys. Rev, **112**(6), 1940–1949 (1958); A. L. Schawlow, C. H. Townes, US Patent no 2929922 (1960).

естественного происхождения было когерентным. (Шавлов получил Нобелевскую премию по физике позже, в 1981 г., за развитие лазерной спектроскопии).

1966 (физика): **А. Кастлер** (Парижский университет, Франция) — за открытие и развитие оптических методов для исследования герцевского резонанса в атомах.

В 1950-х гг. Кастлер и его сотрудники показали, что электроны в атоме могут быть переведены в возбужденные состояния воздействием поляризованного света¹⁴⁴. После релаксации это может привести к определенной спиновой ориентации атомов. Последующие радиочастотные переходы открывают возможности для измерения свойств квантованных электронных состояний электронов в атомах.

1966 (химия): **Р. Э. Мюлликен** (Чикагский университет, США) – за фундаментальные исследования химических связей и электронной структуры молекул, проведенные с использованием метода молекулярных орбиталей.

В 1927–1928 гг. Мюлликен разработал теорию молекулярных орбиталей, которая с квантово-механических позиций описывает взаимодействие между всеми ядрами и электронами в молекуле¹⁴⁵.

1970 (физика): **Л. Э. Ф. Неель** (университет Гренобля, Франция) — за фундаментальную работу и открытия, касающиеся антиферромагнетизма и ферримагнетизма, которые послужили толчком для появления новых направлений в физике твердого тела.

В 1932 г. Неель открыл антиферромагнетизм как форму магнетизма, в которой магнитный момент или спины соседних атомов имеют противоположные направления и таким образом компенсируют друг друга¹⁴⁶. До этого были известны только три формы магнетизма — диа-, пара- и ферромагнетизм. Он показал, что антиферромагнитное состояние исчезает выше определенной тем-

¹⁴⁴ J. Brossel, A. Kastler, The detection of magnetic resonance of excited levels: depolarization effect of optical resonance and fluorescence radiation, C. R. Acad. Sci. (Paris) 229, 1213–1215 (1949); A. Kastler, Some suggestions concerning the production and detection by optical means of inequalities in the population of levels of spatial quantization in atoms. Application to the Stern-Gerlach magnetic resonance experiments, J. Phys. 11(June), 255–265 (1950).

¹⁴⁵ R. Mulliken, Leipziger Universittswoche – Quantentheorie und Chemie, Leipzig (1928).

¹⁴⁶ L. Néel, Influence of the fluctuations of the molecular field on the magnetic properties of bodies, Ann. Phys. (Paris) 18, 1–105 (1932); L. Néel, Proprièts magnètiques de l'état mètallique et éenergie d'interaction entre atomes magnètiques, Ann. Phys. (Paris) 5, 232–279 (1936).

В 1980 г. Клитцинг со своими сотрудниками обнаружил квантование в эффекте Холла¹⁵⁵. Они установили, что в квази-двумерной проводящей структуре, помещенной в сильное перпендикулярное ее плоскости магнитное поле, холловское напряжение изменяется не линейно с ростом магнитного поля, как это имеет место в классическом эффекте Холла, а ступенчато. Холловское сопротивление, соответствующее этим ступенькам оказывается квантованным и обеспечивает измерение с высокой точностью отношения между двумя фундаментальными константами – зарядом электрона и постоянной Планка.

1986 (физика): Э. А. Руска (Институт Фрица Хабера Общества Макса Планка, Берлин, Германия) — за фундаментальную работу по электронной оптике и создание первого электронного микроскопа, Г. Бинниг и Г. Рорер (Цюрихская исследовательская лаборатория IBM, Рушликон, Швейцария) за создание сканирующего туннельного микроскопа.

В начале 1930-х гг. Руска выполнил фундаментальные исследования по оптике электронных потоков и сконструировал первый работающий электронный микроскоп¹⁵⁶. В 1982 г. Бинниг и Рорер разработали принципиально новый подход к получению изображений поверхности объектов, который обладал чрезвычайно высоким разрешением, вплоть до индивидуальных атомов¹⁵⁷. Для этого они использовали туннелирование электронов из острого металлического зонда, приближенного к исследуемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. Поскольку величина туннельного тока экспоненциально зависит от расстояния между зондом и поверхностью, то регистрация тока, а чаще регистрация напряжения, необходимого для поддержания туннельного тока постоянным, в процессе сканирования зонда вдоль поверхности позволяет визуализировать топологию поверхности с атомным разрешением.

¹⁵⁵ K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance, Phys. Rev. Lett. 45(6), 494–497 (1980).

¹⁵⁶ E. Ruska, The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy (Hirzel, Stuttgart, 1980).

¹⁵⁷ G. Binning, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, Helv. Phys. Acta 55(6), 726–735 (1982); G. Binning, C. Gerber, H. Rohrer, E. Weibel, Tunneling through controllable vacuum gap, Appl. Phys. Lett. 40(2), 178–180 (1982); G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett. 49(1), 57–61 (1982); G. Binning, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, Surf. Sci. 126(1–3), 236–244 (1983).

1987 (физика): Й. Г. Беднорц и К. А. Мюллер (Цюрихская исследовательская лаборатория IBM, Рушликон, Швейцария) — за открытие сверхпроводимости керамических материалов.

В 1986 г. Беднорц и Мюллер обнаружили, что оксид La_2CuO_4 , легированный Ва, становится сверхпроводящим при охлаждении всего до 35 K^{158} — рекорд по критической температуре для сверхпроводников. Вскоре и другие исследовательские группы заявили о наблюдении сверхпроводящих свойств у купратов. Рекорд очень быстро достиг температур порядка 100 К. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости стимулировало значительную активность как со стороны физиков, пытающихся понять механизм сверхпроводимости в этих необычных материалах, так и со стороны инженеров для технической реализации преимуществ использования сверхпроводников в электротехнике и электронике.

1996 (химия): **Р. Ф. Кёрл** (Университет Райса, Хьюстон, США), сэр Х. В. Крото (Сассэкский университет, Брайтон, Великобритания) и **Р. Э. Смайли** (Университет Райса, Хьюстон, США) – за открытие фуллеренов.

В 1985 г. Крото, Кёрл, Смайли и Дж. Хэйз открыли структуры, состоящие из 60 или 70 атомов углерода, связанных между собой в кластеры сферической формы¹⁵⁹. Их назвали фуллеренами, образовав этот термин из имени американского архитектора Р. Букминстера Фуллера, который сконструировал аналогичный по структуре купол павильона для всемирной выставки в Монреале в 1967 г.

1998 (физика): Р. Б. Лафлин (Стэнфордский университет, США), Х. Л. Стормер (Колумбийский университет, Нью-Йорк, США) и Д. Ч. Цуи (Принстонский университет, США) – за открытие новой формы квантовой жидкости с частично заряженными возбуждениями.

В 1982 г. Цуи, Стормер и А. Госсард представили результаты углубленного исследования квантового эффекта Холла в инверсионных материалах сверхвысокой чистоты¹⁶⁰. Было обнаружено, что плато на зависимости холловского сопротивления от магнитного поля появляются не только для заполнения орбит одним, двумя, тремя и т. д. электронными зарядами, но и для дробных зарядов.

¹⁵⁸ J. G. Bednorz, K. A. Müller, Possible high-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, Z. Phys. B 64(2), 189-193 (1986).

¹⁵⁹ H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Heath, C-60 buckminsterfullerene, Nature **318**(6042), 162–163 (1985).

¹⁶⁰ D. C. Tsui, H. L. Störmer, A. C. Gossard, Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit, Phys. Rev. Lett. 48(22), 1559–1562 (1982).

Такое поведение электронной системы получило объяснение в рамках модели новой формы квантовой жидкости, в которой движение независимых электронов заменено возбуждением многочастичной системы, ведущей себя как система с дробным зарядом. В 1983 г. Р. Лафлин разработал теорию квантовой жидкости с частично заряженными возбужденными состояниями¹⁶¹.

1998 (химия): В. Кон (Калифорнийский университет, Санта-Барбара, США) – за создание теории функционала плотности, Дж. А. Попл (Северо-западный университет, Эванстон, Иллинойс, США) — за развитие вычислительных методов в квантовой химии.

В 1964—1965 гг. Кон разработал теорию электронных состояний¹⁶², которая применима как для отдельных атомов, так и для молекул в твердых телах. Он предложил методы учета квантового обменного взаимодействия, с помощью которых были преодолены ограничения в объективности электронных расчетов для твердых тел. В 1950—1960 гг. Попл вместе со своими сотрудниками разработал компьютерные программы для моделирования электронных свойств веществ на основе квантовой теории и функционала плотности¹⁶³.

2000 (физика): **Ж. И. Алферов** (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия) и **Г. Крёмер** (Калифорнийский университет, Санта-Барбара, США) — за разработку полупроводниковых гетероструктур для высокоскоростной электроники и оптоэлектроники, **Дж. С. Килби** (компания Texas Instruments, Даллас, США) — за вклад в изобретение интегральной схемы.

В 1960-х гг. Алферов со своими сотрудниками и независимо от них Крёмер разработали новые слоистые структуры для приборов

¹⁶¹ *R. B. Laughlin*, Anomalous quantum Hall effect: an incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations, Phys. Rev. Lett. **50**(18), 1395–1398 (1983).

¹⁶² P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136(3B), B864–B871 (1964) and W. Kohn, L. J. Sham, Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 137(6A), A1697–A1705 (1965); W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140(4A), A1133–A1138 (1965).

¹⁶³ J. A. Pople, R. K. Nesbet, Self-consistent orbitals for kadicals, J. Chem. Phys. 22(3) 571-572 (1954); W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of slater-type atomic orbitals, J. Chem. Phys. 51(6), 2657-2664 (1969); D. J. Hehre, W. A. Lathan, M. D. Newton, R. Ditchfield, J. A. Pople, GAUSSIAN-70, Program number 236, QCPE (Indiana University, Bloomington, Indiana, 1970).

микроэлектроники и оптоэлектроники, получившие название «полупроводниковые гетероструктуры»¹⁶⁴. Это ознаменовало существенный прогресс в физике и технологии полупроводников $A^{III}B^V$, который обеспечил создание уникальных твердотельных лазеров, детекторов излучения, светодиодов.

В конце 1950-х гг. Килби предложил и впервые реализовал концепцию интегрирования электронных компонентов в одном полупроводниковом кристалле¹⁶⁵. Он изобрел целый ряд интегральных схем, на которые получил более 60 патентов только в США. Благодаря его изобретениям микроэлектроника стала основой информационных технологий в XX веке.

2003 (физика): А. А. Абрикосов (Арагонская национальная лаборатория, США), В. Л. Гинзбург (Физический институт им. П. Н. Лебедева, Москва, Россия) и А. Дж. Легтетт (Иллинойский университет в Урбана-Шампейн, США) – за пионерский вклад в теорию сверхпроводимости и сверхтекучести.

Абрикосов предложил теоретическое объяснение явления сверхпроводимости в так называемых сверхпроводниках типа II – т. е. в материалах, обладающих одновременно сверхпроводящими и магнитными свойствами¹⁶⁶, в отличие от сверхпроводников типа I, у которых в сверхпроводящем состоянии магнитное поле вытесняется за пределы изготовленного из них образца. Специфическое расположение линий магнитного поля в сверхпроводниках типа II получили название «вихри Абрикосова». В основу своей теории он

¹⁶⁴ Ж. И. Алферов, Р. Ф. Казаринов, Авторское свидетельство на изобретение по181737 (1963); Ж. И. Алферов, О возможности создания выпрямителя на сверхвысокие плотности тока на основе p-i-n (p-n-n+, n-p-p+)-структуры с гетеропереходами, ФТП 1(3), 436–438 (1967); В. М. Андреев и др., Исследование влияния параметров гетероструктур в системе AlAs–GaAs на пороговый ток лазеров и получение непрерывного режима генерации при комнатной температуре, ФТП 4(9), 1826–1829 (1970).

¹⁶⁵ J. S. Kilby, Semiconductor solid cicuits Electronics **32**, 110 (1959); J. S. Kilby, Invention of the integrated circuits, IEEE Trans. Electron. Dev. **23**(7), 648–654 (1976).

¹⁶⁶ А. А. Абрикосов, Влияние размера на критическое поле в сверхпроводниках типа II, Доклады Академии Наук СССР 86(3), 489–492 (1952); А. А. Абрикосов, О магнитных свойствах сверхпроводников второй группы, ЖЭТФ 32(6), 1442–1452 (1957).

положил представления, развитые в работах Гинзбурга¹⁶⁷ и других исследователей для сверхпроводников типа I. Хотя теоретические представления и Абрикосова, и Гинзбурга были сформулированы в 1950-х гг., они оказали существенное влияние на создание, исследование и использование новых материалов, обладающих сверхпроводящими свойствами при повышенных температурах и в сильных магнитных полях, активно развернувшихся в 1970-х гг. и расширившихся позже.

Заслуги Леггетта состоят в его вкладе в развитие теории сверхтекучести жидкого гелия. Он показал, что атомы изотопа гелия ³Не образуют пары по подобию куперовских пар электронов в сверхпроводниках¹⁶⁸. Эти пары и обеспечивают определенный порядок расположения атомов гелия, приводящий к его сверхтекучести.

2007 (физика): А. Ферт (Университет Париж-Юг, Орсей, Франция) и П. Грюнберг (Исследовательский центр Юлих, Германия) – за открытие гигантского магнитосопротивления.

В 1988 г. научные группы Ферта¹⁶⁹ и Грюнберга¹⁷⁰ независимо друг от друга открыли новый физический эффект – гигантское магнитосопротивление. Его сущность состоит в значительном различии сопротивления тонкопленочной структуры, состоящей из чередующихся слоев нанометровой толщины магнитного и немагнитного материала, при однонаправленной и противоположно направленной намагниченности слоев магнитного материала. На этом эффекте разработаны и выпускаются в промышленных масштабах высокочувствительные магнитные головки, интегральные ячейки памяти и другие современные устройства получения, хранения и обработки информации.

2010 (физика): А. Гейм и К. С. Новоселов (университет Манчестера, Великобритания) — за эксперименты с двумерным материалом — графеном.

¹⁶⁷ В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, К теории сверхпроводимости, ЖЭТФ 20(12), 1064–1082 (1950); В. Л. Гинзбург, УФН 48(1), 25–118 (1952); В. Л. Гинзбург, К теории сверхпроводимости, ЖЭТФ 29(6), 748–761 (1955).

¹⁶⁸ A. J. Leggett, Interpretation of recent results on He³ below 3 mK: A new liquid phase? Phys. Rev. Lett. **29**(18), 1227–1230 (1972); A. J. Leggett, A theoretical description of the new phases of liquid ³He, Rev. Mod. Phys. **47**(2), 331–414 (1975).

¹⁶⁹ M. N. Baibich et al., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, Phys. Rev. Lett. **61**(21), 2472–2475 (1988).

¹⁷⁰ G. Binasch, P. Gnünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B 39(7), 4828–4830 (1989).

Группе исследователей из Манчестера (Великобритания) и Черноголовки (Россия), в которую входили Гейм и Новоселов, удалось получить образцы двумерных кристаллов углерода – графена¹⁷¹. Они предложили и использовали механическое отслаивание отдельных листов графена от кристалла графита. Тонкий слой пиролитического графита помещали между липкими лентами и, разъединяя и вновь соединяя эти ленты, раз за разом отщепляли тонкие слои графита до тех пор, пока не был получен слой графена на одной из лент. Показанная принципиальная возможность получать графен, пригодный для практического исследования и использования, сделала этот материал одним из самых привлекательных для наноэлектроники.

В заключении этого обзора, следует отметить, что фундаментальное понимание закономерностей явлений в наномире опирается на знания о поведении электронов и фотонов с учетом их корпускулярной и волновой природы. Нобелевские премии, хотя и отмечают выдающиеся достижения науки и техники, не полностью отражают наиболее значимые открытия и разработки. Так, ждут соответствующего признания такие достижения, как одноэлектронное туннелирование, интерференционные эффекты в переносе носителей заряда в наноструктурах, эффект квантования проводимости, теория и практика квантовых вычислений.

 ¹⁷¹ K. S. Novoselov et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science 306, 666–669 (2004); K. S. Novoselov et al., Two-dimensional atomic crystals, Proc. Nat. Acad. Sci. 102(30), 10451–10453 (2005).

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

- Ааронова Бома эффект (Aharonov-Bohm effect) интерференция электронных волн на выходе кольцевого проводника, на который наложено магнитное поле, проходящее через центр кольца перпендикулярно его плоскости.
- амфифильное (amphiphile) вещество вещество, которое растворяется и в воде, и в жирах, потому что один конец молекул этих веществ является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому предпочтительно находится в воздухе (или в неполярном растворителе).
- аллотропия (allotropy) существование одного и того же химического элемента в виде нескольких веществ, различных по строению и свойствам (так называемых аллотропных модификаций или аллотропных форм).
- Андерсона правило (Anderson's rule) электронные состояния в вакууме для двух материалов, образующих гетеропереход, должны быть идентичными с учетом сродства к электрону в этих материалах.
- антиферромагнетизм (antiferromagnetism) одно из магнитных состояний вещества, при котором магнитные моменты соседних областей вещества домены ориентированы навстречу друг другу (антипараллельно).
- баллистический транспорт (ballistic transport) носителей заряда перенос носителей заряда без их рассеяния.
- Бира—Аронова—Пикуса механизм (Bir-Aronov-Pikus mechanism) механизм изменения спина подвижных носителей заряда в полупроводниках, обусловленный процессами обменного взаимодействия и рекомбинации между электронами и дырками.

- **бозе-жидкость** (Bose condensate) ансамбль бозе-частиц, находящихся в одном и том же состоянии с нулевым импульсом.
- бозе-частицы, бозоны (Bose particles, bosons) квантовые частицы с целочисленным спином, подчиняющиеся распределению Бозе—Эйнштейна.
- Бозе-Эйнштейна распределение (Bose-Einstein distribution, statistics) распределение по энергиям (*E*) квантовых частиц с неразличимыми свойствами, т. е. с целочисленным спином:
 - $f(E) = \frac{1}{\exp[E/(k_B T)]-1}$, где k_B постоянная Больцмана; T аб-

солютная температура.

- **боровский радиус** (Bohr radius) радиус самой низкой орбиты электрона массой *m* в атоме водорода $a_B = \hbar^2 / me^2$.
- Вегарда правило (Vegard's law) постоянная решетки промежуточного соединения a(x) линейно изменяется в интервале между постоянными решеток образующих их материалов a_1 и a_2 : $a(x) = xa_1 + (1-x)a_2$, где x – мольная доля материала 1 в материале 2.
- вицинальная поверхность (vicinal surface) поверхность, которая не является равновесной для данного кристалла. Обычно это поверхности, слегка разориентированные относительно основных низкоиндексных плоскостей кристалла.
- водородная связь (hydrogen bond) связь, возникающая между электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную пару электронов, и атомом водорода, который химически связан с другим электроотрицательным атомом и имеет избыточный положительный заряд. В качестве партнеров для образования таких связей обычно выступают атомы, имеющие наибольшую электроотрицательность — атомы азота, кислорода, фтора.
- гамильтониан (Hamiltonian) дифференциальный оператор, обычно используемый для описания энергетических соотноше-

ний для квантовых частиц. Определяется как $\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ и

включает составляющую кинетической энергии частицы, предполагая, что ее масса равна *m*, и составляющую потенциальной энергии *V*(**r**). Здесь $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ – набла-оператор, \hbar – реду-

цированная постоянная Планка.

Гейзенберга соотношение неопределенностей (Heisenberg's uncertainty principle) утверждает, что невозможно одновременно

определить с произвольной точностью импульс (*p*) и координаты (*r*) квантовой частицы. Количественно это выражается как $\Delta p \Delta r \geq \hbar/2$ или, эквивалентно для времени (*t*) и энергии частицы (*E*), $\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$, где \hbar – редуцированная постоянная Планка.

- **гель** (gel) сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как промежуточное состояние между жидкостью и твердым телом.
- **гетероструктура** (heterostructure) структура, состоящая из нескольких (более одного) материалов, отличающихся по своим свойствам.
- **гетерофуллерен** (heterofullerene) фуллерен, образующийся при замещении углеродных атомов в своей структуре примесными атомами.
- **гигантского магнитосопротивления эффект** (giant magnetoresistance effect) — существенное изменение электрического сопротивления многослойной тонкопленочной структуры, составленной из чередующихся слоев немагнитного и магнитного проводящих материалов, при изменении направлений намагниченности магнитных слоев с параллельных на антипараллельные.
- **гидрид** (hydride) соединение химического элемента с водородом.
- **гидрофильное** (hydrophilic) **вещество** вещество, которое растворяется в воде, смачивается водой или набухает.
- **гидрофобное** (hydrophobic) **вещество** вещество, которое не растворяется в воде, не смачивается водой и не набухает.
- **графен** (graphene) лист из одного слоя графита моноатомной толщины.
- двумерный электронный газ (two-dimensional electron gas, 2DEG) электроны в квантовых пленках.
- де Бройля волна (de Broglie wavelength) волна, соответствующая квантовой частице с импульсом p и характеризуемая длиной $\lambda = h/p$, где h постоянная Планка.
- Джозефсона эффекты (Josephson effects) возникают при туннелировании электронов из сверхпроводника через диэлектрик в другой сверхпроводник.
 - Д. э. на постоянном токе (direct current Josephson effect): через туннельный переход между сверхпроводниками протекает суперток при нулевом напряжении на контактах перехода.

- Д. э. на переменном токе (alternating current Josephson effect): если к туннельному переходу сверхпроводник/диэлектрик/сверхпроводник приложено напряжение V, через него протекает переменный ток с частотой 2eV/h, где e – заряд электрона, h – постоянная Планка.
- диамагнетизм (diamagnetism) свойство вещества во внешнем магнитном поле приобретать намагниченность, противоположную направлению этого поля.
- диэлектрик (dielectric) вещество, в котором внешнее электрическое поле индуцирует заряды, которые достаточно долго сохраняют в нем электрическое поле даже после снятия внешнего поля.
- диффузионный транспорт (diffusion transport) носителей заряда перенос носителей заряда путем их диффузии.
- Доплера эффект (Doppler effect) разница в частотах между испускаемым излучением и регистрируемым излучением, когда источник и приемник излучения движутся друг относительно друга.
- Дьяконова-Переля механизм (D'yakonov-Perel mechanism) механизм изменения спина подвижных носителей заряда в полупроводниках, обусловленный спин-расщеплением зоны проводимости вследствие спин-орбитального взаимодействия, вызванного отсутствием инверсной симметрии в кристаллической решетке полупроводника.
- Зеемана эффект (Zeeman effect) расщепление энергетических уровней электронов во внешнем магнитном поле, вызванное наличием у электронов определенного спина. Величина этого расщепления составляет $g\mu_B B$, где g g-фактор (для свободных электронов $g \approx 2$), μ_B магнетон Бора, B индукция магнитного поля.
- золь (sol) раствор коллоидных частиц в жидкости.
- интерференция (interference) взаимодействие двух или более одинаковых или близких по частоте волн, приводящее вследствие их алгебраического или векторного сложения к изменению с расстоянием или временем амплитуды результирующей волны.
- квантовая пленка (quantum film) двумерная (2D) структура, в которой квантовое ограничение действует только в одном направлении — по толщине пленки.
- квантовая точка (quantum dot) нуль-мерная (0D) структура, в которой квантовое ограничение действует во всех трех направлениях.

- квантового сопротивления единица (quantum resistivity unit) $h/e^2 = 25812,807$ Ом. Соответствующая проводимость $e^2/h = 38,740$ мкСм.
- квантовое ограничение (quantum confinement) специфическое поведение электронов (дырок) в замкнутом пространстве, возникающие как следствие их квантово-волновой природы и ограниченных возможностей для движения, приводящих к конечному (ненулевому) минимальному значению их энергии и дискретности разрешенных энергетических состояний в низкоразмерной структуре.
- квантовой проводимости единица (quantum conductance unit) $e^2/h = 38,740$ мкСм. Соответствующее сопротивление $h/e^2 = 25812,807$ Ом.
- квантовый колодец (quantum well) ограниченная потенциальными барьерами конечная область пространства или материала, в которой проявляются квантовые эффекты.
- квантовый шнур (quantum wire) одномерная (1D) структура, в которой квантовое ограничение действует в двух направлениях — по толщине и ширине шнура.
- коллоидные частицы (colloid particles) твердые частицы размером 1–100 нм.
- Кондо температура (Kondo temperature) температура, начиная с которой электрическое сопротивление металлов с магнитными примесями начинает возрастать при понижении температуры.
- Кондо эффект (Kondo effect) увеличение электрического сопротивления металлов, содержащих магнитные примеси, при температурах, приближающихся к абсолютному нулю; связано с ненулевым полным спином всех электронов в образце.
- координационная связь (coordination bond) связь, образованная за счет электростатического и/или донорно-акцепторного взаимодействий молекул друг с другом или с ионами.
- кулоновская блокада (Coulomb blockade) блокирование движения заряженных частиц вследствие их кулоновского взаимодействия с другими подвижными и неподвижными зарядами.
- кулоновская лестница (Coulomb staircase) вольтамперная характеристика ступенчатого вида, типичная для двухбарьерной несимметричной одноэлектронной туннельной структуры.
- кулоновские алмазы (Coulomb diamonds) ромбообразные области электростатической устойчивости одноэлектронного транзистора на диаграмме, описывающей соотношение между

напряжением на стоке и напряжением на затворе этого транзистора. В них число электронов в квантовой точке определяется только напряжением на затворе и емкостями затвора и туннельных барьеров. При устойчивом состоянии транзистора вследствие кулоновской блокады ток через него не течет.

- куперовская пара (Cooper pair) пара, образованная двумя электронами с противоположной ориентацией спинов. Результирующий спин таких пар равен нулю, и их распределение по энергиям подчиняется статистике Бозе—Эйнштейна.
- Кюри температура (Curie temperature) температура, выше которой происходит переход вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние.
- **Ландау уровни** (Landau levels) разрешенные энергетические состояния для электронов, движущихся перпендикулярно магнитному полю и вынужденных изменять траектории движения на круговые орбиты, следуя силе Лоренца. В этом случае электроны выполняют циклотронное движение с угловой частотой $\omega_c = eB/m$, называемой циклотронной частотой, где B – индукция магнитного поля, e – заряд, а m – масса электрона. Это приводит к тому, что разрешенные энергетические состояния для таких электронов становятся квантованными.
- **Ландауэра**—Бюттикера формализм (Landauer-Buttiker formalism) — приближение, в котором перенос носителей заряда в низкоразмерных структурах рассматривается с позиции прошедших и отраженных электронных волн.
- лазер (laser) аббревиатура от англ. light amplification by stimulated emission of radiation. Это источник излучения оптического диапазона, в основе работы которого лежит усиление света стимулированной эмиссией излучения.
- **Ленгмюра**–Блоджетт пленка (Langmuir-Blodgett film) мономолекулярная или многослойная пленка, перенесенная с границы раздела вода/воздух (в общем случае жидкость/воздух) на твердую подложку.
- **Ленгмюра пленка** (Langmuir film) молекулярная пленка на границе раздела вода/воздух.
- магнитосопротивление (magnetoresistance) изменение электрического сопротивления материала или структуры, обусловленное воздействием на них внешнего магнитного поля. Величина магнитосопротивления выражается как отношение $\Delta R/R_0$ в про-

центах, где ΔR — изменение сопротивления, а R_0 — сопротивление при нулевом магнитном поле.

- **мазер** (maser) аббревиатура от англ. **m**icrowave **a**mplification by stimulated **e**mission of **r**adiation. Это источник излучения микроволнового диапазона, в основе работы которого лежит усиление излучения за счет стимулированной эмиссии.
- **металлоорганика** (metal-organics) органические соединения, в состав которых входят атомы металлов, образующих химические связи металл—углерод и металл—кислород—углерод, а также координационные связи между металлами и органическими молекулами.
- нано- (nano-) децимальная приставка, обозначающая 10⁻⁹ следующей за ней единицы измерения, сокращается н. Например, 1 нм = 10⁻⁹ м.

нанокристаллит (nanocrystal) - кристалл нанометрового размера.

- нанопечать (nanoimprinting) литографическая технология создания наноразмерных элементов интегральных микросхем методом печати. Различают чернильную нанопечать (inking) и нанопечать тиснением (embossing).
- наноструктура (nanostructure) ансамбль связанных атомов, имеющий, по крайней мере, в одном направлении размер от одного до сотен нанометров.
- нанотехнология (nanotechnology) совокупность методов и средств, обеспечивающих создание контролируемым образом структур с размерами хотя бы в одном направлении менее 100 нм (1 нм ≈ 10⁻⁹ м), а также материалов и функциональных систем на их основе.
- наночастица (nanoparticle) частица с нанометровыми размерами (обычно от 1 до 100 нм). Может содержать от десятка до 10⁶ атомов, связанных вместе.
- наноэлектроника (nanoelectronics) область науки и техники, занимающаяся созданием, исследованием и применением электронных приборов с нанометровыми размерами элементов, в основе функционирования которых лежат квантовые эффекты.
- Нееля температура (Néel temperature) температура, выше которой происходит переход вещества из антиферромагнитного в парамагнитное в состояние. Используется в качестве характеристики антиферромагнетиков, родственной по смыслу температуре Кюри для ферромагнетиков.

- низкоразмерная структура (low-dimensional structure) структура, свойства которой по крайней мере в одном из направлений существенно отличаются от свойств составляющего ее материала, присущих ему в объемном (3D) состоянии. Различают двумерные (2D), одномерные (1D) и нуль-мерные (0D) низкоразмерные структуры.
- одноэлектроника (single-electronics) область электроники, в которой исследуется и используется в устройствах электронной обработки информации явление одноэлектронного туннелирования.
- одноэлектронное туннелирование (single-electron tunneling) туннелирование электронов «поштучно», контролируемое кулоновской блокадой.
- окисление (oxidation) класс химических реакций, которые протекают при присоединении к атомам исходного вещества кислорода или отнятия у них водорода, и сопровождающиеся увеличением положительной валентности (заряда) или уменьшением отрицательной валентности (заряда) ионов данного вещества.
- **оксидирование** (oxidation) группа технологических методов получения оксидных пленок на поверхности материала (обычно на металлах и полупроводниках).
- парамагнетизм (paramagnetism) свойство вещества во внешнем магнитном поле приобретать намагниченность в направлении этого поля. При этом намагниченность пропорциональна напряженности приложенного поля.

Паули спин-матрицы (Pauli spin matrices): $\sigma_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
, где i – мнимая единица.

переходный элемент, метал (transition element, metal) – химический элемент, у которого *d*-орбиталь заполнена лишь частично. По своим электронным свойствам относятся к металлам (см. табл.).

	Число <i>d</i> -электронов									
Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3 <i>d</i> -элементы	Sc	Ti	V		Cr, Mn	Fe	Co	Ni		
4 <i>d</i> -элементы	Y	Zr		Nb	Mo, Tc		Ru	Rh		Pd
5 <i>d</i> -элементы	La-Lu	Hf	Та	W	Re	Os	Ir		Pt	
6 <i>d</i> -элементы	Ac-Lr	Th, Ku					-			

Таблица. Переходные металлы

- **позитрон** (positron) античастица для электрона, имеющая такую же массу, но противоположный заряд и магнитный момент.
- полупроводник (semiconductor) вещество с электрическим сопротивлением в диапазоне значений 10⁻⁴ ÷ 10⁹ Ом · см и отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, промежуточным между проводниками и изоляторами. Энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости у полупроводников не превышает 5 эВ.
- **работа выхода** (work function) энергия, необходимая для переноса электрона с уровня Ферми в вакуум.
- Рашбы эффект (Rashba effect) спин-зависимое расщепление энергетических уровней для электронов в отсутствие внешнего магнитного поля, вызванное отсутствием инверсной симметрии потенциала кристаллической решетки полупроводника.
- **резонансное туннелирование** (resonant tunneling) резкое возрастание туннельного тока, протекающего через квантовый колодец (колодцы), отделенный потенциальными барьерами от инжектирующего и принимающего электродов, при совпадении уровня Ферми в инжектирующем электроде и дискретного разрешенного уровня в колодце (колодцах).
- **рентгеноаморфное вещество** твердое вещество, в котором рентгеноструктурный анализ не обнаруживает периодичности в расположении атомов.
- **самоорганизация** (self-organization) упорядочение расположения взаимодействующих атомов в твердом теле, соответствующее минимуму потенциальной энергии данной атомарной системы.
- **самосборка** (self-assembling) хемосорбция и формирование специфического расположения молекул на твердой поверхности.
- сверхпроводимость (superconductivity) падение до нуля электрического сопротивления материала при его охлаждении. Это

явление характеризуется критической температурой T_c , критическим магнитным полем H_c , критической плотностью тока J_c , ограничивающих сверху условия проявления материалами сверхпроводящих свойств.

- сверхрешетка (superlattice) монокристаллическая пленка из одного материала, воспроизводящая постоянную решетки монокристаллической подложки из другого материала. В Физической энциклопедии под редакцией академика А. М. Прохорова (Москва: Советская энциклопедия, 1988), а следом и в некоторых других изданиях, сверхрешетка определяется как «твердотельная периодическая структура, в которой на носители заряда (электроны) помимо обычного потенциала кристаллической решетки действует дополнительный, как правило одномерный, потенциал с периодом меньше длины свободного пробега электронов, но значительно больше периода основной решетки». Данное определение говорит, скорее, об электронных свойствах многопериодных сверхрешеток, нежели об их структурном устройстве, поскольку оно не дает ключа к пониманию, почему сверхрешетки бывают псевдоморфными, напряженными и релаксированными, и не охватывает случая однопериодных сверхрешеток.
- сверхтекучесть (superfluidity) течение жидкости без трения.
- седиментация (sedimentation) осаждение, направленное движение частиц в жидких и газообразных средах под действием сил гравитации или центробежных сил.
- **солитон** (soliton) волна, распространяющаяся в узком ограничивающем ее канале.
- сотуннелирование (co-tunneling) туннелирование подвижных носителей заряда через виртуальные состояния, возникающие в промежуточном островке вследствие квантовых флуктуаций. Различают упругое сотуннелирование — электрон туннелирует в определенное энергетическое состояние в островке и из этого же состояния уходит из него, и неупругое сотуннелирование электрон туннелирует в определенное энергетическое состояние в островке, а покидает островок электрон из другого энергетического состояния.
- **спин** (spin) собственный угловой момент элементарной частицы, связанный с ее вращением вокруг собственной оси.
- спиновый вентиль (spin valve) тонкопленочная структура, состоящая из двух магнитных слоев, магнитный момент (намагниченность) одного из которых является устойчивым к реверсированию внешним магнитным полем, в то время как магнитный момент другого слоя при этих же условиях очень легко реверсируется.

- **спинтроника** (spintronics) область науки и техники, занимающаяся созданием, исследованием и применением электронных приборов, в которых спин электрона наравне с его зарядом используется для обработки информации.
- **сродство к электрону** (electron affinity) энергия, необходимая для переноса электрона со дна зоны проводимости в вакуум.
- туннелирование (tunneling) перенос частицы через или внутрь области, ограниченной потенциальным барьером, высота которого больше полной энергии данной частицы. Это невозможно с точки зрения классической механики, однако допустимо для квантовых частиц, для которых, как известно, характерен корпускулярно-волновой дуализм.
- тугоплавкий металл металл с температурой плавления выше 1850 °C (Nb, Mo, Ta, W, Re, Ti, V, Cr, Zr, Hf, Ru, Os, Ir).
- туннельного магнитосопротивления эффект (tunneling magnetoresistance effect) — существенное изменение электрического сопротивления туннельной структуры с электродами из магнитных материалов при изменении направлений намагниченности магнитных электродов с параллельных на антипараллельные.
- углеродная нанотрубка (carbon nanotube) естественная самоорганизованная наноструктура в виде трубки, состоящей из атомов углерода с замкнутыми друг на друга связями. Бывают одностенные углеродные нанотрубки (single-wall carbon nanotubes) и многостенные углеродные нанотрубки (multiwall carbon nanotubes).
- Ферми–Дирака распределение (Fermi-Dirac distribution, statistics) — распределение по энергиям (*E*) квантовых частиц, удовлетворяющих принципу Паули (две тождественные частицы не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии): $f(E) = -\frac{1}{2}$, гле и – химический по-

состоянии):
$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/(k_B T)]+1}$$
, где μ – химический по-

тенциал, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. При температуре абсолютного нуля химический потенциал для электронов равен энергии Ферми E_F , которая обычно и используется вместо него. Однако следует иметь в виду, что энергия Ферми является температурно-зависимым параметром. При любой ненулевой температуре $f(E_F) = 0.5$.

- Ферми длина волны (Fermi wavelength) $\lambda_F = 2\pi/k_F$, где k_F волновой вектор, соответствующий энергии Ферми.
- ферми-жидкость (Fermi liquid) система взаимодействующих квантовых частиц, подчиняющихся распределению Ферми-Дирака.

- Ферми скорость (Fermi velocity) $v_F = (2E_F/m^*)^{1/2}$, где E_F энергия Ферми, m^* – эффективная масса ферми-частицы.
- ферми-частицы, фермионы (Fermi particles, fermions) квантовые частицы, подчиняющиеся распределению Ферми–Дирака.
- Ферми энергия, уровень (Fermi energy, level) энергия наивысшего заполненного состояния в невозбужденной электронной системе при температуре абсолютного нуля.
- ферромагнетизм (ferromagnetism) свойство вещества во внешнем магнитном поле приобретать намагниченность в направлении этого поля, характеризуемое: 1) высокими значениями намагниченности в слабых магнитных полях, однако достигающих насыщения при определенной напряженности внешнего магнитного поля; 2) высокой магнитной восприимчивостью, зависящей от напряженности магнитного поля и магнитной предистории образца (гистерезис); 3) остаточной и спонтанной намагниченностью. Все эти свойства исчезают выше определенной температуры — температуры Кюри — и ферромагнетики ведут себя как парамагнетики.
- фонон (phonon) квант колебаний кристаллической решетки.
- фотолюминесценция (photoluminescence) излучение света веществом при облучении его потоком фотонов. Фотолюминесценция полупроводников и диэлектриков имеет место только при облучении потоком фотонов с энергией, превышающей ширину их запрещенной зоны.
- фотон (photon) квант света с энергией E = hv, где h постоянная Планка, v частота колебаний соответствующей волны. Масса покоя фотона равна нулю.
- **фуллерен** (fullerene) сфероподобная молекулярная структура, образованная углеродными атомами в форме футбольного мяча. Может быть **экзоэдральным** (exohedral fullerene) образующимся при присоединении к нему примесных атомов и/или молекул, либо **эндоэдральным** (endohedral fullerene) образующимся при внедрении в его полость примесных атомов.
- фуллерит (fullerite) твердотельный композиционный материал, образованный из фуллеренов.
- Хейслера сплав (Heusler alloys) сплав, образованный металлом, атомы которого в чистом состоянии имеют лишь частичное магнитное упорядочение, а в сплаве спины всех его атомов оказываются ориентированными в одном направлении, что обеспечивает

до 100% спиновой поляризации электронов на уровне Ферми. Примеры: Ni_2MnGa , Ni_2MnGa , Ni_2MnGa , Co_2NiGa , Co_2MnGa .

- Холла эффект (Hall effect) возникновение поперечной разности потенциалов в проводнике при протекании вдоль него тока, когда на проводник воздействует внешнее магнитное поле, ориентированное перпендикулярно направлению протекания тока.
- Шоттки барьер (Schottky barrier) барьер на границе металла и полупроводника, для которого характерно образование обедненной подвижными носителями заряда области пространственного заряда в полупроводнике.
- Шрёдингера уравнение (Schrödinger equation) фундаментальное волновое уравнение движения в квантовой механике. Для квантовой частицы массой *m*, движущейся в потенциальном поле а²/(**r** t) = ²/₂
 - $V(\mathbf{r})$, оно имеет вид: $i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t)$, где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$; і — мнимая единица; \hbar — редуцированная

постоянная Планка; $\Psi(\mathbf{r}, t)$ – волновая функция, представляющая квантовую частицу. Это уравнение часто записывают с использованием гамильтониана $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ в виде і $\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}, t)$.

Для расчета энергетических состояний квантовой системы в стационарных условиях используют независящую от времени фор-^{±2}

му уравнения Шрёдингера: $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$

или равноценное ей уравнение $\mathbf{H}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$. Здесь $\psi_n(\mathbf{r})$ представляет волновую функцию квантовой частицы в энергетическом состоянии E_n , где n – целое число, называемое квантовым числом, обозначающее номер квантового состояния.

- экситон (exciton) электронно-дырочная пара в связанном состоянии.
- электрон (electron) стабильная отрицательно заряженная элементарная частица, имеющая массу 9,10939 · 10⁻³¹ кг, неделимый заряд 1,602177 · 10⁻¹⁹ К и спин ¹/₂.
- Эллиота-Яфета механизм (Elliot-Yafet mechanism) механизм изменения спина подвижных носителей заряда в полупроводниках, обусловленный спин-орбитальным рассеянием, вызванным столкновением электронов с фононами или примесями.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. С. А. Гаврилов, А. Н. Белов. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М.: Высшее образование, 2009.
- 2. В. Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2009.
- 3. E. L. Wolf. Quantum Nanoelectronics. An Introduction to Electronic Nanotechnology and Quantum Computing.Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- 4. V. E. Borisenko, S. Ossicini. What is What in the Nanoworld. Third, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- 5. S. Bandyopadhyay, M. Cahay. Introduction to Spintronics. CRC, Broken Sound Parkway, 2008.
- 6. *В. В. Старостин.* Материалы и методы нанотехнологии. 2-е изд. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010.
- 7. *Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин.* Физические и химические основы нанотехнологий М.: Физматкнига, 2008.
- 8. Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. Наноматериалы. 2-е изд. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010.
- 9. Handbook of Nanotechnology. Second edition, ed. B. Bhushan. Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- 10. А. А. Щука. Наноэлектроника. 2-е изд. Под ред. А.С. Сигова. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
- 11. В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. Основы наноэлектроники. Логос, Москва, 2006.
- 12. П. Н. Дьячков. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010.
- 13. К. Оура и др. Введение физику поверхности. М.: Наука, 2006.
- В. Неволин. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005.
- 15. Nanoelectronics and Information Technology (Advanced Electronic Materials and Novel Devices), ed. *I. R. Waser*. Wiley-VCH, Aachen, Germany, 2003.
- 16. Э.Г. Раков. Неорганические наноматериалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
- 17. Р. А. Андриевский. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.
- 18. Г. В. Эрлих. Малые объекты большие идеи. Широкий взгляд на нанотехнологии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.

- 19. *Ю. И. Головин*. Наномир без формул. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.
- А. А. Раскин, В. К. Прокофьева, В. М. Рощин, М. В. Силибин. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники. В 2-х частях. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010.
- Введение в процессы интегральных микро- и нанотехнологий. В 2-х томах. Под общ. ред. Ю. Н. Коркишко. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010–2011.
- 22. С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.
- 23. Г. И. Зебрев Физические основы кремниевой наноэлектроники. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.
- 24. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям. Под ред. А. С. Сигова. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Ааронова–Бома эффект 200–202, 346 амфифильное вещество 152, 346 аллотропия 193, 346 *Андерсона* правило 52–53, 346 атомная инженерия 106–111 атомная силовая микроскопия 66, 105–106

Б

баллистический выпрямитель 224 баллистический транспорт 22, 207–209, 221–225, 346 Бира–Аронова–Пикуса механизм 290–291, 346 бозе квантовая жидкость 347 бозе-частицы 347 Бозе–Эйнштейна распределение 347 бозоны 347 боровский радиус 347

B

Вегарда правило 44, 347 взрывная литография 119 вицинальная поверхность 143, 347 водородная связь 347 Волмера-Вебера режим 142, 149–150

Г

гальваностатический режим 98 гамильтониан 286–287, 347 *Гейзенберга* соотношение неопределенностей 14, 347–348 гель 138, 348 гетероструктура 348 гетерофуллерен 194, 348 гигантского магнитосопротивления эффект 269–273, 348 гидрид 69, 74, 348 гидрофильное вещество 152, 348 гидрофобное вещество 152, 348 граница подвижности 214 граничные состояния 214 графен 180–186, 348
Д

двумерный электронный газ 17, 348 двухбарьерные структуры 230–235, 255–259 *де Бройля* волна 13, 348 дельта-легированная структура 57–59 диффузионный транспорт 349 длина спиновой релаксации 34 длина фазовой когерентности 22 Дьяконова-Переля механизм 292–293, 349

3

Зеемана эффект 285, 349 золь 138, 349 золь-гель-технология 138-139

И

интерференционные транзисторы квантовые 217–221 интерференция электронных волн 199–203, 349

K

квантовая пленка 15-17, 349 квантовая точка 18-20, 349 квантового сопротивления единица 25, 350 квантовое ограничение 12-15, 350 квантовой проводимости единица 25, 350 квантовый колодец 13, 51-55, 350 квантовый точечный контакт 25-26 квантовый шнур 18, 350 кластерное осаждение 140 Кнудсена ячейка 82 коллоидные частицы 65, 350 Кондо температура 297, 350 Кондо эффект 296-300, 350 контактный перенос 110 координационная связь 350 кулоновская блокада 227. 350 кулоновская лестница 232, 350 кулоновские алмазы 237, 351 кулоновские осцилляции 239 кулоновский зазор 229 Кюри температура 35, 351

Л

Ландау уровни 213, 351 Ландауэра-Бюттикера формализм 204-207, 351 Ликурга кубок 64 литография 115, 128-130 - ионно-лучевая 130-131 - оптическая 129-130 - рентгеновская 130 - сканирующими зондами 120-123, 131 - электронно-лучевая 115-120, 130 логические элементы 250-253 локализованные состояния 214 Лэнгмюра пленка 151, 351 Лэнгмюра-Блоджетт пленка 151-158, 351

M

магнитосопротивление 37, 268, 351—352 межфазная граница 38, 40 металлорганика 68—73, 352 модуляционно-легированная структура 55—57 молекулярная динамика 45—48 молекулярная механика 48—50 молекулярно-лучевая эпитаксия 81—84 МОП-структура 60—61, 212

H

нанокристаллит 352 нанолитография 115–132 - зондовая 120–123, 131 - перьевая 122–123 нанопечать 124–127 - с фотополимеризацией мономера 126–127 - тиснением 124–126 - чернильная 124 наноструктура 9, 352 нанотехнология 64, 352 наноэлектроника 8, 352 *Нееля* температура 35, 352 низкоразмерная структура 8, 353

0

одноэлектроника 237, 353 одноэлектронное туннелирование 32, 226–236, 353

```
одноэлектронные приборы 236–253

- генератор накачки 245–247

- ловушка 242–244

- параметрон 251–253

- транзистор 236–242

- турникет 245

- ячейка динамической памяти 244–245

окисление 95, 112–113, 353

оксидирование 95, 112–113, 353

осаждение атомарных слоев 77–78

осциллирующее обменное взаимодействие 270–271

отрицательное дифференциальное сопротивление 257

отрицательное сопротивление изгиба 207–209
```

Π

параллельные процессы 107-109 Паули спин-матрицы 286, 353 переходный элемент 100, 353 перпендикулярные процессы 110-111 полевая диффузия 107-108 полевое испарение 110 пористые оксиды 164-178 - алюминия 164-171 вольфрама 175—177 - гафния 177-178 - титана 172-175 циркония 178 пористый кремний 159-164 потенциостатический режим 98 принцип «сверху-вниз» 66-67 принцип «снизу-вверх» 67 прозрачность туннельного барьера 28-33

Р

работа выхода 52, 354 разбавленные магнитные полупроводники 33–37 расширенные состояния 214 *Рашбы* эффект 286–288, 354 резонансно-туннельные транзисторы 263–264 резонансно-туннельный диод 259–263 резонансное туннелирование 32, 255–259, 354 реконструкция поверхности 38–40 рентгеноаморфное вещество 354

С

самоорганизация 136-150, 354 - в объемных материала 136-141 - при эпитаксии 141-150 самосборка 132-135 сверхрешетка 41-45, 355 - напряженная 42-43 - псевдоморфная 42-43 - релаксированная 42-43 свободная поверхность 38-40 селиментация 355 сенсоры 309-311 сканирующая тупнельная микроскопия 66 скольжение 108-109 солитон 243, 355 сотуннелирование 233-235, 355 - неупругое 234 - упругое 235 спин 355 спиновые транзисторы 301-309 - время-пролетный 303-305 магнитный туннельный 308—309 - полевой транзистор 301-303 - спин-вентильный 305-308 спиновые эффекты 33-37 спиновый вентиль 273. 355 спинтроника 267.356 средняя длина свободного пробега 21-23 - при неупругом рассеянии 22 при упругом рассеянии 22 сродство к электрону 52, 356 стандарт постоянного тока 248-249 стандарт температуры 249-250 стандартный электродный потенциал 85 Странского-Крастанова режим 142, 144-149 структура с расшепленным затвором 61-63 считывающая магнитная головка 311-312

Т

точка поворота 30 туннелирование 27–33, 356 туннельного магнитосопротивления эффект 278–284, 356

У

углеродные наноструктуры 179–196 углеродные нанотрубки 186–192, 356 универсальная баллистическая проводимость 24

Φ

фактор заполнения 215 Ферми длина волны 23-24, 356 Ферми квантовая жидкость 356 Ферми скорость 22, 24 Ферми энергия 356 Ферми-Дирака распределение 356 ферми-цастицы 357 фермионы 357 флуктуация проводимости 203 Франка-Ван-дер-Мерве режим 142-144 фуллерены 192-196, 357 - экзоэдральные 194 - эндоэдральные 194 фуллериты 194, 357

X

Хейслера сплав 35, 357 химическое осаждение из газовой фазы 67-81, 113-114 Холла эффект 210-216, 358 - квантовый 211-212 - квантовый дробный 212 - квантовый целочисленный 212

ш

Шайфера метод 157-158 Шоттки барьер 358 Шрёдингера уравнение 28, 358

Э

электромиграция 110 электрохимическое осаждение 84–95 элементарные низкоразмерные структуры 15–21 Элиота-Яфета механизм 291–292, 358 энергонезависимая память 312–316 эффузионная ячейка 82

366

ВУЗОВСКАЯ И ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА НАНОТЕХНОЛОГИИ



Щука А. А. **Наноэлектроника** : учебное пособие / А. А. Щука ; под ред. А. С. Сигова. – 2-е изд. – 2012. – 342 с. : ил. – (Нанотехнологии).

Рассмотрены основные направления развития современной электроники, использующей физические эффекты, имеющие место в наноструктурах. Проанализированы пути перехода от микрок 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.

Головин Ю. И. Наномир без формул / Ю. И. Головин; под ред. проф. Л. Н. Патрикеева. – 2012. – 543 с. : ил.

Основные идеи и принципы нанонауки и нанотехнологий изложены в этой книге доступно для понимания школьников, учителей, инженерно-технических работников смежных отраслей, представителей социально-гуманитарных профессий, которые в ближайшем будущем могут столкнуться с нанотехнологиями в своих предметных областях или на бытовом уровне.

В книге систематизированы нанообъекты, методы их получения и исследования, описаны магистральные направления развития науки о наноструктурах и важнейшие сферы применения нанопродуктов: электроника, аэрокосмическая техника, медицина и здравоохранение, оборона и национальная безопасность, потребительские товары. Обсуждаются моральноэтические проблемы и социально-экономические последствия нанореволюции.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «БИНОМ Лаборатория знаний» 125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3 Телефон: (499) 157-5272 e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru Оптовые поставки:

(499) 174-7616, 171-1954, 170-6674

Ю.И.Головин





ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ:

ВУЗОВСКАЯ И ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА НАНОТЕХНОЛОГИИ







Деффейс К. **Удивительные наноструктуры** / К. Деффейс, С. Деффейс ; пер. с англ. под ред. Л. Н. Патрикеева. — 2011. — 206 с. : ил.

В данном красочном издании собраны точные и удивительно красивые изображения структур разнообразных объектов наномира. Некоторые из них представляются очень простыми, другие же, напротив, весьма сложны. Однако во всех случаях мы видим странные и интересные объекты, иллюстрирующие строение веществ на атомарном уровне. Предлагаемые структуры позволяют читателю оценить неожиданные возможности «наноархитектуры» и уловить взаимосвязь между особенностями строения и известными физико-химическими свойствами веществ. Все иллюстрации снабжены короткими рассказами, написанными на высоком научном уровне.

Для широкого круга читателей. Книга может использоваться также и школьными педагогами в качестве учебного пособия, например, по химии и физике, так как ее чтение не требует специальных знаний, кроме самых общих представлений о кристалической решетке, атомах и химических связях.

Генрих Эрлих **Малые объекты – большие идеи.** Широкий взгляд на нанотехнологии / Генрих Эрлих. – 2011. – 254 с. : ил.

Мы живем в эпоху нанотехнологий. Мы уже больше десяти лет прожили в эпохе нанотехнологий. Не знаете? Не верите? Сомневаетесь? Цель этой книги – дать знание, вселить веру, развеять сомнения. Взглянем на нанотехнологии непредвзято и увидим, что они есть не что иное, как новая синтетическая наукоемкая дисциплина, в рамках которой произошло долгожданное объединение физических, химических и биологических знаний. Вглядимся в окружающий мир, в нас самих – и увидим множество нанообъектов, составляющих материальную основу бытия. Посетим промышленные предприятия – и обнаружим разнообразные нанотехнологии изменят нашу жизнь.

Эта научно-популярная и междисциплинарная книга адресована широкому кругу читателей, интересующихся проблемами современной науки и задумывающихся о будущем, в том числе школьникам старших классов, которым предстоит строить этот будущий мир – мир эпохи нанотехнологий.



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«БИНОМ Лаборатория знаний» 125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3 Телефон: (499) 157-5272 e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

Оптовые поставки: (499) 174-7616, 171-1954, 170-6674 Наконец-то квантовая механика, предсказавшая и объяснившая необычные электронные и оптические свойства структур, образованных из десятков, сотен и тысяч атомов, начала давать практическую отдачу, составив основу новой области прикладной науки и техники – наноэлектроники.

Именно наноэлектроника продвигает на новый технический уровень разработку, создание и применение электронных приборов, определяющих настоящее и будущее уже привычных для нас Интернета и мобильной радиосвязи, персональных компьютеров и суперкомпьютеров, бытовых и производственных роботов, систем автоматизированного управления производственными процессами и медицинской электроники.

Наноэлектроника – это просто! Убедитесь в этом, прочитав этот учебник.



