

## ФІЗИКА НАНООБ'ЄКТІВ

Б. Лукіянець

Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С.Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 23 лютого 2005 р.)

Розглянуто структури з обмеженими хоч би в одному напрямку розмірами – так звані наноструктури. Такі структури є полем інтенсивних наукових досліджень та технічних застосувань вже сьогодні. Унікальні властивості дозволяють розглядати їх як об'єкт, зокрема, електроніки нового покоління. У роботі увагу зосереджено на класифікації наноб'єктів за розмірами, їх створенні, провідності в наноточках, нанодрогах, явищі локалізації електронів.

**Ключові слова:** наноб'єкт, мезоскопічний об'єкт, квантова точка, локалізація електронів.

**PACS:** 71.24, 72.15E

**УДК:** 53.01.043

### Вступ

Протягом останніх 20-ти років галузю інтенсивних досліджень та практичного застосування стали так звані *мезоскопічні об'єкти та наноб'єкти*. Ці поняття на сьогодні не мають вичерпного визначення. Проте незаперечним є те, що технологія, пов'язана з ними, оперує з розмірами порядку нанометра, тобто порядку атомних розмірів. Перехід до наномасштабів призводить до проявів квантової, хвильової природи електрона. Його поширення як хвилі вже визначається розмірами наноб'єкта, можливістю тунелювання через потенційні бар'єри. Встановлено, що багато фундаментальних характеристик кристалів (температура плавлення, ширина забороненої зони тощо) різко міняються нижче від певного характерного розміру наноб'єкта. Наприклад, діаметр екситона стає  $\sim 10 \dots 100$  нм, відстань між стінками доменів в магнітних матеріалах  $\sim 100$  нм. Це відкриває можливість переходу до нового покоління матеріалів, властивості яких досягаються не стільки традиційною процедурою – зміною хімічного складу їх компонентів, скільки зміною їх розмірів чи геометричної форми. Розроблені останніми роками наноелектронні пристрої за мініатюрністю, споживаною енергією, швидкістю становлять серйозну конкуренцію традиційним напівпровідниковим транзисторам, інтегральним мікросхемам на їх основі. Вже нинішній рівень нанотехнології близький до теоретичної можливості запам'ятовувати і передавати 1 біт інформації за допомогою одного електрона, локалізованого на одному атомі. Реалізація такої можливості дозволить зменшити розміри транзистора приблизно до 10 нм, а робочі частоти підвищити до порядку  $10^{12}$  Гц. Остан-

нім часом велика група дослідників зосереджена над проблемами мініатюризації наноб'єктів.

Наївно припустити, що в межах пропонованого огляду можна охопити всі аспекти динамічних та багатогранних досліджень в галузі фундаментальних та прикладних проблем наноб'єктів. Тому розглянемо лише деякі питання, які, на мою думку, особливо важливі для розуміння проблеми.

### I. "Магічні числа" в обмежених системах

Розгляд розпочнемо з цікавого факту щодо обмежених систем [1].

Періодична система елементів з її вісьмома групами виявляє похідні хімічні властивості як результат оболонкової моделі атома. Ефект заповнення електронами атомних оболонок особливо чітко проявляється у різко виражених максимумах енергії іонізації нейтральних атомів з певними атомними числами, а саме,  $Z = 2, 10, 18, \dots$ , що відповідають інертним газам  $He, Ne, Ar, \dots$  (див. рис. 1, а).

На початку 80-х років минулого століття кластери малих розмірів з атомів становили значний інтерес, зокрема, через нагоду вияснити взаємозв'язок між фізикою усамітненого атома чи найменшої молекули і твердим тілом. Досліди на металічних кластерах, що містили від декількох до сотні атомів, вказали на аномалії в кількості атомів у кластерах, яка забезпечує їх стабільність. На рис. 1, б показана частота випадання за кількістю атомів в кластері: на ньому виразні максимуми на кластерах з 2, 8, 20 і 58 атомами. Це нагадує "магічні числа" у випадку атомів.

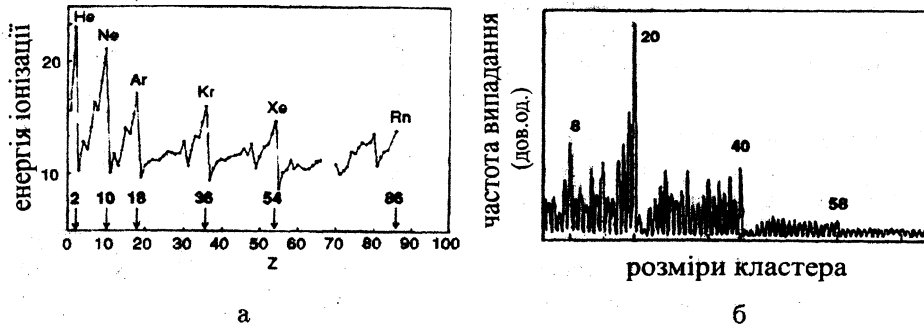


Рис. 1. Оболонкова структура і "магічні числа" для обмежених фермі-систем. а) енергії іонізації атомів; б) частоти випадання в металічних кластерах (в довільних одиницях)

Загалом властивості нанооб'єктів настільки відмінні від окремих атомів чи молекул, що є складовими такої суперструктури, так і матеріалів макроскопічних розмірів, що можна говорити про деякий "третій вимір" Періодичної системи елементів [2], розуміючи під цим параметром  $N$  (число атомів в нанооб'єкті). Цей параметр можна розглядати як критичний параметр, що відповідає прояву "наномасштабності".

Забігаючи дещо наперед, перерахуємо деякі істотні відмінності матеріалів у наномасштабі порівняно з тими, що мають макроскопічні розміри [3]:

- у наноматеріалах значно нижчі температури плавлення та фазових переходів і істотно нижчі значення постійних ґраток, що пов'язано зі значно вищою відносною кількістю поверхневих атомів в них;
- механічні властивості наноматеріалів досягають теоретично можливих значень силових постійних, які на один-два порядки вищі від аналогічних значень у масивних матеріалах. Цей факт пов'язаний зі зменшенням можливості появи дефектів у наноматеріалах;
- оптичні властивості нано- і макрооб'єктів також досить відмінні. Зокрема пік оптичного поглинання в напівпровідникових нанооб'єктах зсувається в область коротких довжин хвиль через збільшення в них ширини забороненої зони. Тому колір металічних наночастинок може мінятися зі зміною їх розмірів через поверхневий плазмонний резонанс;
- електрична провідність наночастинок падає зі зменшенням їх розмірів через зростання ролі поверхневого розсіювання носіїв. З іншого боку, провідність в деяких випадках може зростати через вищу структурну впорядкованість наночастинок;
- як приклад відмінностей магнітних властивостей може слугувати втрата зі зменшенням розмірів феромагнітного стану масивного зразка і перехід його в стан супермагнетизму, спричинений потужною поверхневою енергією;
- явище самоочищення нанооб'єктів є термодинамічно обґрунтованим явищем обмежених структур. Будь-яка теплова обробка таких структур сприяє зростанню в них дифузії домішок, внутрішніх стру-

ктурних дефектів, дислокацій.

Металічні кластери, що розглядаються, можуть бути зображені простою моделлю, згідно з якою делокалізовані валентні електрони знаходяться в однорідному позитивному полі – желе – атомних іонів. Модель "желе", яку використовували вже раніше для опису твердого тіла, в даному випадку дозволяє теоретично пояснити кластери з підвищеною стабільністю при магічних значеннях кількості атомів у них.

## II. Створення нанооб'єктів

Деякі слова про отримання нанооб'єктів.

Мезоскопічні структури чи нанооб'єкти створюються на основі трьох типів провідників: металів, напівпровідників та напівметалів. Перші два ми спостерігали в попередніх розділах. Що стосується напівметалів, то це провідники з проміжною між металами та напівпровідниками концентрацією носіїв, причому тут носіями є як електрони, так і дірки ( $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Сучасне матеріалознавство дозволяє створювати нанооб'єкти різної геометричної форми. Так, об'єкти, що містять декілька електронів, – це так звані *квантові точки*, що своєю назвою вказують на геометричну обмеженість в усіх трьох напрямках. Якщо задатися такою характеристикою, як кількість напрямків, необмежених в просторі, то квантову точку можна розглядати як нуль-мірний нанооб'єкт (або, часто вживане позначення, 0D (zero-dimensional) – розмірність). Тоді квантові дроти можна назвати наноструктурою з 1D-розмірністю, а, наприклад, інверсійну структуру як 2D структуру.

Якщо йдеться про створення 2D-провідних систем, то це приготування зразків з поперечними розмірами – товщиною – набагато меншими від поздовжніх. Існує декілька способів такого приготування. Стандартними методами нанесення покриттів (випаровуванням чи напиленням) на підкладці можна отримати як провідні, так і діелектричні шари. У теперішній час високоякісні напівпровідникові системи, зокрема і двомірні, досягаються так званим *методом молекулярно-променевої епітаксії* (МПЕ) – вирощування одного напівпровідника на поверхні іншо-

го. Чим вищий збіг їх кристалічних структур (постійних ґраток), тим вища якість двомірної структури. Класичний приклад такої системи є *GaAs* і *AlAs* та їх комбінації.

Перерозподіл заряду в області контакту як результату вирівнювання електрохімічного потенціалу можна отримати шари, збагачені носіями, в яких рух є ефективно двомірним.

Іншими методами створення плоских нанооб'єктів є певним чином модифікована *фотолітографія* та *сканувально-зондовий*, що за допомогою скануючого тунельного мікроскопа дозволяє досягти найвищого розділення, порядку атомного, контролювано переміщувати окремі атоми. Таким методом можна створити нанодротини товщиною в один атом.

Детальнішу інформацію про ці та інші найсучасніші технологічні методи отримання нанооб'єктів можна знайти в недавно опублікованій монографії [3].

### III. Провідність у системі квантових точок

Багато законів, справедливих в макроскопічній фізиці, виявляються неправильними в мезоскопії. Наприклад, відомі закони складання опорів при їх паралельному і послідовному вмиканні в мезоскопії замінюються на складніші.

Перш ніж розпочати аналіз явищ в досить популярних 2D-наносистемах, розглянемо 0D-системи – квантові точки, які є добрими модельними системами для вивчення багаточастинкових ефектів в обмежених фермі-системах. Проаналізуємо дані досліджень провідності в них. У таких дослідженнях особливо проявляється дискретна природа електрона через так звану *кулонівську блокаду* [1], що зображено на рис. 2.

Перенесення електрона через квантову точку вивчалось через сполучення її з резервуарами. Той факт, що заряд електрона в електронній хмаринці є квантованим в одиницях заряду, і породжує кулонівську блокаду. Перехід між резервуарами і квантовою точкою визначається тунелюванням крізь бар'єри через резонанси в квантовій точці, спричинених її геометричними обмеженнями. Якщо точка повністю ізольована від оточення, то в ній є точне визначене  $N$  – число електронів. Для слабкого зв'язку з оточенням зміна такого значення через тунелювання крізь бар'єр є малою. При цьому загальна електростатична енергія точки приймає дискретні значення, а саме:  $N(N-1)e^2/(2C)$ , де  $C$  – ємність точки. Отже, привнесення в систему одного електрона вимагає енергії  $Ne^2/C$  до дискретно розташованих на відстанях  $e^2/C$  енергії зарядів. Якщо ця енергія зарядів перевищує термічну енергію  $kT$ , то електрони не можуть тунелювати ні з квантової точки, ні всередину неї за рахунок лише термічних збуджень і перенесення блокується – *кулонівська блокада*.

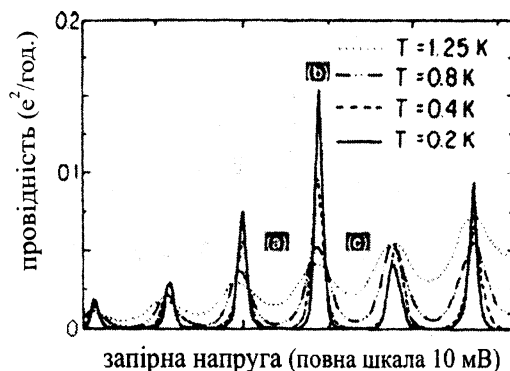


Рис. 2. Кулонівська блокада як функція напруги затримки, що спостерігалася у поздовжньому, обмеженому каналі. (а), (с) – область кулонівської блокади, (в) – область провідності

Явище кулонівської блокади для квантових точок різних розмірів і геометрії було предметом інтенсивних експериментальних досліджень. Ми обмежимося тут наведенням найелементарніших аргументів для розуміння отриманих результатів. Розглянемо рис. 3. На його верхній частині схематично зображено електронний острівець, зв'язаний з його оточенням через електростатичні бар'єри – вхідний та вихідний (source) контакти і так званий вентиль (drain, затвор), до якого можна прикладати напругу  $V_g$ . Структура рівнів квантової точки, що пов'язана з  $s$ - і  $d$ -тунельними бар'єрами схематично зображена на рис. 3 а-б.

Хімічний потенціал всередині квантової точки, де дискретні квантові стани з  $N$  електронами (на рис. 3 а-б йому відповідає найвища суцільна лінія), дорівнює  $\mu(N) = E(N) - E(N-1)$ , де  $E(N)$  – загальна енергія основного стану (тут при  $T = 0$  K). Коли постійна напруга зміщення прикладена до входу  $s$  та виходу  $d$ , то електрохімічні потенціали  $\mu_s, \mu_d$  є різними, і *транспортне вікно*  $\mu_s - \mu_d = -eV_{sd}$  відкривається. У лінійному режимі транспортне вікно  $-eV_{sd}$  є меншим від відстані між сусідніми квантовими станами і лише основний стан квантової точки може давати внесок до провідності. Зміною напруги у зворотному напрямку можна досягнути вирівнювання величини  $\mu_{dot}(N+1)$  з транспортним вікном, як показано на рис. 3 б, і, як результат, електрони можуть тунелювати всередину електронного острівця і з нього у випадку такого конкретного значення напруги зміщення. У протилежному випадку перенесення блокується і провідність при цьому нульова, як це показано позначками а і с на тому самому рисунку. Механізм дискретного заряджання і розряджання квантової точки призводить до осциляції провідності як функції напруги зміщення, спричиненої кулонівською блокадою. Відстань між піками провідності,  $\Delta_2(N)$ , – це різниця між негативним іонізаційним потенціалом і електронною спорідненістю квантової точки. Вона дорівнює різниці електрохімічних потенціалів квантової точки, що містить  $(N+1)$  та  $N$  еле-

ктронів, тобто з врахуванням взаємозв'язку  $\mu_{dot}(N)$  з загальною енергією основного стану,

$$\Delta_2(N) = \mu_{dot}(N+1) - \mu(N) = E(N+1) - 2E(N) + E(N-1).$$

Припускаючи, що різницю між хімічними потенціалами квантової точки, що містить  $N$  та  $(N+1)$  електронів, можна подати як різницю енергій одночастинкового наближення  $\epsilon_N$ , тобто  $\Delta\epsilon = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N$ , плюс енергію зарядження  $e^2/C$ ,

$$\Delta_2(N) = \Delta\epsilon + \frac{e^2}{C}.$$

Збільшення ємності квантової точки призводить до пониження енергії зарядження, а додаткова енергія – енергія, яка необхідна для внесення додаткового електрона в систему – падає зі зростанням кількості зосереджених в квантовій точці електронів. З рис. 3 випливає, що при  $e^2/C \gg kT \gg \Delta\epsilon$  квантовими ефектами можна знехтувати і кулонівська блокада буде осцилювати з періодом  $e^2/C$ .

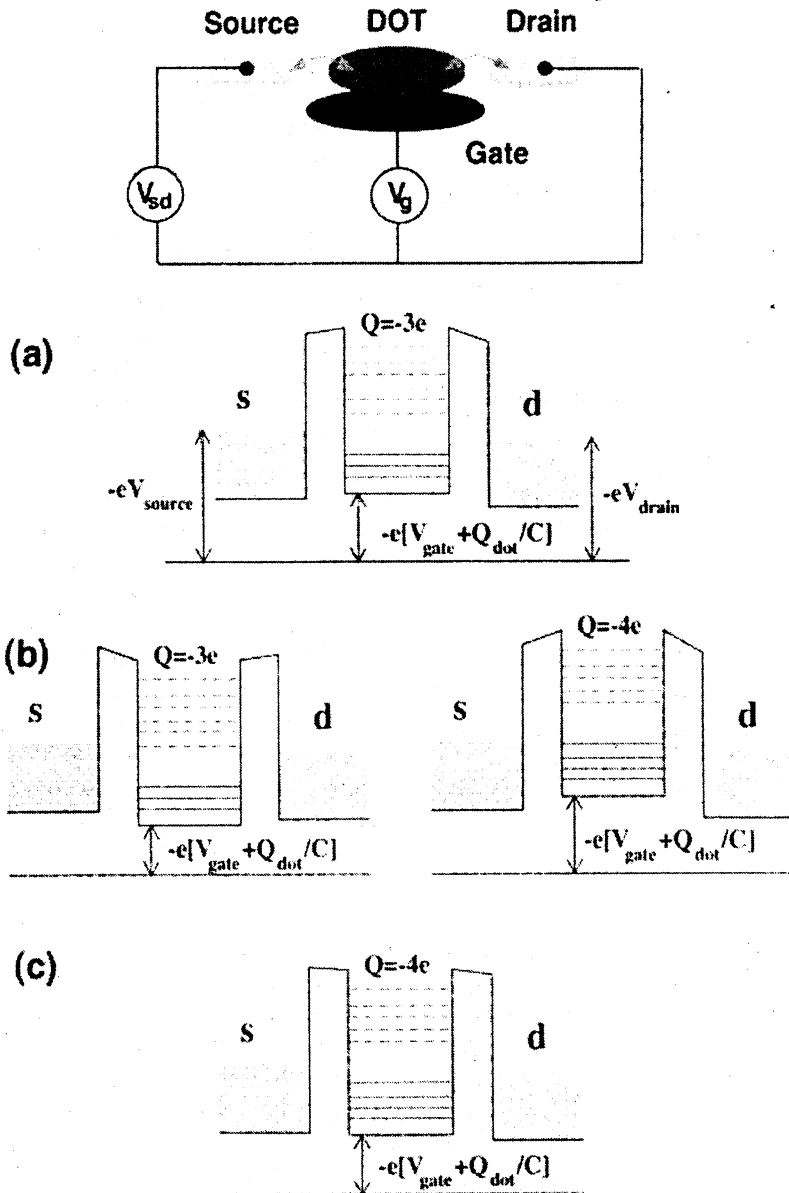


Рис. 3. Одноелектронний транспорт у квантовій точці: верхній рисунок відтворює схему вимірів на поздовжній квантовій точці; нижні рисунки (a)-(c), – схематичне зображення структури рівнів для одноелектронного транспорту: суцільними лініями зображені іонізаційні потенціали, в яких верхні дорівнюють  $\mu_{dot}(N)$ , тоді як штрихові – електронним спорідненостям, з яких найнижча дорівнює  $\mu_{dot}(N+1)$ . Напруга зміщення росте від (a) до (c)

(2) Науково-технічна бібліотека  
 ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
 ЛЬвівський національний університет імені  
 Івана Франка

#### IV. Особливості кінетики в мезоскопічних структурах

Розглядаючи ефект Хола, магнетоопір часто користуються класичною теорією, що спирається на припущення про слабе розсіювання і задовільно описує ті явища в чистих, слабконевпорядкованих макроскопічних об'єктах. Проте коли ступінь безладу в кристалі або концентрація в ньому росте, виникають нові ефекти, що виходять за межі опису класичної теорії [4]. Зокрема, якщо в макрооб'єктах опір провідника росте з температурою, то для широкого класу неспорядкованих систем – падає, коли питомий опір  $\rho$  переважає деяке значення, що лежить в діапазоні  $80 - 180 \mu\Omega \text{ см}$ . Звідси висновок, що ми маємо справу з ефектом, який виходить за межі класичної теорії. Нагадаємо, що формула Друде для питомої провідності

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1)$$

справедлива лише у випадку, коли хвиля де Бройля для електрона,  $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$ , набагато менша від довжини вільного пробігу,  $l = v_F\tau$ , або іншими словами,

$$k_F l \gg 1 \text{ чи } E_{FT} \gg 1 \quad (2)$$

(Тут індекс "F" вказує на те, що аналіз ведеться для електрона на рівні Фермі).

З врахуванням, що концентрація  $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ , (1) можна переписати так:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2 h} k_F^2 l, \quad (3)$$

а умову (2)

$$\sigma \lambda_F \approx 5 \times 10^{-5} \frac{k_F l}{\Omega} \gg \frac{5 \times 10^{-5}}{\Omega} \quad (4)$$

або для питомого опору,  $\rho = 1/\sigma$ ,

$$v \ll 200 \mu\Omega \text{ см} \lambda_F$$

( $\lambda_F$  в ангстремах).

Для  $\lambda_F \sim 5 \text{ \AA}$  (такий порядок величини для більшості металів)  $\rho \ll 10^{-3} \Omega \text{ см}$ . Отже, квазікласична теорія стає сумнівною навіть коли  $\rho$  досягає  $100 \mu\Omega \text{ см}$ . Для напівпровідників та напівметалів вона залишається застосовною при набагато більших  $\rho$ .

Умова (2) називається *критерієм Йозе-Регеля*. Для металів при  $k_F l < 1$  (або іншими словами, при  $\rho > 10^{-3} \Omega \text{ см}$ ) існує принципово новий режим, для опису якого потрібно відмовитися від опису його блохівськими функціями, а скористатися локалізованими станами. Внаслідок інтенсивних досліджень, проведених у 80-ті роки, було встановлено і експериментально підтверджено здебільшого, що низькорозмірні структури володіють універсальним характером – вони *завжди* є діелектриками, тобто їх питомий опір

$\rho \rightarrow \infty$  як тільки  $T \rightarrow \infty$ . Проте переконливої теорії локалізації на сьогодні нема. Більш того, декілька експериментів вказують на появу в двовірних структурах переходу "метал-діелектрик", який суперечить обов'язковій діелектричній поведінці таких структур.

Звичайні, масивні, 3D-системи стають діелектриками при достатньо високому безладі. Тому ступінь безладу (невпорядкованості) є важливою характеристикою і однією з можливих причин переходу метал-діелектрик. Проте існують інші можливі механізми, спричинені ефектами зміни зонної структури, електрон-електронної взаємодії, екситонними ефектами, явищами автолокалізації електронів через їх взаємодію з коливаннями ґратки. Всі ці механізми можуть діяти одночасно, взаємовпливаючи один на одного.

Для ілюстрації суті локалізації розглянемо задачу про невзаємодіючі електрони в полі заданого постійного неперіодичного потенціалу.

#### V. Явище локалізації

Одна з теоретичних моделей, що описує електрон у постійному неперіодичному полі, була запропонована Андерсоном (P.W. Anderson, 1958) (див., напр. [4]). Згідно з нею, електрон на деякому вузлі з радіусом-вектором  $\vec{R}_i$  володіє енергією  $\epsilon_i$ , а  $t_{ij}$  – інтеграл електронного переміщення на вузлах  $\vec{R}_i$  та  $\vec{R}_j$ . Одна з них (або обидві) ці характеристики розглядаються як випадкові величини. Якщо  $t_{ij} = W = \text{const}$  (так званий *діагональний безлад*) і вважаємо, що функція розподілу величини  $\epsilon_i$  дорівнює  $2W$ , то безрозмірне відношення  $\frac{W}{V}$  може бути використане як міра безладу. При цьому при розв'язанні стаціонарного рівняння Шредінгера для електрона Андерсоном було показано, що достатньо сильний безлад призводить до появи локалізованого на  $\vec{R}_i$  стану, коли  $\epsilon_i$  дуже велике (за абсолютною величиною) порівняно з типовим значенням  $\epsilon_i$ . Хвильова функція електрона  $\psi$  є локалізованою з деякою характерною довжиною  $\xi_i$ , причому значення  $\psi$  від центра локалізації може бути істотно немонотонним і нерегулярним: воно може супроводжуватися сплесками та осциляціями.

Внаслідок безладу електронні стани появляються в забороненій зоні. Стани поблизу середини дозволеної зони делокалізовані (колективізовані), тоді як ближче до країв дозволеної зони вони можуть бути локалізовані. Локалізовані і делокалізовані стани відділені одні від інших, але при збільшенні відношення  $\frac{W}{V}$ , при деякому  $(\frac{W}{V})_{cr}$ , всі стани стають локалізованими – відбувається *перехід Андерсона* і, як наслідок, система стає діелектриком при  $T = 0 \text{ К}$ .

Коли ступінь безладу  $\frac{W}{V}$  стає малим, можна застосовувати звичайну теорію слабкого розсіювання. Малим параметром при цьому є величина  $\frac{1}{k_F l}$ . Концепція слабкого розсіювання стає незастосовною, якщо не виконується умова (див. вище)  $k_F l \gg 1$ . Цей факт послужив основою концепції мінімальної про-

відності. Для 3D-кристала

$$\sigma_{\min} = C \frac{e^2}{\hbar} k_F \quad (5)$$

де  $C$  – деяка константа, зі значеннями в границях  $0.01 - 0.05\sigma_{\min}$  – характерна провідність, при якій стають важливими ефекти локалізації. Для 3-мірних металічних систем  $\rho_{\min} = 10^{-3}\Omega$  ( $\rho_{\min}$  – позначення питомого опору, що відповідає  $\sigma_{\min}$ ); тоді як для 2D-систем  $\rho_{\min} \sim 25 \times 10^3\Omega$  і приблизно така ж величина для 1D-систем.

## VI. Локалізація електронів у тонких дротах

Повернемося до тунельного ефекту, який забезпечує так звану *тунельну провідність*. Розглянемо два бруски провідних матеріалів, притиснутих один до одного. На їхньому стику, як правило, є діелектрична плівка (напр., окисел провідника) малої товщини, що дозволяє тунелювати через неї. Якщо тунелювання настільки мале, що його можна вважати за збурення, то середній час життя електрона в бруску,  $\tau_L$ , до його переходу в інший брусок визначається *золотим правилом Фермі*:

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle t^2 \rangle N_r(\epsilon_F) \quad (6)$$

де  $\langle t^2 \rangle$  – середнє значення квадрата матричного елемента тунельного переходу,  $N_r(\epsilon_F)$  – густина станів на кінцевому правому боці. Якщо ввести  $N_l(\epsilon_F)$  – густину станів на лівому бруску, то при накладанні напруги  $U$  зліва існує  $eUN_l(\epsilon_F)$  станів, здатних протунелювати направо протягом часу  $\tau_L$ , що породить струм

$$I = e^2 N_l(\epsilon_F) \tau_L^{-1} U. \quad (7)$$

Тоді кондактанс – величина, обернена до повного опору зразка – буде дорівнювати

$$G = \frac{e^2 N_l(\epsilon_F)}{\tau_L} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \langle t^2 \rangle N_l(\epsilon_F) N_r(\epsilon_F) \quad (8)$$

Останні формули справедливі для систем довільної розмірності, лише якщо спектр кінцевих станів є неперервним. Це важливе зауваження, бо через скінченні розміри правого зразка його стани будуть дискретними. Проте переважно через взаємодію бруска з навколишнім середовищем ці дискретні рівні розминаються настільки, що можна припустити систему розмитих рівнів як систему неперервних рівнів.

Перша рівність в (8) має досить загальний характер. Хай ми маємо великий зразок. Поділимо його на кубічні блоки зі стороною  $L$ . Типова відстань  $\Delta_L$  між енергетичними рівнями в околі рівня Фермі для блока дорівнює оберненому числу станів (на одиницю енергії) на довжині  $L$ :  $\Delta_L = N_L^{-1}(\epsilon_F)$ . Визначимо енергетичний масштаб  $V_L = \frac{\pi\hbar}{\tau_L}$ , пов'язаний з

характерною частотою переносу електрона між двома сусідніми блоками ( $\tau_L$  – час життя електрона на одному з блоків до його переходу на сусідній). Тоді безрозмірний кондактанс  $g_L = \frac{G_L}{(e^2/\pi\hbar)}$  можна подати так:

$$g_L = \frac{V_L}{\Delta_L} \quad (9)$$

Таке співвідношення обґрунтував Таулес, зауваживши, що дифузія електронів на масштабі  $L$  є випадковим блуканням з кроком  $L$  і характерним часом  $\tau_L$ , а тому коефіцієнт дифузії можна записати у вигляді:

$$D_L \sim \frac{L^2}{\tau_L} \quad (10)$$

Поки існує класична дифузія,  $D_L$  не залежить ні від розміру  $L$ , ні від  $\tau_L = \frac{L^2}{D_L}$  – часу дифузії через блок. Згідно з теоретичними розрахунками, локалізація (іншими словами, квантові ефекти) змушують  $D_L$  зменшуватися в міру зростання  $L$ . Для металів питома провідність  $\sigma_L$  блока з розмірами  $L$  визначається зі співвідношення Айнштайна:

$$\sigma = e^2 \left( \frac{dn}{dE} \right) D$$

(тут  $\frac{dn}{dE}$  – густина станів,  $E$  – енергія) і кондактанс в  $d$  вимірах буде дорівнювати:

$$G_L \sim \sigma_L L^{2-d}$$

Зібравши останні рівності і пригадуючи, що  $N_L(\epsilon_L) \sim L^d \frac{dn}{d\mu}$ , отримаємо (9).

Безрозмірний кондактанс  $g_L$  є важливим фізичним параметром, наведеної вище блокової (чи так званої *скейлінгової*) картини. При  $g_L \gg 1$  стани в сусідніх блоках сильно гібридизовані між собою, тоді як в протилежному випадку,  $g_L \ll 1$ , – сильно локалізовані всередині одного блока. Тому, зокрема, якщо  $g_L \rightarrow 0$  при  $L \rightarrow \infty$ , то масштаб довжини, при якій  $g_L \sim 1$ , визначає довжину локалізації  $\xi$ .

Аналіз Таулеса формули (9) для довгого ( $L$ ) тонкого дроту перерізом дозволив зробити певні висновки. Для реального дроту характерний “поперечний розмір”  $\sqrt{A}$  набагато більший від атомної відстані  $a$ , але менший від деякого “макроскопічного розміру”. У цій ситуації звичайний закон Ома,  $G_L \sim L^{-1}$ , існує щонайбільше в обмеженому діапазоні довжин  $L$ . Дійсно, припустимо, що  $G_L \sim L^{-1}$ . Тоді для  $L > L_c$ , де  $L_c$  визначається з умови  $G_{L_c} \cong \frac{e^2}{2\pi}$ , отримаємо  $g_L < 1$ . Це означає, що локалізація проходить на масштабі  $L_c$ , який і є довжиною локалізації  $\xi$  для даної системи. Іншими словами, закон Ома (який дійсно справедливий для звичайних тонких дротів при скінченних температурах) при  $T \rightarrow 0$  справедливий лише доки опір всього дроту залишається меншим від  $\sim 10 k\Omega$ . Для довжин  $L$ , більших від  $\xi$ , опір при  $T \rightarrow 0$  повинен рости експоненційно зі збільшенням  $L$ . Величину  $\xi$  можна оцінити, вважаючи, що  $G_L \sim L^{-1}$  при  $a, l < L < \xi$  ( $l$  – середня довжина вільного пробігу).

Для заданого питомого опору  $\rho$  умова для визначення  $\xi$  має вигляд  $\frac{2\hbar}{e^2} \approx \frac{\rho\xi}{A}$  і, в результаті,

$$\xi \approx \frac{2\hbar}{e^2} A \sigma \approx \frac{2}{3\pi^2} (Ak_F^2) l \quad (11)$$

де для останньої рівності була використана формула (3). Для перерізу дрота порядку атомного розміру формула (11) дає  $\xi \sim l$ . Припущення про те, що  $G_L \sim L^{-1}$  при  $L \ll \xi$ , по крайній мірі, узгоджується з інтуїтивними уявленнями про дроти.

Звичайно ж, відомо, що опір тонкого дроту не росте за експонентою зі збільшенням  $L$ . Проте ніхто не міряв опору при  $T = 0$ . Отриманий вище висновок про подібний ріст справедливий коли температура настільки низька, що електрон протягом його руху на відстані, більші від  $\xi$  не відчуває впливу температурних ефектів. Таулесом була запропонована гіпотеза, яка пізніше була експериментально підтверджена, що характерний час непружного розсіювання  $\tau_\varphi$  стає дуже великим при  $T \rightarrow 0$  і здебільшого його можна подати так:

$$\tau_\varphi \sim T^{-p},$$

де  $p$  – позитивна стала.

Таулес провів детальний аналіз низькотемпературного транспорту в тонкому дроті. Як тільки температура стає настільки малою, що  $\tau_\varphi > \frac{\xi^2}{D}$  ( $D$  – коефіцієнт дифузії) рух електрона буде дифузійним процесом, який контролюється локалізацією, тобто випадковим блуканням з кроком  $\xi$  і характерним часом стрибка  $\tau_\varphi$ . Тому

$$D \sim \frac{\xi^2}{\tau_\varphi}, \quad \sigma \sim \tau_\varphi^{-1} \sim T^p$$

звідки випливає, що при низьких температурах провідність прямує до нуля за степеневим законом.

## VII. Напівпровідникові нанооб'єкти

Зроблене вище зауваження про можливість отримання переходу до нового покоління матеріалів з керованими властивостями шляхом зміни розмірів і/чи форми нанооб'єктів не відкидає досягнення такої мети додатково традиційним методом – вибором хімічного складу нанооб'єкта.

Сучасні досягнення електроніки спираються в основному на знання в галузі фізики напівпровідників мікроскопічних розмірів. Проте перехід від “мікро” до “нано” – це вже не кількісний, а якісний перехід щодо фізичних характеристик.

Проаналізуємо накопичені результати щодо такого переходу у випадку напівпровідникових нанооб'єктів. Значна їх кількість отримана на сполуках  $A_{III}B_{VI}$  ( $CdS$ ,  $CdSe$ ) і нещодавно на сполуках  $A_{III}B_V$  ( $InP$ ,  $GaP$ ,  $InAs$ ). Це пов'язано з тим, що саме в таких сполуках була досягнута технологія отримання колоїдних точок, закритих органічними молекулами, які використані для запобігання згортання малих точок під час їх росту.

Рентгеноструктурний аналіз нанооб'єкта  $CdS$  виявив значне розмиття рефлексів порівняно з об'ємними зразками  $CdS$ , що пов'язується з розмірними ефектами. Таке розмиття піків апроксимується формулою типу Дебая-Шерера

$$B = \frac{0.9\lambda}{L_0 \cos \Theta},$$

де  $B$  – напівширина піка,  $L_0$  – когерентна довжина,  $\lambda$  – довжина хвилі  $X$ -променя,  $\Theta$  – кут відбивання.

Ця формула була застосована, зокрема, до такого популярного напівпровідника класу  $A_{III}B_{VI}$ , що широко застосовується як матеріал електролюмінесценції, сонячних комірок та інших оптоелектронних пристроїв. Згідно з аналізом в об'ємному  $ZnS$  та нанооб'єктах  $ZnS$ -3.5,  $ZnS$ -2.5 і  $ZnS$ -1.8 (тут цифри – розміри нанооб'єктів в нм) низькокутових піків (при відповідно  $2.9^\circ$ ,  $4.1^\circ$  і  $4.9^\circ$ ) вказує на кристалічне впорядкування наночастинок з міжплощинними відстанями декілька нм (відповідно 3.0, 2.2 і 1.8 нм). Встановлено також, що наночастинки самі по собі зберігають таке саме кристалічне впорядкування (цинкова обманка) як і об'ємний  $ZnS$ .

З початку можна було припустити, що розмірні ефекти (так звані *скейлінг*) повинні мати істотні прояви саме в напівпровідниках. Нагадаємо, що об'ємний  $CdS$  є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони 2.4 еВ при температурі 300 К. Типовий діаметр екситона в ньому  $\sim 5.8$  нм. Отже, в нанооб'єктах з  $CdS$  з розмірами 1...6 нм буде, – що підтвердилося на експерименті, проявлятися ефект квантового запирання.

Подібна ситуація спостерігалася в згаданому вище  $ZnS$ . Його ширина забороненої зони 3.6 еВ при 300 К, а борівський діаметр екситона  $\sim 5$  нм. Отже, в наночастинках  $ZnS$  відчутний розмірний ефект в нанометровому режимі.

Розглянемо питання енергетичного спектра в напівпровідникових наночастинках. Саме рівень його знань визначає глибину розуміння тих чи інших явищ в наночастинках.

До розв'язання цієї задачі сьогодні застосовують традиційні методи розрахунку, апробовані до аналогічної задачі в об'ємних кристалах: наближення ефективної маси [5–8], метод емпіричного псевдопотенціалу [9–11], наближення ефективного орбітального зв'язку [12, 13], наближення сильного зв'язку [14–18] та інш. (див. бібл. [1]). Крім зміни самої структури рівнів, деякі з цих методик були застосовані до вивчення густини станів як функції розмірів наночастинок. Можна констатувати, що сьогодні ми володіємо лише досить поверховими знаннями в цій галузі.

Розглянемо одну з моделей розрахунку електронного спектра і висновки, які з неї випливають, а саме [6]. У цій роботі модель для опису об'єднує: а) наближення ефективної маси для кінетичної енергії як електрона, так і дірки; б) електростатичний потенціал в межах класичної континуальної теорії поляризації; і в) тунелювання електронів і дірок за межі наночастинок у випадку бар'єру скінченної висоти.

Для нескінченно високого бар'єру модель дає такий вираз для ширини забороненої зони у квантовій точці (точніше, сфери з радіусом  $R$ ):

$$E_R = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Rg}^* \quad (12)$$

де  $E_g$  – ширина забороненої зони об'ємного напівпровідника,  $m_e$ ,  $m_h$  – ефективні маси і дірки, відповідно, у напівпровідники з діелектричною проникливістю  $\epsilon$ . Ефективне значення сталої Рідберга має вигляд (в eВ):

$$E_{Rg}^* = 13605.8 \frac{1}{\epsilon^2 m_0} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$$

(тут  $m_0$  – маса електрона).

Як видно, вираз (12), отриманий для випадку нескінченного бар'єра, дозволяє оцінювати зміну ширини забороненої зони зі зміною розміру наночастинки. Проте така оцінка завищує щільності для малих розмірів наночастинки. Можливими поправками до моделі можуть бути врахування скінченності поверхневого бар'єра, що дозволяє носіям тунелювати за межі наночастинки. Інша поправка може бути за рахунок врахування вищих електронних та нижчих діркових зон. Безумовно, що ці поправки якось будуть впливати на залежність ширини забороненої зони від розмірів наночастинки. На жаль, поки що густина станів наночастинки з врахуванням згаданих поправок не розрахована.

Розглянемо одне з перших застосувань методу сильного зв'язку до розв'язання задачі електронного спектра у наночастинці [14]. Закцентуємо увагу не стільки на самих результатах, скільки на суті і особливостях методу, застосованого саме до наночастинки. У цитованій роботі метод сильного зв'язку був застосований з метою описати залежність ширини забороненої зони  $E_g$  від розмірів наночастинки. Базисними були вибрані  $sp^3s^*$  функції. Розглядалися наночастинки з кількістю атомів від 17 до 2563, які і визначали їх розміри. Поверхневі стани чи обірвані зв'язки були усунуті з гамільтоніану задачі, оскільки вони істотно ускладнювали задачу.

Електронні стани для наночастинки з кількістю атомів, що не перевищувала 83, були отримані прямою діагоналізацією секулярного детермінанта, а до наночастинки з більшою кількістю атомів застосована рекурсивна техніка. Отриманий авторами результат щодо зміни положення країв зон від розмірів містить цікавий ефект “парності-непарності” оболонки наночастинки. Залежно від її поверхні, яка є або суто аніонна, або суто катіонна усунення обірваних зв'язків спричиняє такі зміни при послідовному переході від одного розміру наночастинки до іншого. Отриманий результат, зрозуміло, не може претендувати на опис експериментальних даних, оскільки в них не вистачає вкладу змін  $E_g$  від розмірів наночастинки за рахунок електрон-діркової взаємодії чи спин-орбітальної взаємодії. Проте врахування цих та

інших ефектів не дають задовільного узгодження з експериментальними даними для широкої області зміни розмірів наночастинки.

## VIII. Нанооб'єкти і енергетика

Найближчим часом вивчення нанооб'єктів, очевидно, стане важливим напрямком розвитку деяких наукових дисциплін, досягнення яких може докоріно змінити лице багатьох галузей практичної діяльності людини. Де саме це особливо проявиться, визначити тепер складно. Проте очевидно є перспективність застосування нанооб'єктів при вирішенні такої глобальної проблеми, як енергетика.

Я закінчу свій огляд цією проблемою, яка цікава для нас тим, що в стінах Львівської політехніки успішно проводяться як фундаментальні дослідження такої проблеми, так і практичне застосування отриманих результатів. Оскільки деталі таких досліджень будуть подані в ближчих числах вісника, то я зроблю лише декілька важливих, на мою думку, штрихів до такої проблеми.

Вже отримані на сьогодні результати засвідчують, що застосування нанооб'єктів в енергетиці значно підвищує ефективність систем перетворення і акумулювання сонячної енергії. Значним поштовхом до подібного застосування було відкриття здатності іонів лужних металів впроваджуватися (інтеркалювати) в кристалічну ґратку оксидів перехідних металів. 1991 р. було налагоджене виробництво літій-іонних акумуляторів, які за своїми характеристиками (номінальне значення напруги, енергоємність) перевищують широкоживані нікель-кадмієві чи нікель-металогідратні акумулятори.

Останніми роками було відкрито, що нанооб'єкти аморфних оксидів олова володіють значно вищою ємністю порівняно з системами з вугільними електродами, що випускаються промисловістю. Покращені характеристики таких систем зумовлені електрохімічним відновленням оксиду олова, внаслідок чого утворюються неперервні канали з нанокристалічних агрегатів олова, зв'язаних аморфними кластерами неактивних оксидів. Проте проблемою в цих системах залишаються їх певні механічні властивості.

Подальше вдосконалення обробки матеріалів і поглиблення знань про електрохімічні реакції за участю нанооб'єктів дозволяють реалізувати *хімічне самозбирання* наноматеріалів – утворення молекулярних чи кристалічних структур заданої і відтворюваної форми з великої кількості атомів чи молекул. Це забезпечить, зокрема, істотне збільшення енергоємності пристроїв, швидкості процесів зарядження/перезарядження тощо.

Цікавим з погляду хімічного самозбирання є цеоліти і вуглецеві матеріали. Алюмосилікати, зокрема, цеоліти, є прямолінійними пористими нанооб'єктами, пори яких коливаються від 4 до 15 Å і утворюють зигзагоподібні чи прямі канали, що пересікаються або просто впорядковані у площині. Розміри вхідних ві-



кон зумовлюють більшою чи меншою мірою пропускання чи, навпаки, блокування молекул щодо їх входу в цеолітний матеріал.

Надзвичайно активно останніми роками досліджуються вуглецеві матеріали. Серед них ті, що утворені фулеренами або їх похідними [3]. При цьому на сьогодні розроблені нові типи вуглецевих матеріалів, зокрема, одно- та багаточарові нанотрубки.

## Висновки

Наведений огляд через масштабність теми, що обговорювалася вище, не може претендувати на вичерпність, як і те, що я хочу нижче запропонувати читачеві для знайомства з темою. Інформацію про неї на популярному рівні можна почерпнути в статтях [19,20]. Інформативною є підбірка статей з *Scientific American* в [21]. Найостанніші тенденції в дослідженнях, результати досліджень слід шукати, зокрема, в матеріалах конференцій. У зв'язку з цим для читача, якого цікавить стан досліджень в Україні з

даної тематики, слід звернутися до матеріалів конференції [22], яка нещодавно відбулася.

Наприкінці додам таке. Сьогодні вже настала ера науки про нанооб'єкти. Проте доведеться вирішити ще багато проблем поки унікальні властивості нанооб'єктів будуть використані практично – у роботі приладів. До основних проблем слід віднести:

- встановлення такого взаємозв'язку між нано- та макросвітом, який би не допускав втрат чи спотворення ефектів в нанооб'єктах при його контакті з давачами, які мають макроскопічну природу;

- в міру зменшення розміру приладу все істотнішу роль починають відігравати поверхневі явища. Як протікають перетворення поверхні, яке перегрупування атомів в нанооб'єкті? Поки що вичерпної відповіді про таку роль немає.

Можна бути переконаним, що наука про нанооб'єкти – їхня фізика, хімія, матеріалознавство, інженерія – вже в недалекому майбутньому збагатиться низкою нових явищ, результатів, їхнім практичним застосуванням.

## Література

- [1] Reimann S.M., M.Manninen. *Rev.Modern Physics*, v.74, 1283 (2002).
- [2] Rosen A., In: *Adv.Quantum Chem.*, vol.40, N.Y., Academic Press, 1998).
- [3] Guozhong Cao. *Nanostructures and Nanomaterials (Synthesis, Properties and Applications)*. 2004. London: Imperial College Press. – 433 p.
- [4] Имри. И. Введение в мезоскопику. 2004. М.: Физматлит. – 304 с.
- [5] Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л., ФТП, т.16, 1209 (1982).
- [6] Brus L.E., *J.Chem.Phys.*, vol.79, 5566 (1983).
- [7] Brus L.E., *J.Chem.Phys.*, vol.80, 4403 (1984).
- [8] Kayamuma Y., *Solid State Communs*, vol.59, 405 (1986)
- [9] Rama Krishna M.V., Friesner R.A., *Phys.Rev.Letters*, vol.67, 629 (1991)
- [10] Fu H., Zunger A., *Phys.Rev.*, vol.B56, 1496 (1997).
- [11] Franceschetti A., Zunger A., *Phys.Rev.Letters*, vol.78, 915 (1997).
- [12] Einevoll G.T., *Phys.Rev.*, vol.B45, 3410 (1992)
- [13] Nair S.V., Ramaniah M., Rustogi K.C., *Phys.Rev.*, vol.B45, 5969 (1992)
- [14] Lippens P.E., Lannoo M., *Phys.Rev.*, vol.B39, 10935 (1989).
- [15] Lippens P.E., Lannoo M., *Mater.Science and Eng.*, vol.B9, 485 (1991)
- [16] Hill N.A., Whaley K.B., *J.Chem.Phys.*, vol.99, 3707 (1993).
- [17] Allan G., Niquet Y.M., Delerue C., *Appl.Phys.Lett*, vol.77, 639 (1993)
- [18] Conde J.P., Bhattacharijic A.K., Chamarro M., Lavalland P., Petrikov V.D., Lipovskii A.A., *Phys.Rev.*, vol.B64, 113303 (2001).
- [19] Лукіянець Б. *Світ фізики*. - №1, 14 (2002).
- [20] Наумовець А. *Світ фізики*. - №3, 3 (2003).
- [21] *Світ науки*. - №5 (Спецвипуск: Нанотехнології) (2001).
- [22] 2-а укр. наук. конференція з фізики напівпровідників (УФКФН-2). Тези доп., т.1-2, Чернівці-Вижниця (Україна), 2004.

## PHYSICS OF NANOOBJECTS

B. Lukiyanets

*"Lviv polytechnic" National University  
12 S.Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

Objects with confined dimensions at least in one direction (so called nanoobjects) are considered. They are objects of intense scientific investigations and technical use by this time. Unique properties allows us consider them in particular as objects electronics of new generation. In the paper we concentrate on classification of nanoobjects after size, their technology, conductivity in quantum points and nanowires, phenomena of electron localization.

**Keywords:** nanoobject, mesoscopic object, quantum dot, electron localization.

**PACS:** 71.24, 72.15E

**UDK:** 53.01.043