

**ФормалНанокластери.  
Самозборка.  
Плівки Ленгмюра-  
Блоджетт.**

# Ієрархія характерних

## ДОВЖИН

$L \gg l_e$  дифузійний механізм

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{m^* v}$$

$L \ll l_e$  балістичний перенос

$l_e$  elastic

$l_e$  inelastic

$$l_e = v \tau_{e\ sc} \quad v_F = \frac{\hbar v_F}{m^* \lambda_e}$$

Коефіцієнт дифузії

$$l_e \text{ elastic} = v_F \tau_{e\ sc}$$

розмірність

$\tau_{e\ sc\ \varphi}$  – час релаксації фази (або енергії)

$$\tau_{e\ sc} = \frac{Dd}{v_F^2}$$

$$L_e = \left( D \tau_{e\ sc} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$L_e \varphi = \left( D \tau_{e\ sc\ \varphi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$l_e \text{ inelastic} = l_e \varphi = v_F \tau_{e\ sc\ \varphi}$$

# Характерні співвідношення ДОВЖИН

Зазвичай

$$l_{e \text{ elastic}} < l_{e \text{ inelastic}} = l_{e \varphi}$$

В структурах, розмір яких

$$l_{e \text{ elastic}} < L < l_{e \text{ inelastic}}$$

перенос відбувається "квазібалістично"

$$\lambda_{\text{screen}} = \frac{kT}{e^2 n} - \text{довжина екранування}$$

$$\Phi_{\text{screen}} = \gamma \frac{\exp\left(-\frac{r}{\lambda_{\text{screen}}}\right)}{r}$$

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$$

$k_F$  хвильовий  
вектор Фермі

При  $T = 0$

$$|k| \cong k_F$$

$$\lambda \cong \lambda_F$$

# Параметри руху електронів в квантових системах

Таблиця 1.1. Параметри, характеризуючі транспорт електронів в Si і GaAs при низьких температурах ( $\approx 4$  К)

Параметр, одиниця вимірювання	Si	GaAs
Швидкість Фермі, $10^7$ см/с	0,97	2,76
Довжина хвилі Фермі, нм	39	39
Час розсіювання, $10^{-12}$ с	1,1	3,8
Час релаксації фази, $10^{-12}$ с	5,7	18
Коефіцієнт дифузії, $10^3$ см <sup>2</sup> /с	0,52	1,45
Середня довжина вільного пробігу при еластичному розсіюванні, нм	107	1050
Середня довжина вільного пробігу при нееластичному розсіюванні, нм	500	5000
Довжина фазової когерентності, нм	540	1620
Ефективна маса, $m_0$	0,19	0,067
Час релаксації спіна	14–60 мс*	5–80 пс

\* В  $^{28}\text{Si}$ , легированном фосфором.

# Балістична провідність

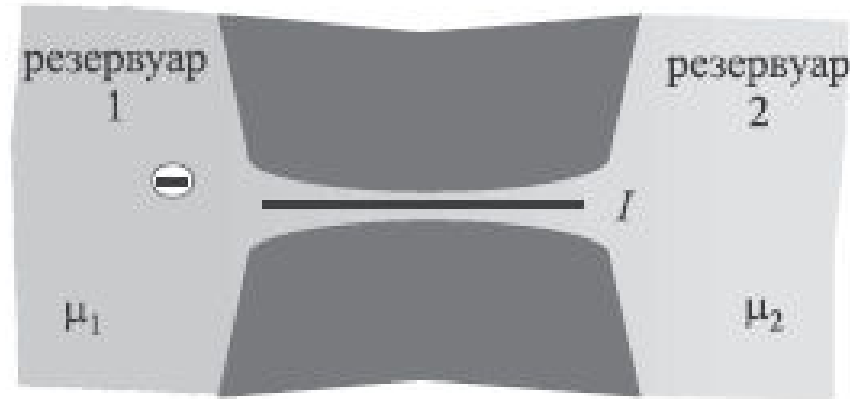


Рис. 1.3. Два резервуара с электронами, соединенные проводящим каналом

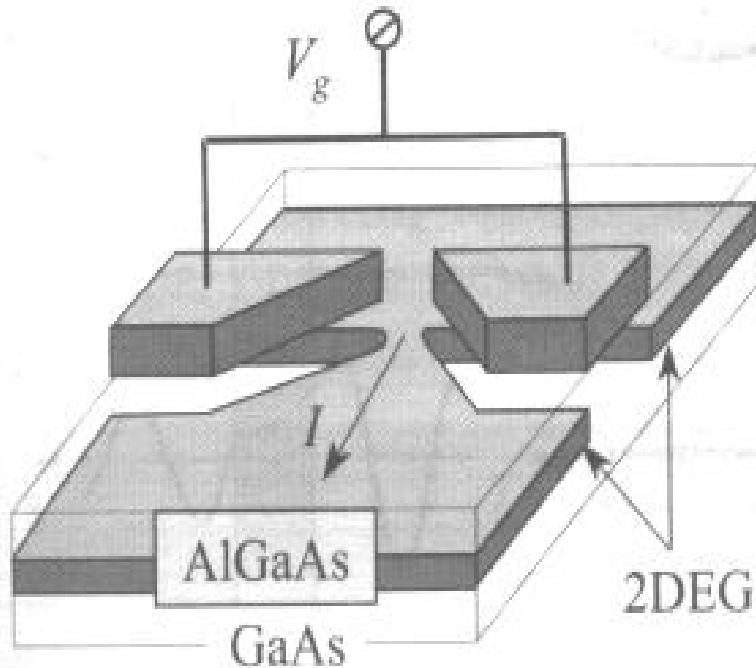
$$I = (\mu_1 - \mu_2) e v N(E) \quad \mu_1 - \mu_2 = e (V_1 - V_2)$$

$$N(E) = \frac{1}{\pi \hbar v} \quad G = \frac{I}{(V_1 - V_2)} = \frac{e^2}{\pi \hbar} = \frac{2e^2}{h}$$

$$\frac{e^2}{h} = 38,740 \text{ мкСм}$$

$$\frac{h}{e^2} = 25812,807 \text{ Ом}$$

# Розрахунок квантової провідності для штучного 1-D каналу



$$E = E_i + \frac{p_x^2}{2m^*}$$

$$E_i, \quad i = 1, 2, \dots$$

$$I_i = \frac{e p_{xi}}{m^* L}$$

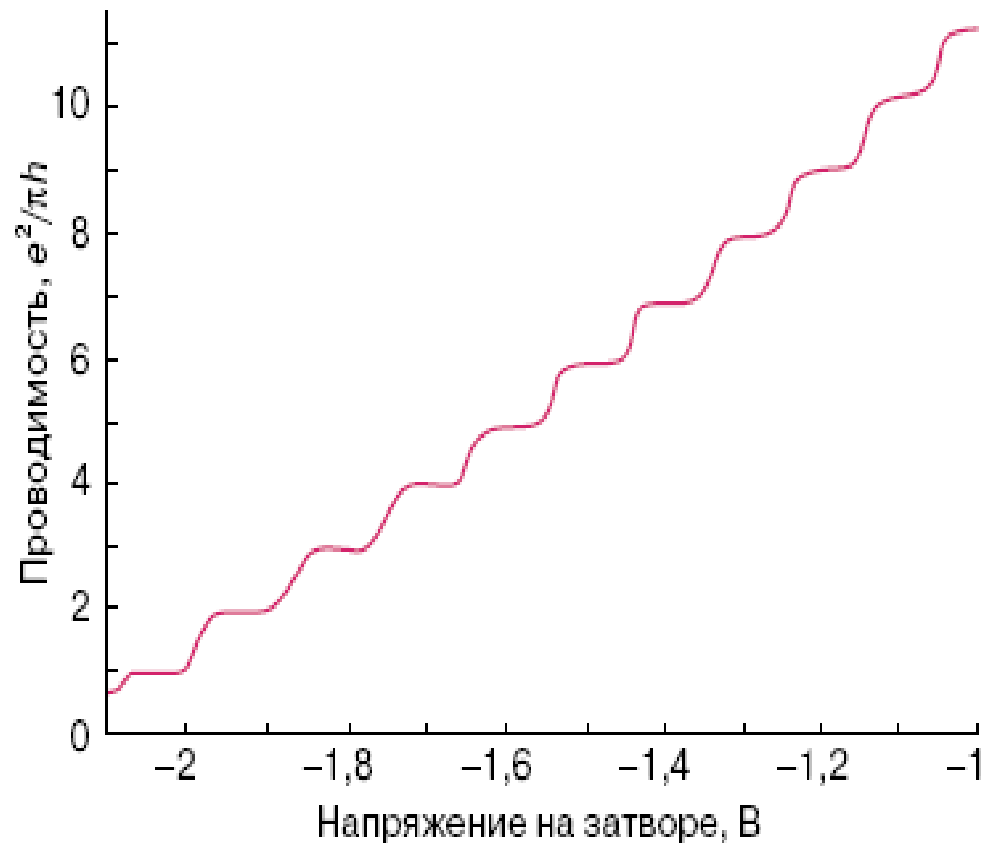
$$I = \sum_{i, p_x} \frac{e p_{xi}}{m^* L}$$

$$I = \frac{e^2 V N}{2\pi\hbar}, \quad K - \text{число підзон}$$

$$\mu_2 < E_i + \frac{p_x^2}{2m^*} < \mu_1$$

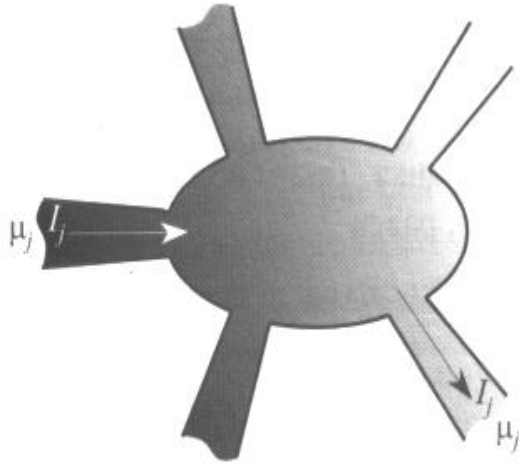
$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} K$$

# Провідність 1-D каналу



Экспериментальная зависимость проводимости квантовой нити (точечного контакта) от напряжения на затворе, определяющего концентрацию носителей (*Wees B.J. von et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 848*)

# Формалізм Ландауера-Бютікера



Многоконтактное устройство, представляющее собой низкоразмерную структуру, соединенную с несколькими независимыми источниками электронов

$$i_i = 2ev_i (dn_i / dE) \Delta\mu_i$$

$v_i$  - швидкість електронів

$dn_i / dE$  - щільність електронних станів в

$i$  - му шнурі

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_0$$

$$dn / dE = 1 / hv_i$$

$$i_i = (2e / h) \Delta\mu_i$$

$$I_i = \frac{2e}{h} \left[ (1 - R_i) \mu_i - \sum_j T_{ij} \mu_j \right]$$

$$I_i = \frac{2e}{h} \left[ (K_i - R_i) \mu_i - \sum_j T_{ij} \mu_j \right]$$



# Нанокластеры, как агрегаты атомів

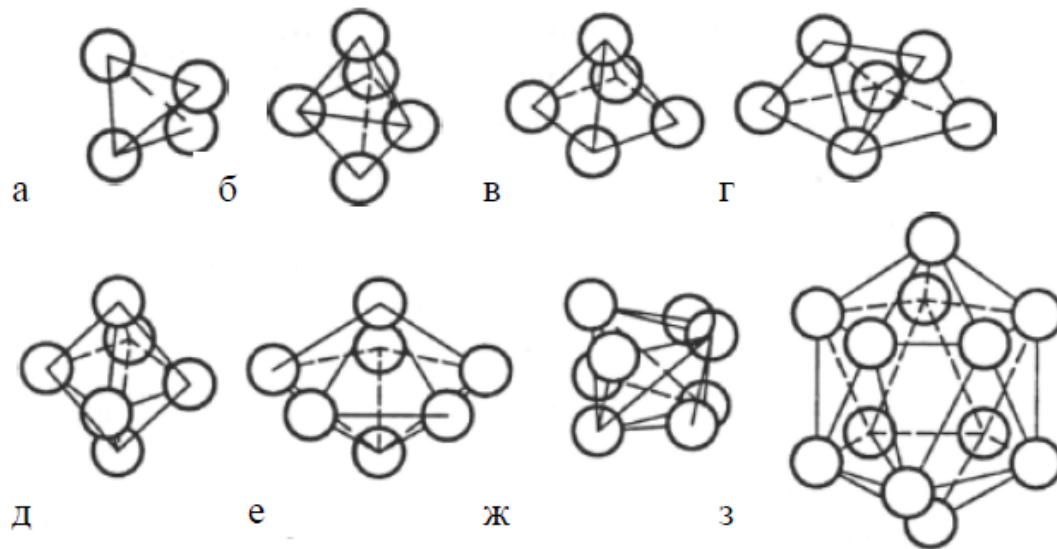
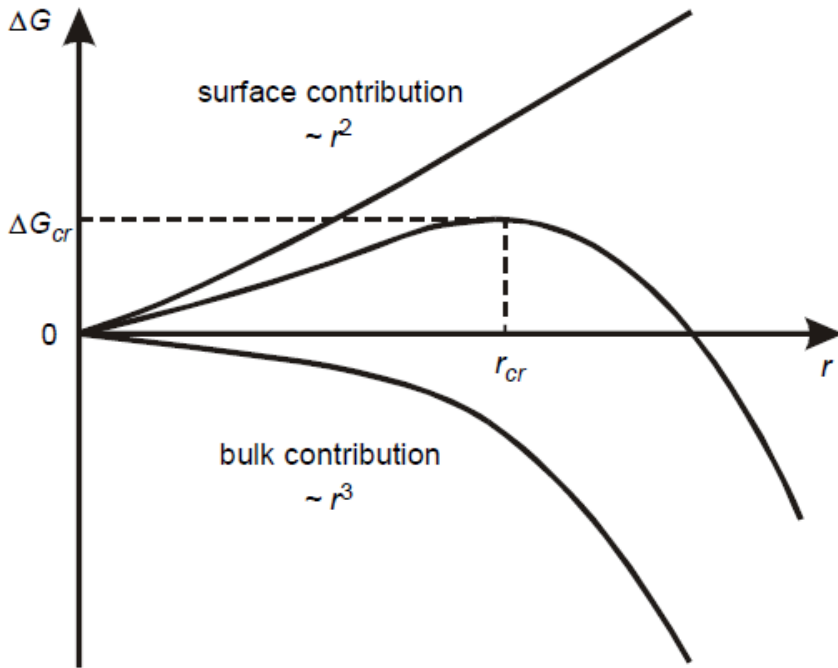


Рис. 4.1. Конфигурации нанокластеров из  $N$  плотноупакованных атомов

а – тетраэдр ( $N = 4$ ); б – тригональная бипирамида ( $N = 5$ ) как сочетание двух тетраэдров; в – квадратная пирамида ( $N = 5$ ); г – трипирамида ( $N = 6$ ), образованная тремя тетраэдрами; д – октаэдр ( $N = 6$ ); е – пентагональная бипирамида ( $N = 7$ ); ж – звездообразный тетраэдр ( $N = 8$ ) образован пятью тетраэдрами – к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з – икосаэдр ( $N = 13$ ) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка.

# Самоорганізація в об'ємі



$$\Delta g = \Delta g_{am} - \Delta g_{cr}$$

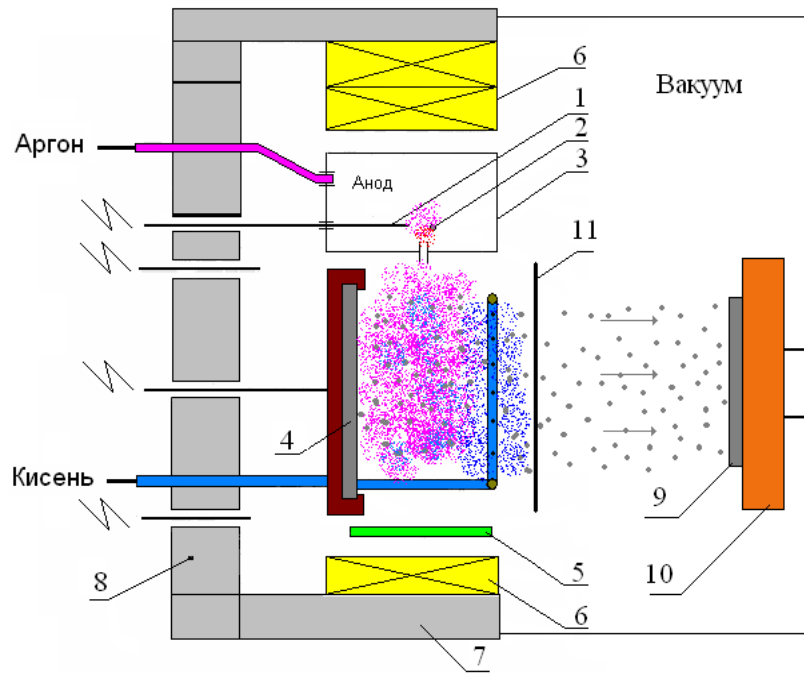
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g$$

$$r_{cr} = \frac{2\sigma^*}{\Delta g}$$

Рис. 3.4. **Изменение свободной энергии кристаллического зародыша в зависимости от его радиуса**

$$v_n \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

# Схематичне зображення реакційної камери установки іонно-плазмового розпилення нанокластерами Si в SiO<sub>2</sub> (IPS та PE CVD)



Схематичне зображення реакційної камери установки іонно-плазмового розпилення: 1 - анод; 2 - катод; 3 - камера розрядна; 4 - мішень; 5 - колектор іонів; 6 - магніти; 7 - система магнітна; 8 - фланець; 9 - підкладка; 10 - нагрівач; 11 - заслонка.

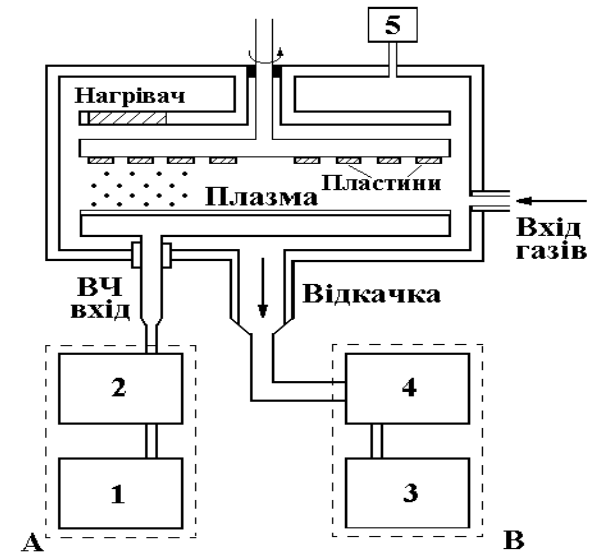
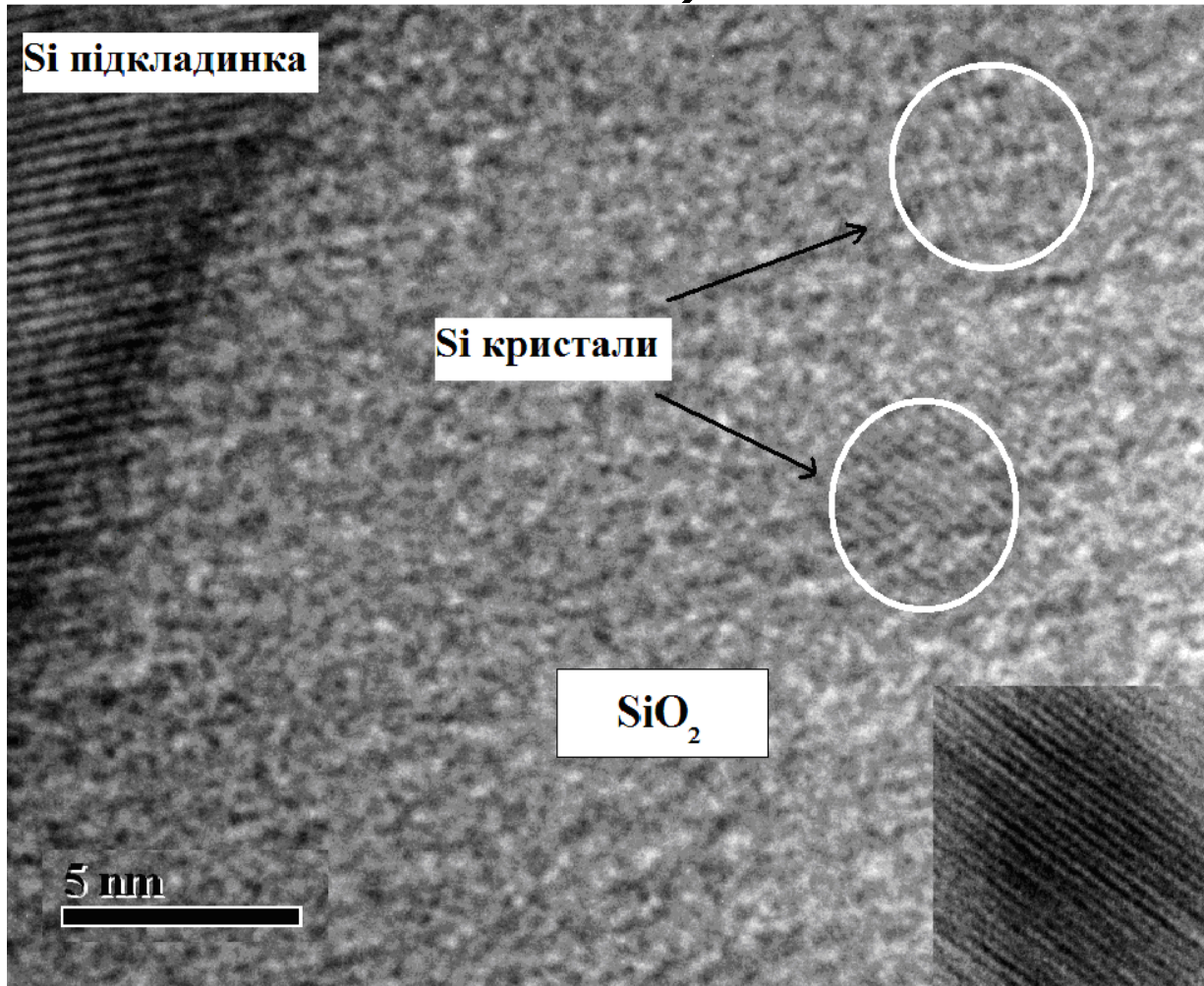


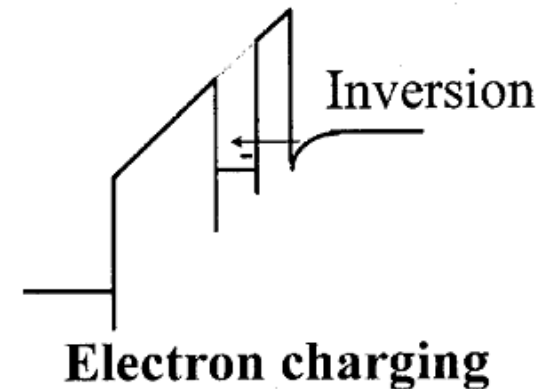
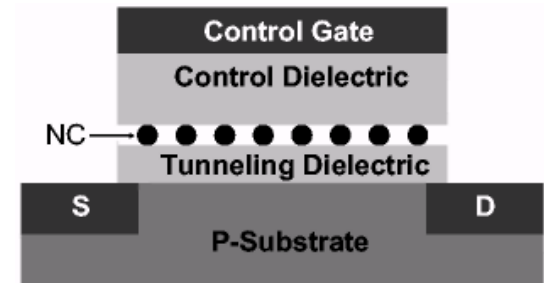
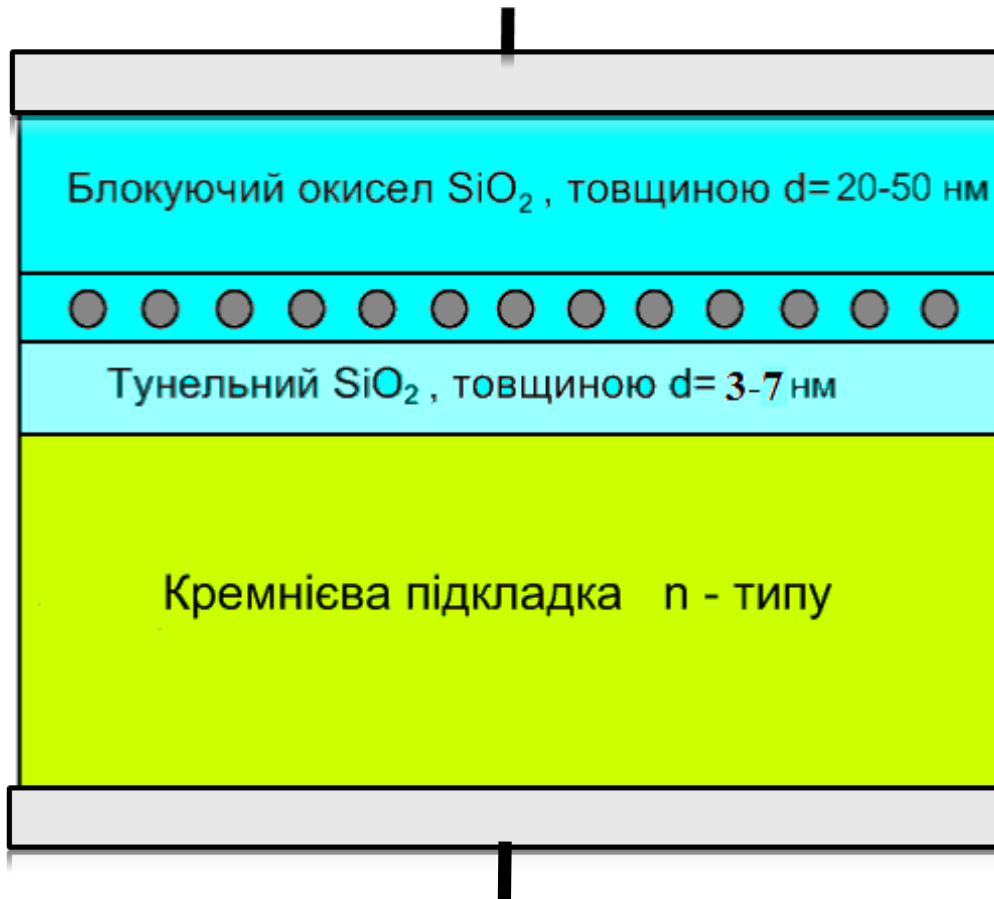
Схема установки плазмохімічного осадження плівок з анодним зв'язком: А- високочастотний генератор: 1- ВЧ генератор; 2- узгоджувачий пристрій. В- вакуумний агрегат (АВР-80): 3- форвакуумний насос (газобаластний пластинчасто-роторний НВПР-16-016,  $P_r=10^{-2}$  Тор); 4- двохроторний вакуумний насос (ДВН,  $P_r=10^{-5}$  Тор); 5- датчик тиску.

# Нанокластери Si в плівках SiO<sub>2</sub>



**ТЕМ знімок плівки SiO<sub>x</sub> (x=1,1), відпаленої при температурі T= 1100 °C**

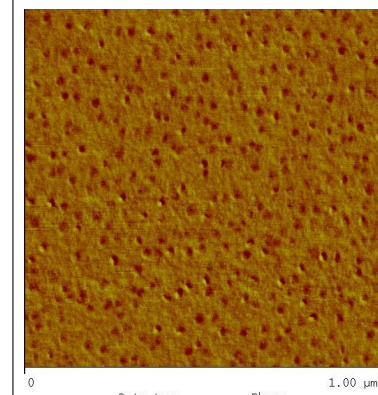
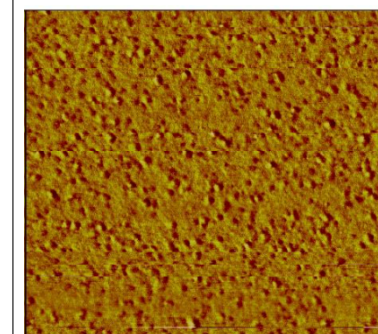
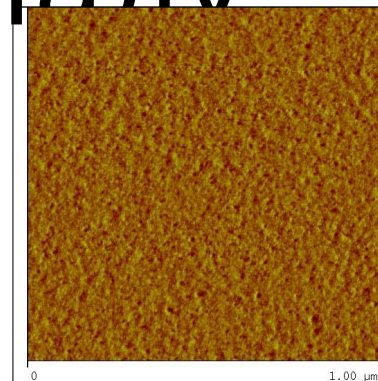
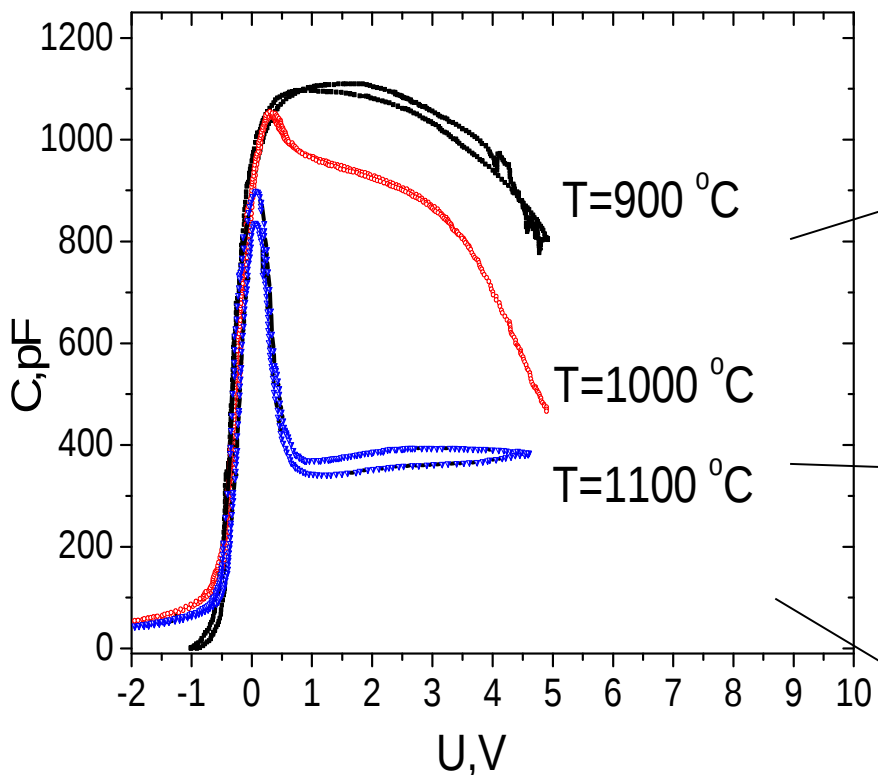
# Нанопамять



**Схема динамічної запам'ятовуючої МДН комірки з  $\text{SiO}_2(\text{Si})$  плівками**



# Залежність розмірів нанокластерів від температури відпалу



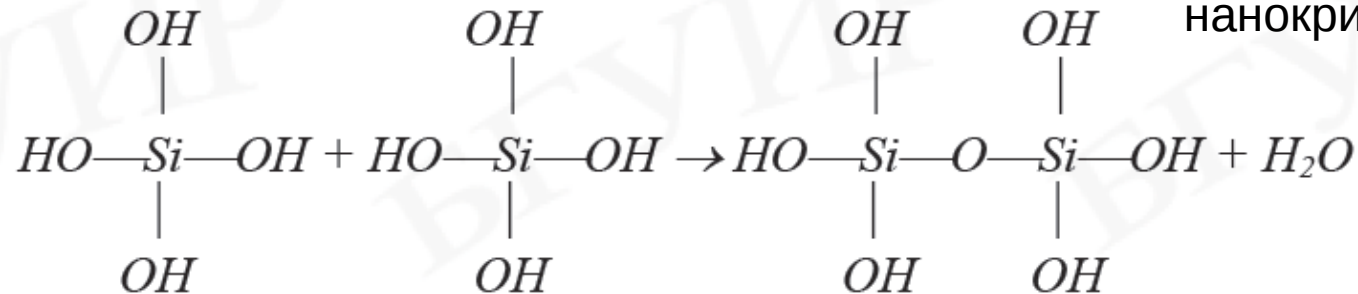
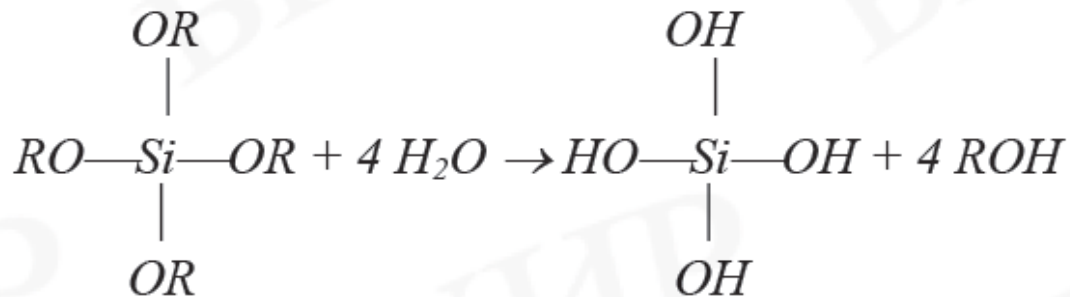
**Вплив температури відпалу на вигляд C-V характеристики.**

# Золь-гель технологія

$Si(OR)_4$  - алкоксисоединення

$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \dots$

Тетраэтилортосиликат (ТЕОС)  $Si(O C_2H_5)_4$



Перетворення  
відбуваються при  
температурі до 400 С  
При більш високих  
температурах ~ 600 С  
відбувається  
ущільнення гелю і  
спонтанне зародження  
нанокристалічної фази

# Наноккомпозиты

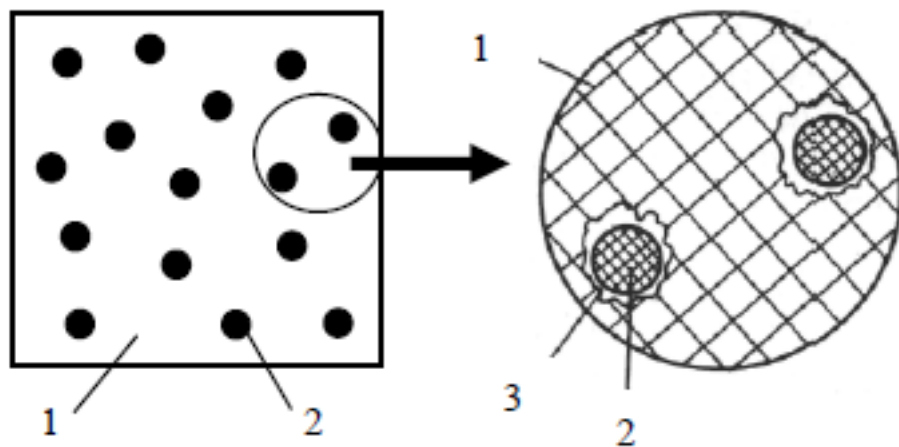


Рис. 7.16. Схема композита,

армированного наночастицами [15]

1 – матрица, 2 – армирующие наночастицы,

3 – зона раздела фаз

Композиционные материалы (композиты) – это материалы, представляющие собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, отличающихся по химическому составу, структуре, физическим свойствам и разделенных в материале четко выраженной границей. Варьируя типами материала компонентов, их размерами, объемным соотношением и характером взаимного расположения, можно получать композиты с различными заданными эксплуатационными характеристиками.



# Матричні нанокompозити

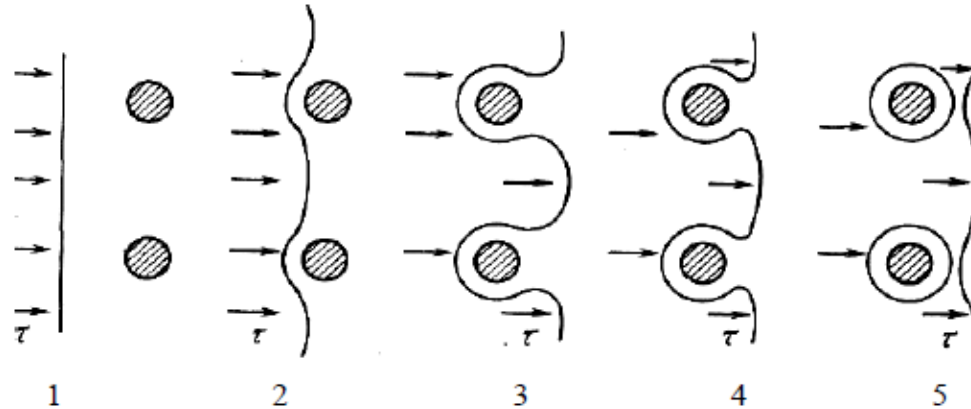


Рис. 7.17. Схемы перемещения дислокации в нанокompозите с образованием дислокационных петель [6]

1-5 – последовательные стадии перемещения дислокаций

Для получения металлических композитов, армированных наночастицами, используют порошковые либо литейные технологии. Соответственно, матрица полученных таким образом композитов имеет поликристаллическую структуру. В пределах матрицы равномерно распределены наночастицы оксидов, карбидов, нитридов или других тугоплавких соединений, включая тугоплавкие металлы и сплавы. Обычно объемная доля наночастиц в матрице не превышает 15%.

# Металеві наноккомпозити

Особую группу металлических композитов, армированных наночастицами, составляют псевдосплавы, состоящие из металлических компонентов, не образующих растворов и не вступающих в химические соединения (такие материалы называют). Их также получают методами порошковой металлургии. Псевдосплавы систем Cu-W и Ag-W сочетают высокую твердость, прочность и электропроводность. Они применяются для изготовления электрических контактов. Такое же назначение имеют псевдосплавы систем Cu-Mo и Ag-Ni, которые устойчивы к электроэрозионному изнашиванию и обладающие низким электрическим сопротивлением.

Псевдосплавы системы Cu-Fe износостойки, хорошо работают при воздействии ударных нагрузок, а псевдосплавы систем Pb-Fe и Ag-Fe применяются для изготовления самосмазывающихся подшипников.

Из коррозионно-стойких псевдосплавов системы Mg-Fe изготавливают активные аноды для электрохимической защиты металлических изделий.

Псевдосплавы систем Mg-Ti и Bi-Ti хорошо работают в условиях сухого трения на воздухе, в вакууме и агрессивных средах.

Жаро-прочные псевдосплавы систем Mg-Be, Mg-Zr и Mg-Nb применяют в атомной энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов.

# Полімерні наноккомпозити

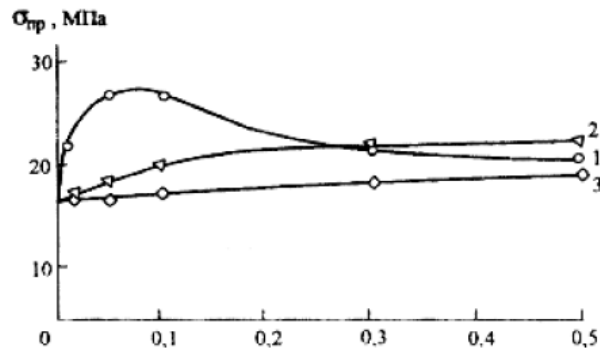


Рис. 7.18. Влияние содержания наполнителя на предел прочности  $\sigma_{пр}$  при одноосном растяжении полиэтилена низкого давления (ПЭНД) [18]  
Наполнитель: 1- УДАГ; 2 -SiO<sub>2</sub>; 3 - технический углерод

Влияние содержания наполнителя (УДАГ) на степень кристалличности полиэтилена высокого давления (ПЭВД) [18]

Содержание наполнителя, $\gamma$ , %	0	0,01	0,05	0,1
Степень кристалличности	60	73	70	67

УДАГ (алмазо-графитовая смесь с размерами индивидуальных частиц около 4 нм)

Полимерные композиты, армированные наночастицами, обычно называют наполненными пластиками, более конкретно – порошковыми пластиками. Соответственно, наночастицы называют наполнителем. Такие наноккомпозиты имеют матрицу на основе органических полимеров, т.е. таких соединений, молекулы которых содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в состав главной полимерной цепи и боковых групп.

# Приклад надмолекулярної структури

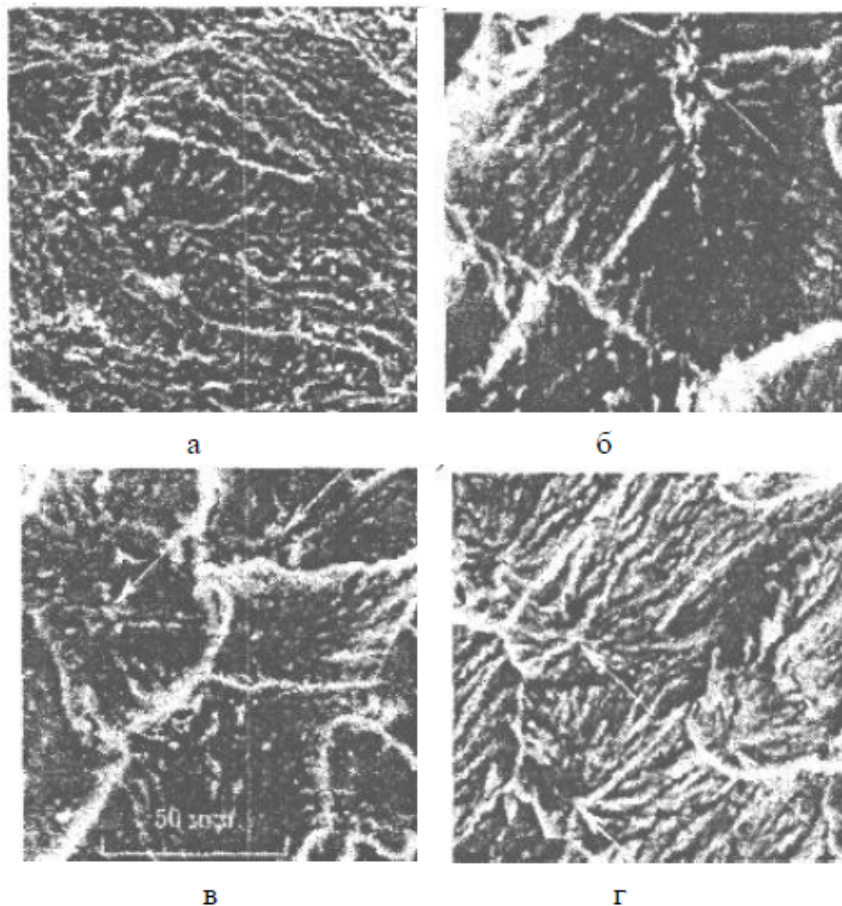


рис. 7.19. Надмолекулярная структура политетрафторэтилата: исходного (а)  
и наполненного наночастицами SiO<sub>2</sub> (б), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в) и TiO<sub>2</sub> (г) [18]  
Содержание наполнителей: 2 мас.%

# Самозборка.

Самозборка – це процес адсорбції та специфічного розташування молекул на твердій поверхні. Його рушійною силою є хемосорбція, яка проявляється в високоенергетичних реакціях між адсорбантом та адсорбуючою поверхнею.

Розділяють 3 основні функціональні групи – прикріплюючі, проміжні, функціональні.

Прикріплюючі:  $RSiX_3$  [ $(R = CH_3, C_2H_5, \dots)$ ,  $(X = CH_3, H, OH, Cl, \dots)$ ]

*Тіол (RSH)*

Проміжні:  $CH_2, C_2H_4, C_3H_6$

Поверхневі функціональні:  $NH_2, F, Cl, J$

# Технологія створення нанорисунку

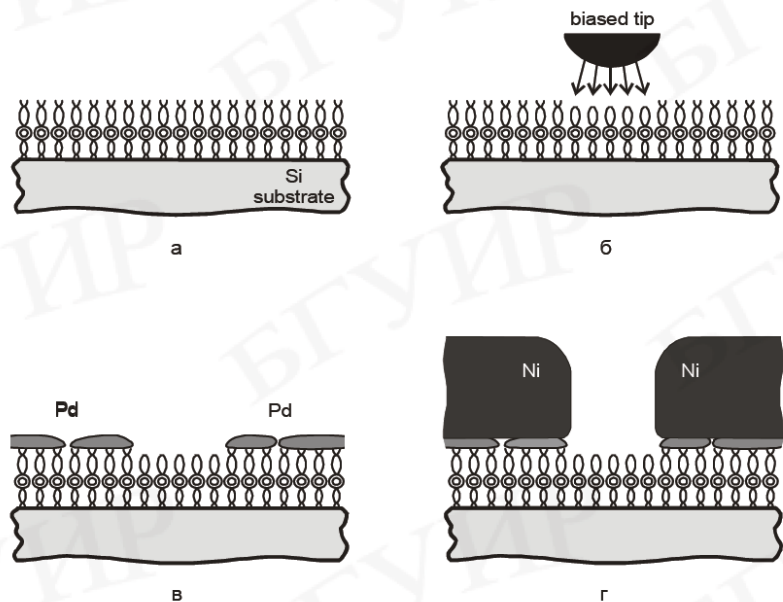
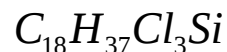


Рис. 4.1. Формирование наноразмерного рисунка с использованием самоупорядочивающейся мономолекулярной пленки [1]: а – осаждение мономолекулярного слоя; б – создание рисунка зондом сканирующего туннельного микроскопа; в – осаждение палладиевого катализатора; г – осаждение никеля

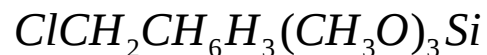
Октадецилтрихлоросилан



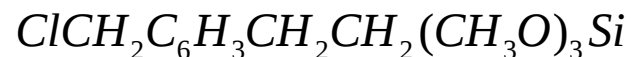
Фенетилтриметоксисилан



Хлорметилфенилтриметоксисилан



Хлорметилфенетилтриметоксисилан



# Плівки Ленгмюра-Блоджетт



Термин пленки Лэнгмюра–Блоджетт (LB-пленки) обозначает моно- или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода-воздух (в общем случае жидкость–воздух) на твердую подложку. По своим движущим силам процесс формирования таких пленок подчиняется закономерностям самосборки. Молекулярная пленка на границе раздела вода–воздух называется Лэнгмюровской пленкой.

Первые систематические исследования монослоев из амфифильных молекул на границе раздела вода – воздух были выполнены Лэнгмюром в 1917 году. Итогом исследований мономолекулярных (толщиной в одну молекулу) слоев на поверхности жидкости стало присуждение Лэнгмюру в 1932 году Нобелевской премии по химии.



Первое исследование по осаждению многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты на твердую подложку было проведено Кэтрин Бэрр Блоджетт в 1935 году. Метод физического осаждения LB-пленок при погружении (или подъеме) в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка, называется LB-осаждением. Ею же было изготовлено «невидимое стекло» имеющее пленку из 44 слоев стеарата бария.

# Головна ідея методу LB

Вещества, монослои которых переносятся LB-технологией и взаимодействуют с водой (растворяются в воде), смачиваются или набухают, называются гидрофильными.

Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются), не смачиваются и не набухают, называются гидрофобными.

Молекулы амфифильных веществ, используемых в LB-технологии, имеют особую структуру: один конец молекулы является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому предпочтительно находится в воздухе (или в неполярном растворителе).

**Классический пример амфифильного вещества – стеариновая кислота ( $C_{17}H_{35}CO_2H$ ), в которой длинный гидрокарбонатный —хвост ( $C_{17}H_{35}-$ ) является гидрофобным, а основная (головная) карбоксильная группа ( $-CO_2H$ ) является гидрофильной.**

Так как амфифили имеют один гидрофильный конец, а другой конец гидрофобный, то они предпочитают располагаться на границах раздела, таких как воздух-вода или масло-вода, т.е. ведет себя подобно типичным поверхностно-активным веществам.



# Отримання багатосарових плівок

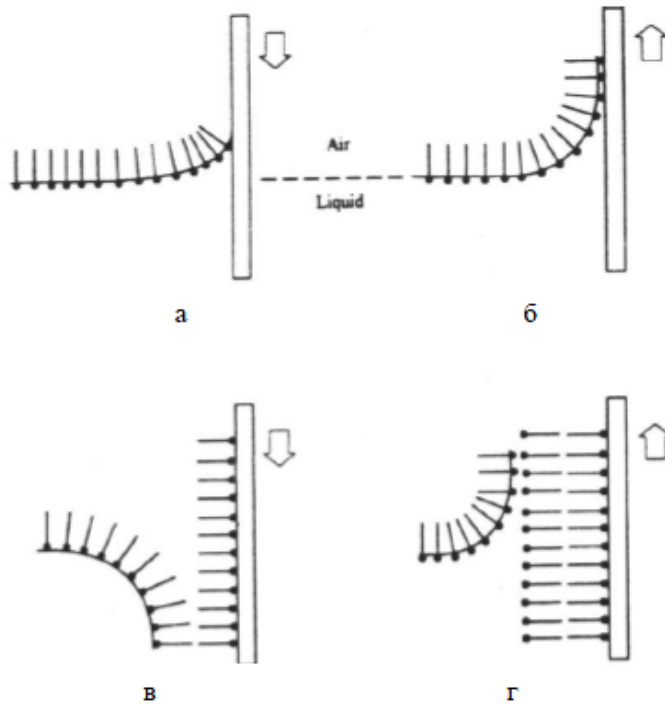


Рис. 8.31. Схема формування багато-  
слойних плівок LB-технологією [1]  
а – перше погруження; б – перший підйом;  
в – друге погруження; г – другий підйом

Если процесс осаждения начинается с гидрофильной подложки, она становится гидрофобной после осаждения первого монослоя, и таким образом второй монослой будет перенесен при погружении.

Этот вариант является наиболее общим способом формирования многослойных пленок для амфифильных молекул, в которых головные части являются сильно гидрофильными ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  и др.), а хвостовые части представляют собой алкильные цепочки.

# Можливі комбінації шарів

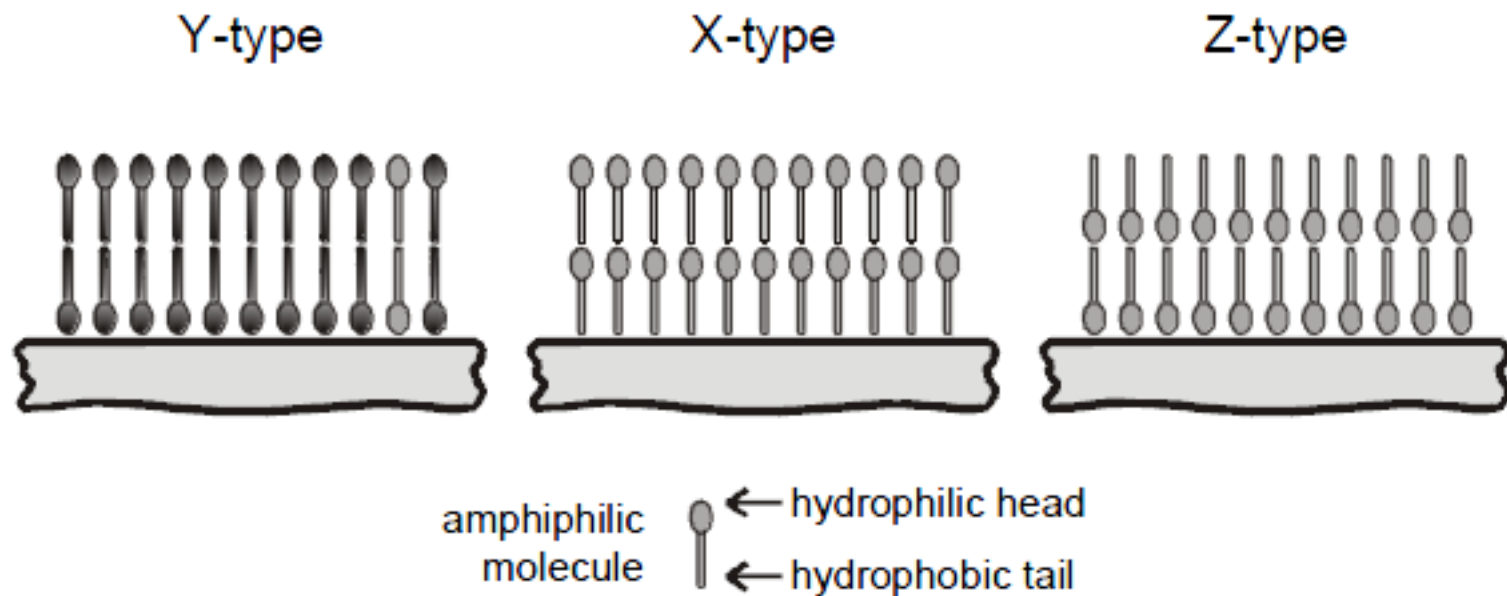


Рис. 8.32. Схематическое изображение пленок Y-, X- и Z-типа [1]

# Традиційна установка для нанесення плівок LB

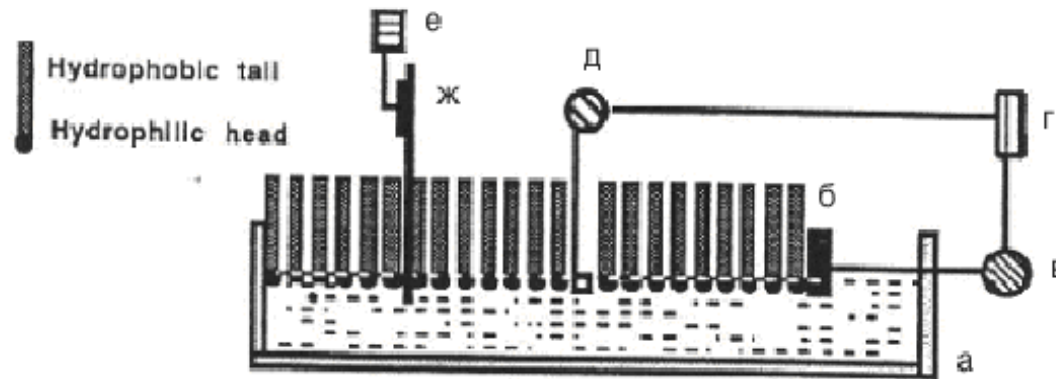


Рис. 8.33. Схема устройства для осаждения пленок Лэнгмюра–Блоджетт [1]

На рисунку представлена схема устройства для осаждения LB-пленок. На этой схеме: а – ванна, обычно изготавливаемая из тефлона; б – движущийся барьер, позволяющий оказывать контролируемое давление на монослой; в -мотор, который двигает барьер; г – измерительный прибор, позволяющий контролировать давление на поверхности воды; д – балансирующее устройство; е – мотор с редуктором (коробкой скоростей); ж – твердая подложка. Были разработаны и другие установки с двумя и более ваннами для осаждения.

# Метод Ленгмюра-Шайфера

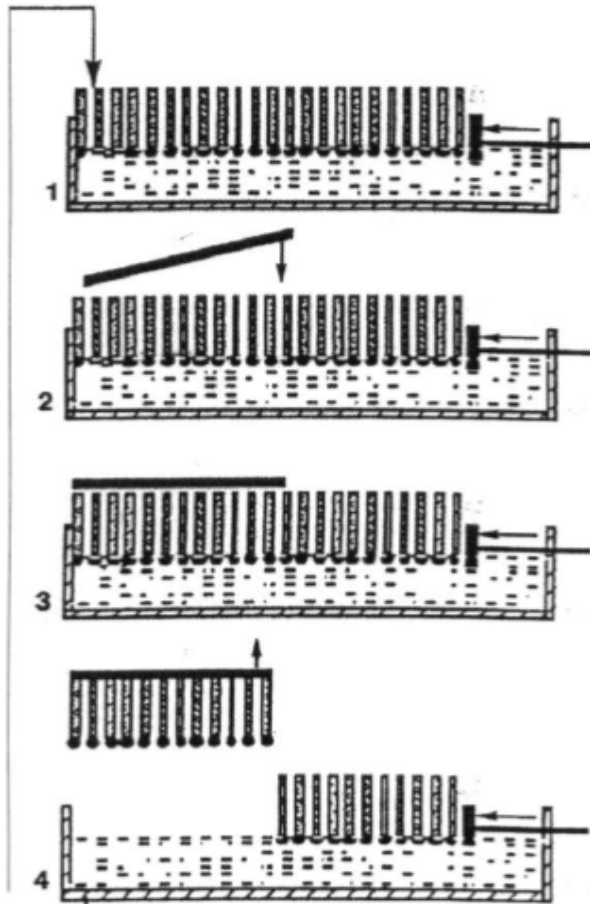
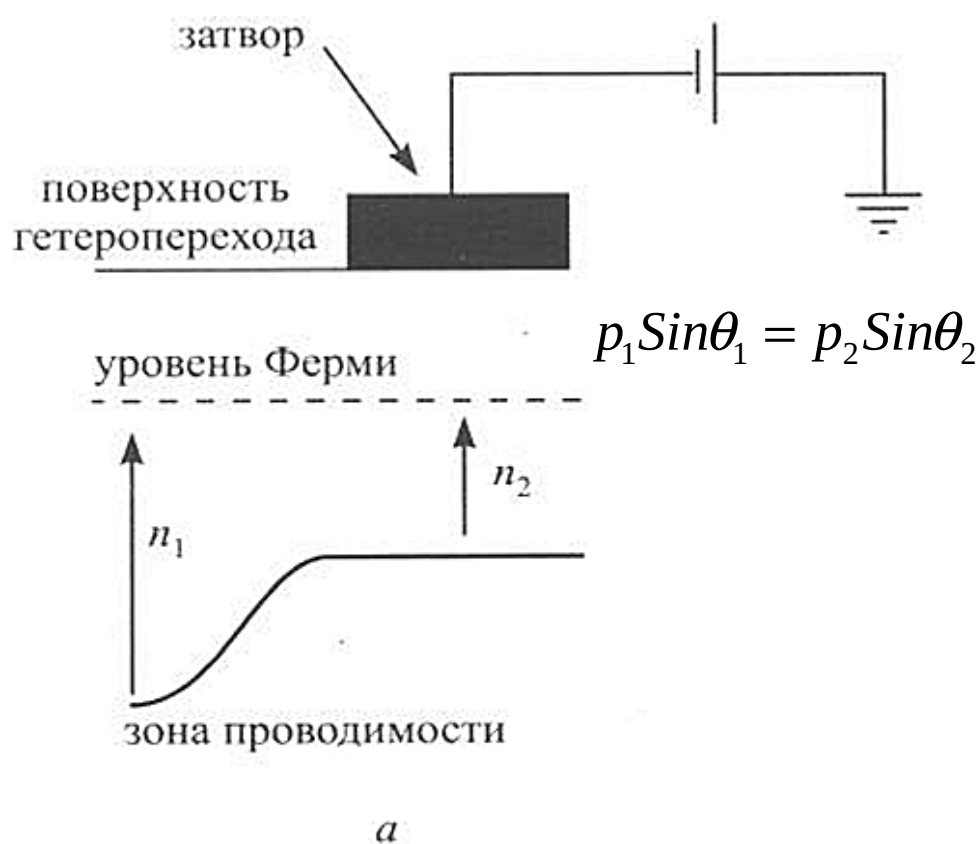


Рис. 8.34. Формирование пленок методом Ленгмюра-Шайфера

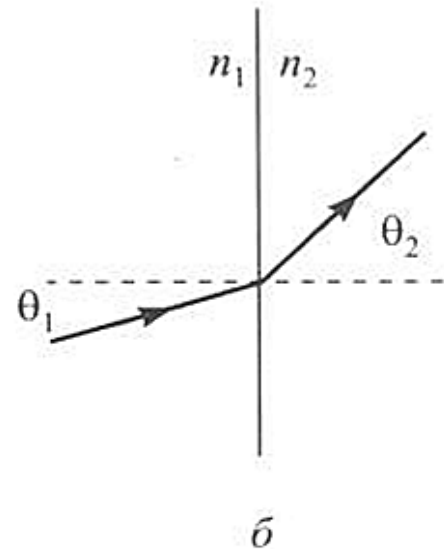
Другой метод создания LV-многослойных структур – горизонтальный метод подъема, который был разработан Ленгмюром и Шайфером в 1938 году. Метод Шайфера полезен для осаждения очень твердых (жестких) пленок. В этом методе сначала формируется сжатый монослой на границе раздела вода–воздух (1, рис. 8.34). Затем плоская подложка располагается горизонтально на пленку монослоя (2, 3, рис. 8.34). Когда эта подложка поднимается вверх и отделяется от поверхности воды, монослой переносится на подложку (4, рис. 8.34), сохраняя, теоретически, такое же направление молекул (X-тип).

На сьогодні все!  
ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!

# Польові транзистори на відбитих електронах



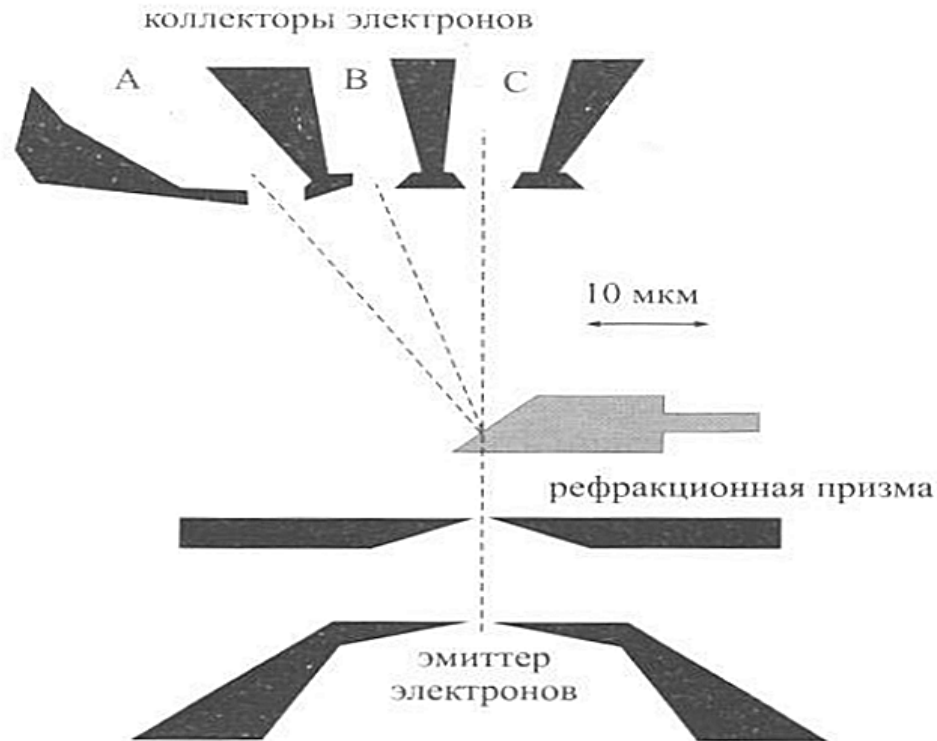
$$p = \hbar k_F \quad k_F = (2\pi n)^{\frac{1}{2}}$$



$$\sin \theta_1 / \sin \theta_2 = (n_2 / n_1)^{\frac{1}{2}}$$

Изгиб края зоны проводимости на границе раздела между управляемой (под затвором) и неуправляемой областями двумерного электронного газа (*a*) и изменение траектории движения электронов при прохождении этой границы (*b*)

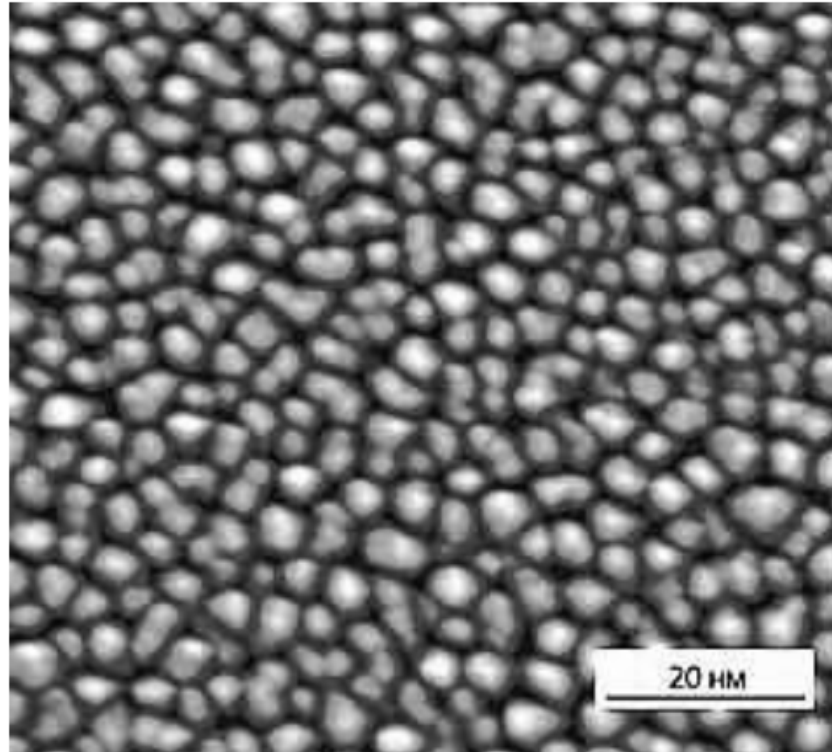
# Перемикач для баллистических электронов



Структура преломляющего переключателя для баллистических электронов

Spektor J., Stormer H.I., Baldwin K.W. Electron focusing in two-dimensional systems by means of an electrostatic lens // Appl. Phys. Lett. 1990. V.56 (13). P. 1290-1292.

# Кластерізація на поверхні



**Рис. 4.2. Массив наноостровков Si,  
полученных напылением пяти  
монокристаллических слоев Si на поверхность Si  
(100), покрытую тонким слоем SiO<sub>2</sub> [3]  
СТМ-изображение**



# Впорядкований масив магічних кластерів $\text{Al}_6\text{Si}_3$

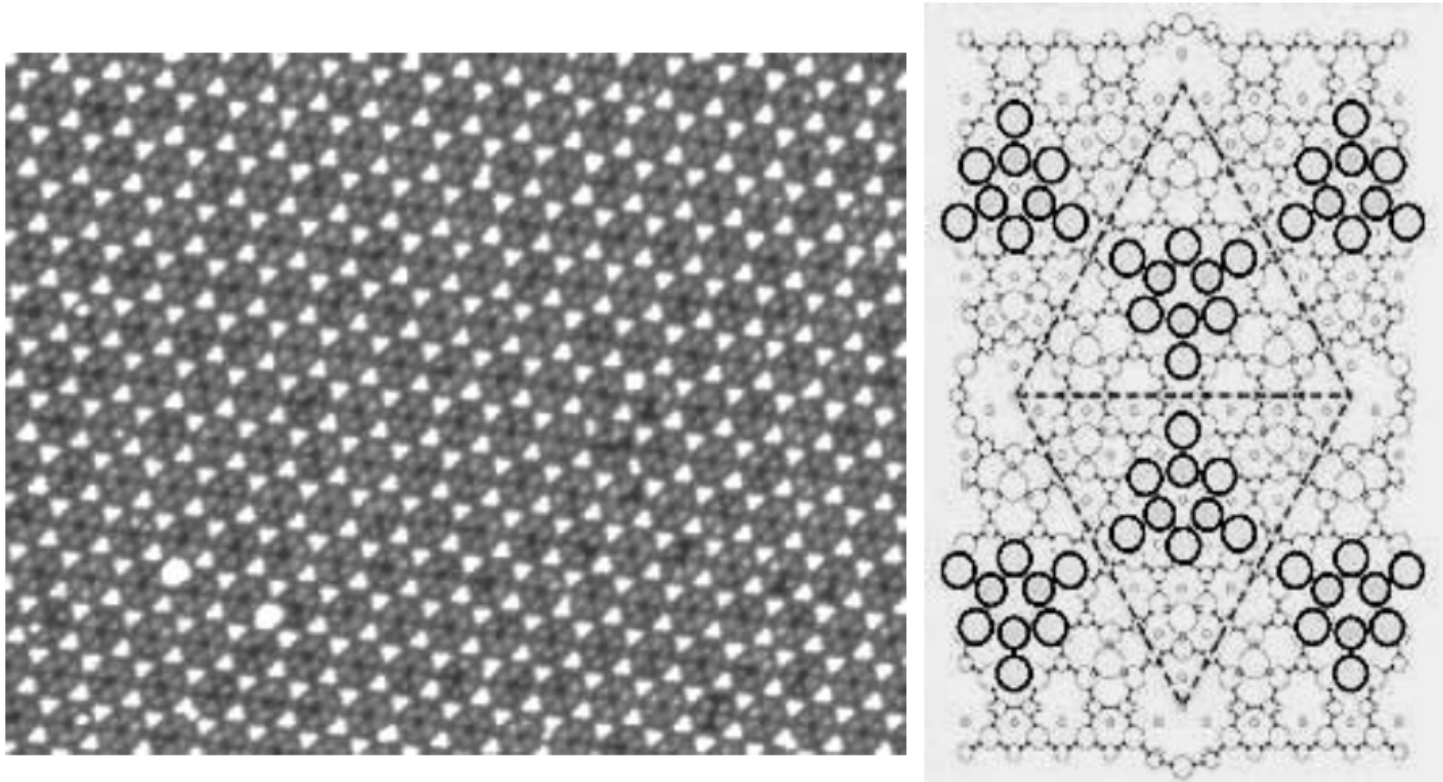


Рис. 4.3. Упорядоченный массив магических кластеров, полученный на поверхности  $\text{Si}(111)$  в результате самоорганизации осажденных атомов  $\text{Al}$   
слева – СТМ-изображение, иллюстрирующее общий вид массива;  
справа – схема атомного строения магических кластеров: каждый кластер состоит из шести атомов  $\text{Al}$  (внешние кружки) и трех атомов  $\text{Si}$  (внутренние кружки).