

УДК 538.956, 538.91-405:537.226

НАНОРАЗМЕРНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ В СОВРЕМЕННЫХ МИКРОСИСТЕМНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

А. Н. Морозовская, Г. С. Свечников

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарьова НАН Украины,
пр. Науки 41, Киев, Украина, 03028,
E-mail: morozo@i.com.ua, gsv@isp.kiev.ua

НАНОРАЗМЕРНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ В СОВРЕМЕННЫХ МИКРОСИСТЕМНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

А. Н. Морозовская, Г. С. Свечников

Аннотация. Цель обзора — продемонстрировать ведущую роль наноразмерности для использования физических характеристик наиболее перспективных для применений в современной субмикро- и нанoeлектронике, энергонезависимой памяти и экологической энергетике нанотрубок, нанопроводов и нанопленок.

Ключевые слова: наноразмерность, наноматериалы, нанoeлектроника

НАНОРОЗМІРНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ У СУЧАСНИХ МІКРОСИСТЕМНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

Г. М. Морозовська, Г. С. Свечніков

Аннотация. Мета огляду — продемонструвати провідну роль нанорозмірності для використання фізичних характеристик найбільш перспективних для застосувань в сучасній субмикро- та нанoeлектроніці, енергонезалежній пам'яті та екологічній енергетиці нанотрубок, нанодротів та наноплівки.

Ключові слова: нанорозмірність, наноматеріали, нанoeлектроніка

NANOSCALE MATERIALS IN MODERN MICROSYSTEM TECHNOLOGY

A. N. Morozovska, G. S. Svechnikov

Abstract. Review demonstrates the leading role of the nanoscale dimensionality in the physical characteristics of most prospective for applications in modern submicro- and nanoelectronics, non-volatile memory cells and alternative energy nanotubes, nanowires and nanofilms.

Keywords: nanoscale dimensionality, nanomaterials, nanoelectronics

1. Мотивация

По мере уменьшения размеров структурных единиц материала до микро и наномасштабных сильно возрастает влияние поверхности и формы на все его физические свойства по сравнению с влиянием объемного материала. В первую очередь наноразмерность влияет на электронные, эмиссионные, электромеханические и термоэлектрические свойства.

При уменьшении размеров и факторов формы структурных единиц материала ниже “критических” могут принципиально измениться его физические свойства: характерны индуцированные размером структурные и фазовые переходы типа диэлектрик-полупроводник или диэлектрик-металл, парамагнетик-(анти)ферромагнетик, (анти)сегнетоэлектрик-параэлектрик, упругость-пластичность и многие другие.

Эти эффекты, предсказанные в рамках феноменологических теорий, имеют многочисленные экспериментальные подтверждения и согласуются с современными квантово-механическими микроскопическими расчетами, доказывающими принципиальные изменения зонной структуры и симметрии (и даже состава) элементарных ячеек, индуцированные наноразмерностью объектов. При этом исследователи сталкиваются с наноматериалами, физические свойства которых могут иметь существенные отличия от “порождающих” объемных материалов.

Для ряда свойств наноразмерных объектов природа их материала может играть второстепенную роль по сравнению с первостепенной ролью формы (например, квантовая точка, эллипсоид, сфера, трубка, провод или монослой), топологической размерности (например, 1D, 2D, 3D конфайнмент или фрактал) и квантово-размерным эффектом (в частности размеры объекта находятся ниже или выше характерных или критических размеров).

Например, для использования нанотрубок в качестве каналов полевых транзисторов определяющую роль играет их легко управляемая электропроводность и чрезвычайно малая шероховатость стенок по сравнению с обычными кремниевыми каналами. В результате открываются продвинутые возможности скейлинга длин затворов и каналов транзистора вплоть до нескольких нм.

Другой пример — полевые эмиттеры, ИК-излучатели и нано-лазеры из нанопроводов, нанотрубок и их массивов, в которых наноразмерность (а не химическая природа материала) обеспечивает сверхвысокие коэффициенты усиления поля и сверхнизкие пороговые напряжения срабатывания приборов.

Термоэлектрические и электрокалорические свойства фуллеренов и клатратов (высокая электропроводность в сочетании с малой теплопроводностью из-за доминирующего вклада баллистического механизма переноса тепла), определяют их высокую эффективность в термоэлектрических преобразователях будущего.

2. Наноразмерные полевые эмиттеры

Использование нанопроводов и нанотрубок из самых различных материалов в качестве наноразмерных полевых эмиттеров является одним из наиболее перспективных решений современной вакуумной микроэлектроники, прежде всего благодаря сверхвысоким коэффициентам усиления поля и сверхнизким пороговым напряжениям.

Вблизи кончика нанотрубки можно создать огромные электрические поля, что позволяет использовать нанотрубки в качестве источников полевой эмиссии для видео дисплеев с низким энергопотреблением и сверхчувствительных газовых сенсоров. Однако нанотрубки склонны к образованию макроскопических пучков с различной длиной, результирующее электрическое поле которых сложно охарактеризовать. Однако, можно использовать боковые стенки отдельной нанотрубки вместо кончиков массива нанотрубок (рис. 1а-г).

Заряженная УНТ способна ионизировать отдельные ультрахолодные атомы, которые можно последовательно регистрировать. Использование электрического поля, создаваемого всей длиной стенки УНТ значительно увеличивает вероятность захвата медленно движущихся, ультрахолодных атомов. Нанотрубка поляризует нейтральные атомы вокруг себя, так что поляризованные атомы, находящиеся на расстояниях ближе критического, быстро движутся по спирали по направлению к трубке. В конце концов, электрон отрывается от атома и туннелирует к трубке, а оставшийся ион испускается и регистрируется детектором (рис. 1д-е). Благодаря малому радиусу нанотрубки и большой длине большое сечение ионизации атомного пучка достигается уже при небольших напряжениях, приложенных к трубке.

Данные эксперименты комбинируют наноманипуляции с атомами с демонстрацией высокого одноатомного разрешения, возможностью интеграции в сверхчувствительные детекторы и чипы, и возможно будет альтернативой для разрешения интерференционной картины как волн плотности материи, так и поведения отдельного нейтрального атома.

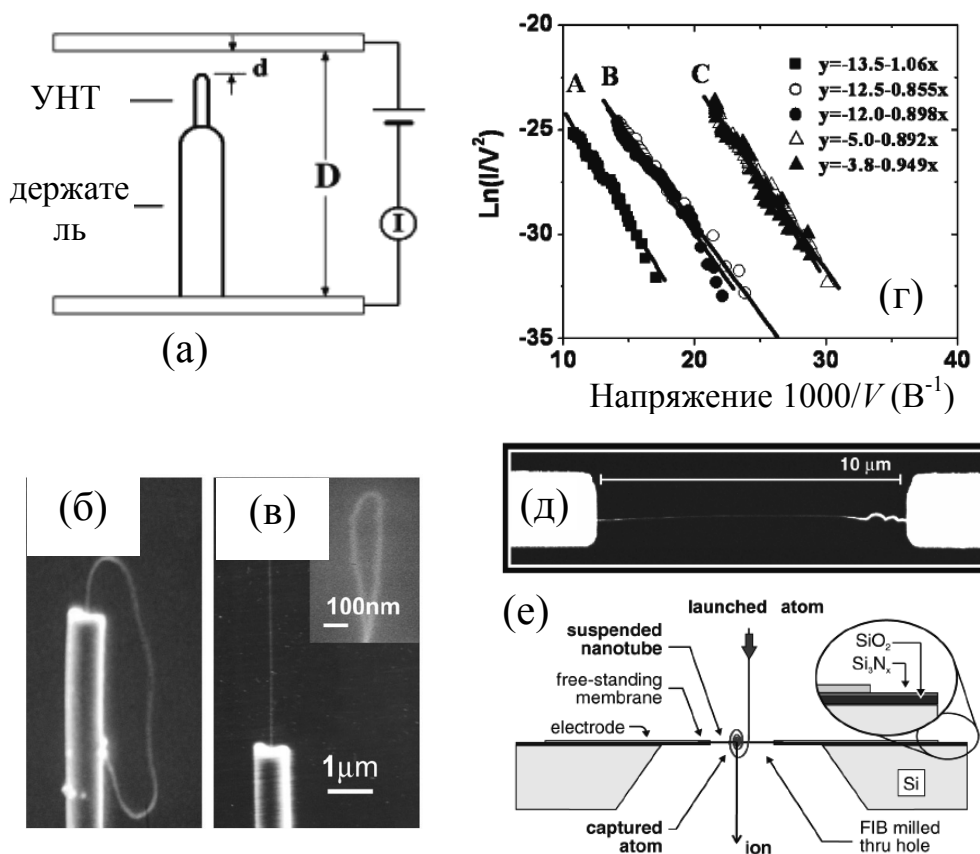


Рис. 1. (а) Схема эксперимента для измерения полевой эмиссии отдельной углеродной нанотрубки (УНТ). Изображение эмиттера в виде петли из углеродной нанотрубки до (б) и после (в) обработки высоким эмиссионным током. (г) Вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма: А — первоначальная кривая, В — после очищения, но до обработки высоким эмиссионным током, С — после обработки высоким эмиссионным током. [1] (д) Подвешенная нанотрубка для захвата холодных атомов. СЭМ-изображение верхней поверхности образца с одностенной УНТ с диаметром несколько нм и длиной порядка $10\text{ }\mu\text{m}$, подвешенной между жесткой рамкой мембраны из оксида кремния и нитрата кремния. (е) Схема поперечного разреза работающего чипа, где показан захват и ионизация атома. [2]

3. Размерные эффекты сегнетоэлектрических наночастиц, наностержней и нанотрубок

Существование сегнетоэлектрической (полярной) фазы в наноструктуре с размерами несколько единиц — несколько десятков постоянных решетки ставится под сомнение в рамках общепринятой концепции об исчезновении сегнетоэлектрических свойств материала при уменьшении любого из его размеров ниже *критического*, никак не меньшего нескольких десятков постоянных решетки. Уменьшение размеров само по себе всегда приводит к исчезновению сегнетоэлектричества из-за *поля деполяризации* и разрушения дальнего порядка при уменьшении объема частицы меньше *корреляционного*. Это явление получило название сегнетоэлектрического фазового перехода индуцированного *размерным эффектом*. Вся совокупность экспериментальных данных и

теоретических расчетов указывает на существование *критического размера* сферических наночастиц и тонких пленок, однако для нанопроводов и нанотрубок он существует далеко не всегда [3].

Типичная зависимость температуры фазового перехода из сегнетофазы (*FE*) в парафазу (*PE*) от среднего размера частиц сегнетоэлектрического нанопорошка показана на **рис. 2а**. Из **рис. 2б** видно, что уменьшение радиуса частицы при фиксированной температуре приводит к переходу в параэлектрическую (неполярную) фазу.

Сегнетоэлектрические цилиндрические наностержни, нанопровода и нанотрубки обладают целым рядом необычных полярно-активных свойств, связанных с размерными эффектами [4, 5, 6]. В рамках феноменологии Ландау-Гинзбурга-Девоншира объяснение сохранения сегнетоэлектричества в наноцилиндрах основыв-

вается на том, что радиальное сжатие приводит к усилению короткодействующих сил в поперечном направлении (вызванное сжатием свя-

зей) и их ослабевании в продольном полярном направлении (вызванное растяжением связей) (рис. 2в-г).

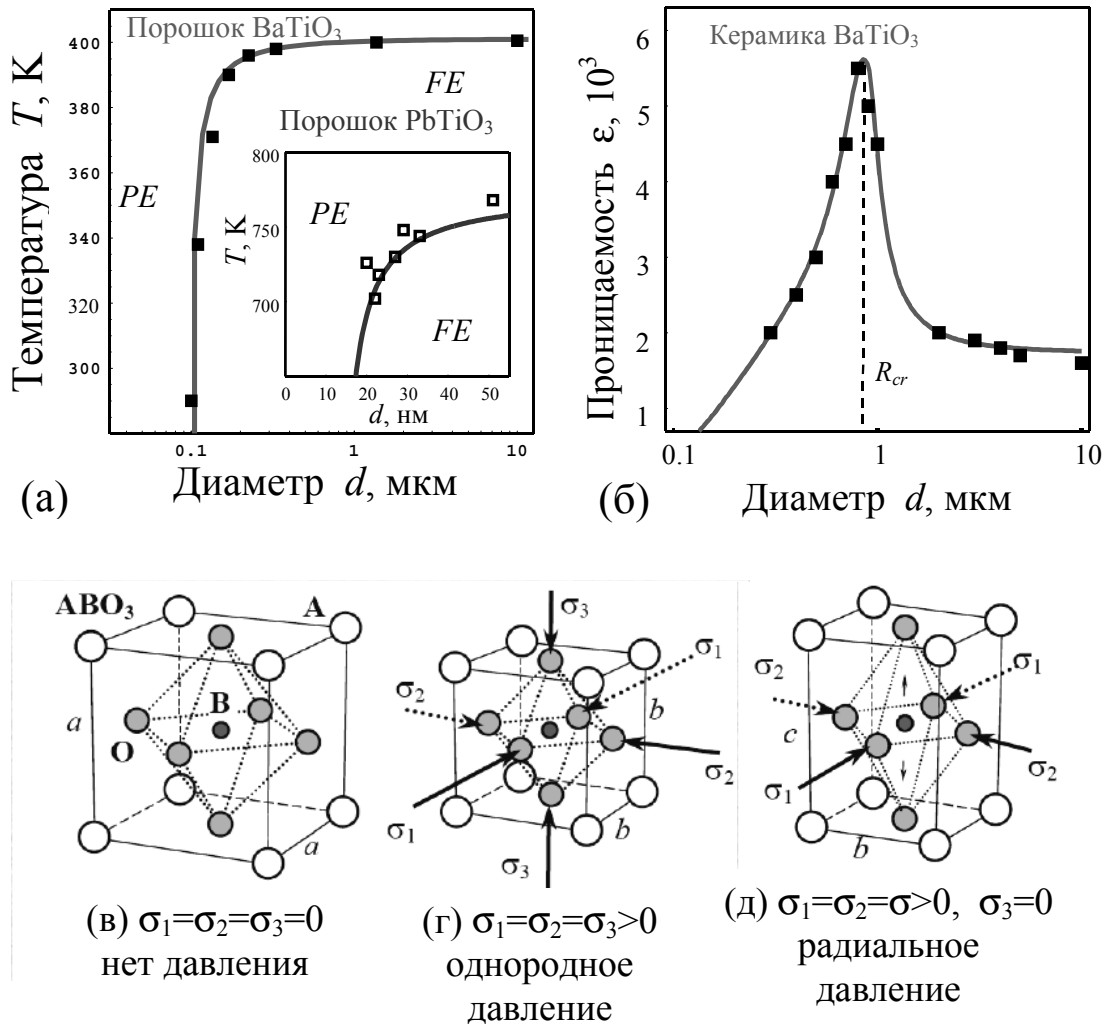


Рис. 2. (а) Зависимость температуры фазового перехода из сегнетофазы (FE) в парафазу (PE) от среднего размера частиц. (б) Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ керамики BaTiO_3 от среднего размера зерна при комнатной температуре. [7]. (в) Элементарная ячейка перовскита; (г) ее деформация при всестороннем сжатии фиксирует катион В в центросимметричном положении, т.е. стабилизирует парафазу в сферических наночастицах. (д) Радиальное давление превращает кубическую элементарную ячейку в тетрагональную ячейку, т.е. понижение симметрии стимулирует появление сегнетоэлектрической фазы при более высоких температурах в наностержнях и нанотрубках [4].

В наночастицах слабо вытянутых вдоль полярной оси (например, сплюснутых или сферических) поле деполяризации разрушает спонтанную поляризацию значительно раньше корреляционного эффекта, но в то же время поле деполяризации вытянутого цилиндра, поляризованного вдоль его оси, мало и убывает обратно пропорционально квадрату его длины, так как фактор деполяризации вытянутой частицы пропорционален $(r/l)^2$, где r — радиус частицы, l — ее длина.

На рис. 3а-ж показан полный комплект для описания геометрии нанотрубок в рамках технологии химического осаждения жидкофазного аэрозоля для заполнения регулярных кремниевых 2D-шаблонов.

Типичный пример зависимости температуры перехода нанотрубки из сегнетофазы в парафазу показан на рис. 4 для различных механических условий на поверхности трубки PbTiO_3 , соответствующих радиальному сжатию или растяжению трубки окружающей средой (на-

пример, материалом шаблона). Соответствующая зависимость ее спонтанной поляризации от температуры показана на рис. 4в. Видно, что радиальное сжатие способствует сохранению полярной фазы.

Наши теоретические результаты объясняют усиление сегнетоэлектрических свойств наностержней сегнетовой соли радиуса ~ 15 нм [3],

сохранение полярных свойств в наностержнях $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ радиуса $\sim 5\text{--}10$ нм [8, 9] и хорошо согласуются с результатами квантово-механических расчетов [10] для нанопроводов титаната бария. Эффекты усиления сегнетоэлектричества в наностержнях могут быть очень полезны для разработки современных нанокомпозитов с полярно-активными свойствами.

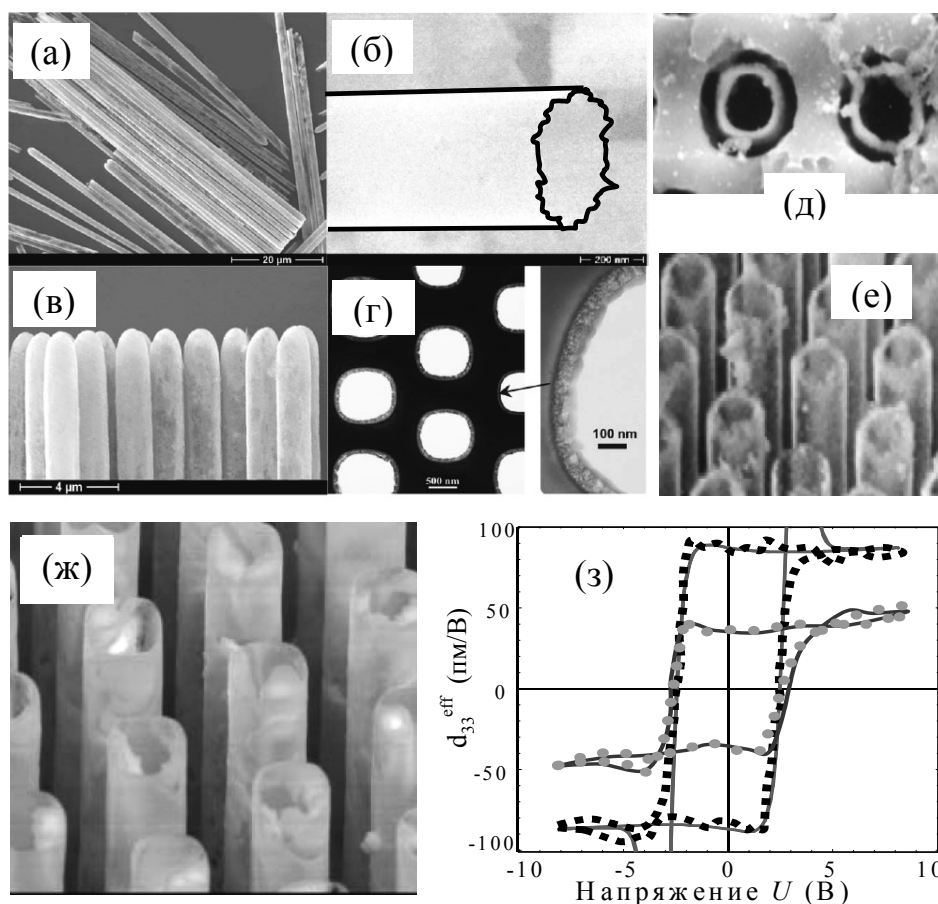


Рис. 3. (а) СЭМ-изображение прямых и гладких пустых нанотрубок BaTiO_3 с диаметром около мкм, длиной 50 мкм и толщиной стенок 70 нм; (б) открытый конец трубки с толщиной стенки 50 нм (в) закрытые концы нанотрубок BaTiO_3 . (г) ПЭМ-изображения поперечного сечения нанотрубок $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ на кремниевой подложке (г) и (д) сечения $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ нанотрубок с диаметром 2 мкм и толщиной стенок 200 нм, находящихся в шаблоне. (е) СЭМ-изображения упорядоченного массива свободностоящих нанотрубок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, с диаметром 800 нм и толщиной стенки менее 100 нм (е) и нанотрубок $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ с внешним диаметром 500 нм и толщиной стенки 20—30 нм и длиной 150 мкм (ж). (з) Петли пьезоотклика нанотрубки $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. (адаптировано из работ [8,4, 5]).

4. Влияние размерных эффектов на переключение спонтанной поляризации в наногетероструктурах типа сегнетоэлектрик-полупроводник

Обрыв поляризации на интерфейсах сегнетоэлектрик-полупроводник, вызванный нарушением трансляционной симметрии сегнетоэлектрического материала или несоответствием зарядов ионных слоев, может индуцировать

изменение электронного состояния вблизи интерфейса и поляризации граничащих материалов [11, 12, 13, 14, 15]. Эти явления возникают на интерфейсах из-за взаимодействия между поляризацией и электронными состояниями (в частности двухмерный электронный газ на интерфейсе $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, или переход Мотта диэлектрик-металл) и поляризационно-контролируемым туннелированием электронов че-

рез интерфейс сегнетоэлектрик-полупроводник или диэлектрик-полуметалл типа $\text{PbTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $\text{BiFeO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ или $\text{SrTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ и $\text{SrRuO}_3/$

$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Эти физические явления необходимо учитывать в наноструктурах, которые находятся под потенциалом и используются в ячейках памяти.

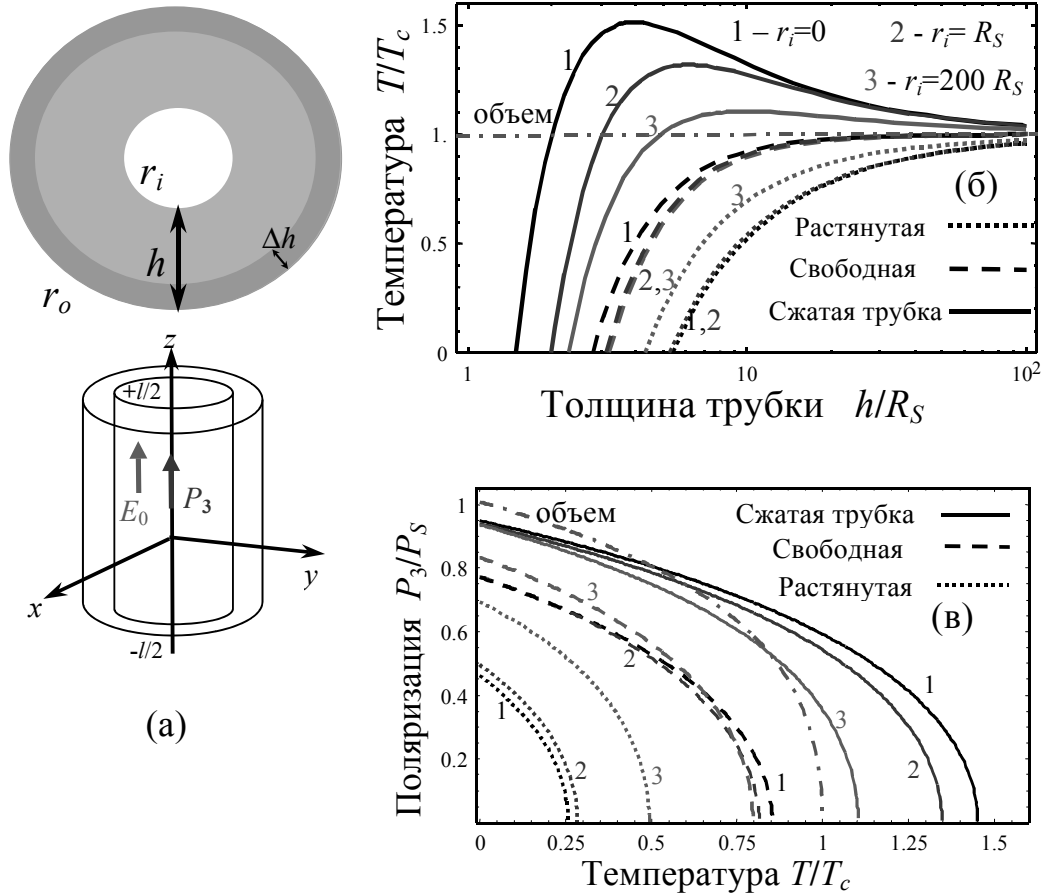


Рис. 4. (а) Поперечное и вертикальное сечение сегнетоэлектрической нанотрубки с тонкой “оболочкой” толщины Δh (деформированной окружающей матрицей или свободной) и “серцевинной” с толщиной $h - \Delta h$ ($\Delta h \ll h$). (б) Зависимость температуры перехода от толщины h нанотрубки PbTiO_3 при различном внутреннем радиусе трубки r_i (кривые 1–3) и ее механическом состоянии. R_s — корреляционный радиус. (в) Зависимость спонтанной поляризации P_3 нанотрубки от температуры T (T_c — температура перехода объемного материала, P_s — спонтанная поляризация объемного материала при $T = 0$ К) (адаптировано из [6]).

Ряд этих и других физических явлений делает интерфейсы одним из наиболее интригующих объектов исследования физики поверхности и многообещающими для применений в нанoeлектронике и ячейках памяти [16, 17, 18, 19]. Физическое объяснение наблюдаемых свойств интерфейсов и однозначная идентификация источника носителей заряда в них являются актуальной проблемой.

Нами были рассмотрены полярно-активные свойства и локальное реверсирование поляризации в наногетероструктурах типа проводящий электрод(зонд СЗМ)/диэлектрический зазор/нанопленка/полупроводник (или полуметалл), для тонких пленок собственных и вир-

туальных широкозонных сегнетоэлектриков [20, 21]. Полярно-активные свойства сегнетоэлектрической пленки рассчитывались в рамках континуальной феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД) с учетом градиента поляризации, поверхностной энергии, поверхностного заряда и дипольных слоев на интерфейсе. Хотя стабильность спонтанной поляризации в структурах типа сегнетоэлектрическая пленка/диэлектрик/полупроводник была исследована в рамках ЛГД-теории, влияние градиента поляризации, поверхностной энергии, поверхностного заряда и дипольных слоев на интерфейсе на свойства таких структур практически не учитывалось ранее.

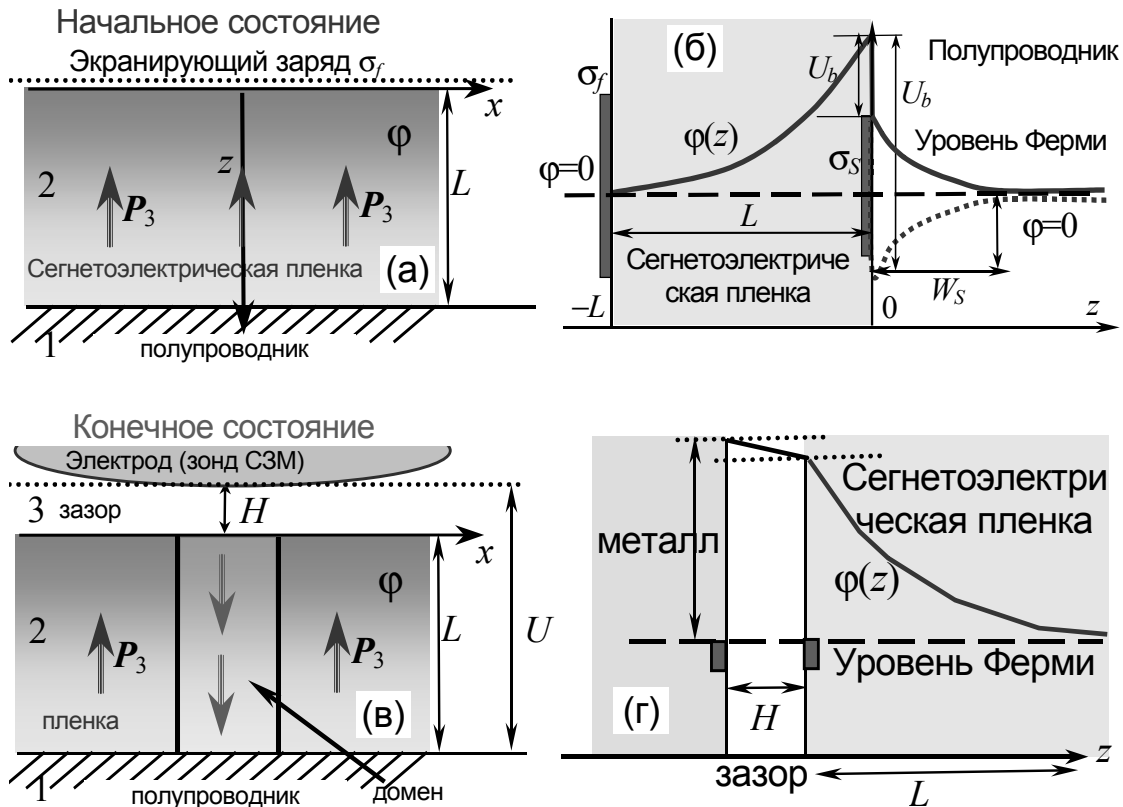


Рис. 5. (а) Начальное состояние наногетероструктуры: полупроводник/сегнетоэлектрик. (б) Распределение электростатического потенциала в гетероструктуре. (в) Конечное состояние: реверсирование поляризации под действием электрического поля зонда (г). Распределение электростатического потенциала в конечном состоянии. (адаптировано из [21])

На рис. 8 показано влияние поверхностного заряда σ_s на зависимость средней поляризации $\langle P_3 \rangle$ для стабильных и метастабильных состояний от толщины сегнетоэлектрической пленки.

Видно, что поверхностный заряд определенного знака увеличивает среднюю поляризацию и размывает точку фазового перехода при критической толщине для стабильных состояний (ср. верхние кривые 1–5). Кроме того, поверхностный заряд приводит к сильной асимметрии стабильных и метастабильных состояний поляризации “вверх” и “вниз”, причем метастабильные состояния существуют не для всех значений σ_s (см. верхние и нижние кривые на рис. 8). Фактически поверхностный заряд создает дополнительное встроенное электрическое поле в пленке.

В процессе локального реверсирования поляризации изменяются толщина, величина и знак слоя электрического заряда, экранирующего поле в полупроводнике. Как правило, заряд слоя меняет знак при смене направления спонтанной поляризации (например, при образовании домена), что сопровождается пиком

тока смещения, форма и амплитуда которого зависят от размеров и формы образующихся доменов. Для радиусов доменов меньше 100 нм и электродов ток смещения протекает значительно быстрее, чем токи утечки и туннелирования.

Внутренний эффект поля на интерфейсе сегнетоэлектрик-полупроводник приводит к формированию слоя пространственного заряда возле поверхности полупроводника, позволяет эффективно управлять плотностью носителей, и, как следствие, модулирует характеристики электропереноса на интерфейсе. Встроенное электрическое поле создает поляризацию в нанопленках сегнетоэлектриков и является причиной горизонтальной и вертикальной асимметрии петель гистерезиса поляризации.

Аналитическое рассмотрение, проведенное в рамках континуальной теории, закладывает основу для связи мезоскопической теории эффектов памяти тонких полярно-активных пленок и наногетероструктур на их основе с атомарным квантово-механическим описанием их строения.

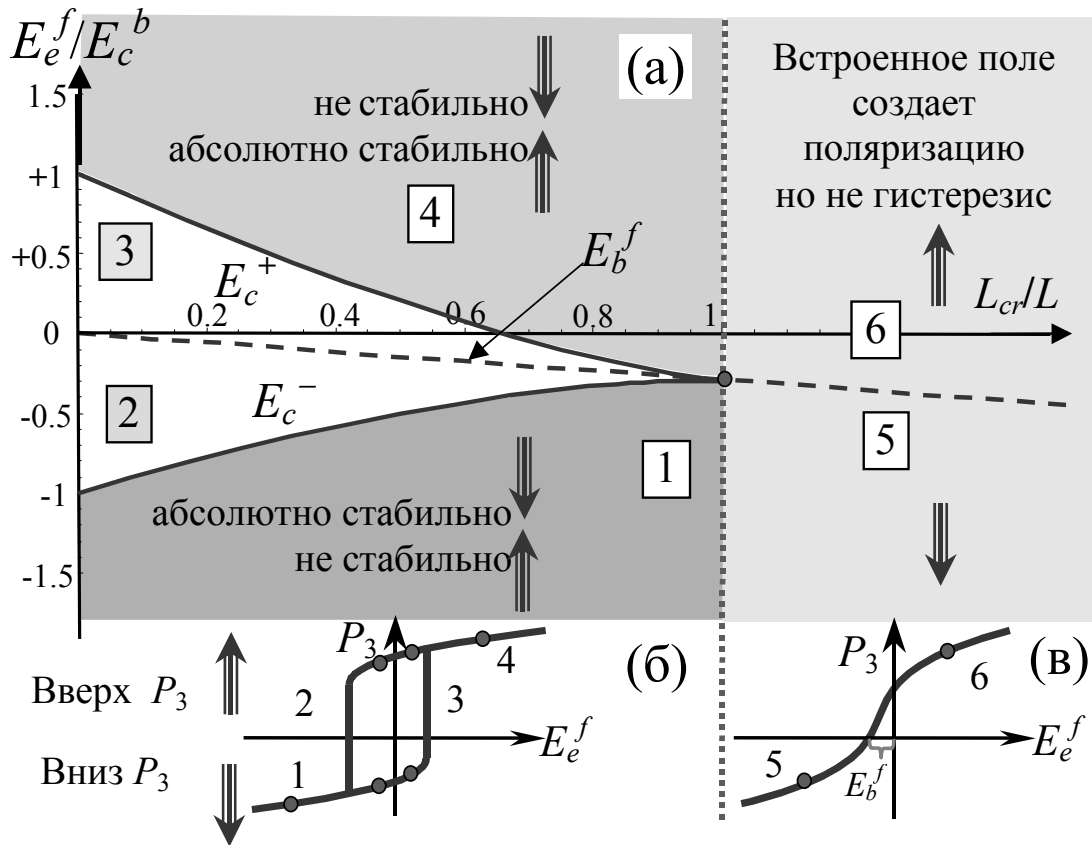


Рис. 6. (а) Диаграмма в координатах “внешнее электрическое поле — обратная толщина сегнетоэлектрической пленки”, $\left\{ \frac{E_e^f}{E_c^b}, \frac{L_{cr}}{L} \right\}$, показывающая стабильность “верхнего” ($\langle P_3 \rangle > 0$) и “нижнего” ($\langle P_3 \rangle < 0$) состояний поляризации. (б-в) Схематическое изображение петель гистерезиса поляризации в сегнетоэлектрической фазе (б) и электретопоподобном состоянии поляризации (в), обусловленном встроенным электрическим полем интерфейса. (адаптировано из [21])

5. Альтернативные источники электрической энергии на основе пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических наночастиц

Использование ориентированных массивов вытянутых наночастиц в качестве нано-генераторов электрического тока, работающих на механическом изгибе или термоэлектрическом принципе, позволяет использовать случайные вибрации или температурные колебания для питания сверхмалых устройств. Для этих применений материал наночастиц несущественен, поскольку флексоэлектрический и слабый третичный пьезоэлектрический эффекты присущи всем веществам, а при переходе к наноразмерам и монослоям должны появиться сильные поверхностный пьезоэлектрический и пьезоэлектрический эффекты, индуцированные потерей центра инверсии из-за доминирующего вклада поверхности.

Верхний электрод пьезоэлектрического наногенератора состоит из пластины, поверхность которой покрыта массивом проводящих нанопроводов (например, кремниевых, покрытых платиной) или нанопроводов (например, покрытых золотом, как показано на **рис. 9а-б,в**).

Нижний электрод, являющийся подложкой, состоит из пластины с массивом проводящих нанопроводов (например, из пьезоэлектрических ZnO или CdS). При механическом или акустическом воздействии на поверхность электрода происходит контакт верхних и нижних нанопроводов, в результате которого они изгибаются, генерируя при этом электрический заряд. Генератор может давать токи от нескольких пикоампер до наноампер (в режиме короткого замыкания) и напряжения от нескольких микровольт до милливольт (в режиме ЭДС) в зависимости от плотности нанопроводов и площади электродов (см. **рис. 9г-д**).

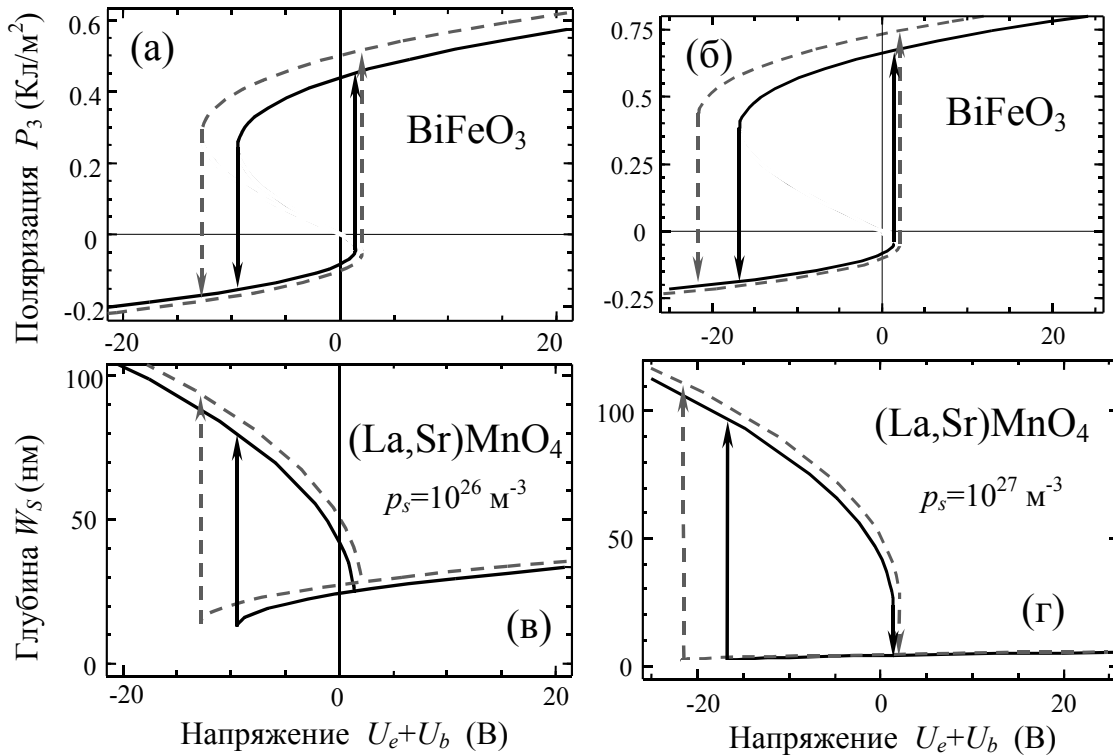


Рис. 7. Эффект памяти в гетероструктуре $\text{BiFeO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$: зависимость средней поляризации BiFeO_3 от электрического напряжения (а, б) и глубина проникновения поля в $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (в, г). Толщина пленки BiFeO_3 составляет 100 нм, коэффициент при градиенте поляризации $g = 10^{-8} \text{ м}^3/\Phi$, экстраполяционные длины $\lambda_i \approx 0$ нм (сплошные кривые) и $\lambda_i = 30$ нм (пунктирные кривые). Поляризация интерфейса $P_b = 0$ и плотность заряда $\sigma_s = 0$. Для $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ концентрация дырок $p_s^0 = 10^{26} \text{ м}^{-3}$ (а, в) и $p_s^0 = 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (б, г) значительно больше концентрации электронов $n_s^0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (как не основных носителей). Зазор отсутствует ($H = 0$). (адаптировано из [21])

Используя пирозлектрический эффект, можно создать генератор переменного тока на основе пирозлектрических нанопроводов, находящихся в контакте с пластинами электродов [22]. Принципиальное устройство и эквивалентная электрическая схема наногенератора электрической энергии, использующего пирозлектрический отклик нанопроводов и нанотрубок, показаны на **рис. 10**.

Избыточный связанный заряд Q_{pr} (обычно называемый “пирозлектрическим” зарядом) появляется на полярных срезах сегнетоэлектрической системы как отклик на изменение температуры δT системы (т.е. отличную от нуля величину $d\delta T/dt$). Отличительной чертой сегнетоэлектрических наноразмерных систем является пространственная неоднородность полярных и диэлектрических свойств, связанная с влиянием поверхности. В таком случае даже в условиях однородного нагрева пирозлектрический заряд будет иметь неоднородное распределением (см. **рис. 10а**).

Пирозлектрический наногенератор не со-

держит подвижных элементов, что является его преимуществом по сравнению с пьезоэлектрическим наногенератором тока, работающем на изгибе нанопроводов. Соответствующий выбор электродов (например, кремния, покрытого Au и Pt, или $(\text{La,Sr})\text{MnO}_7$) и сегнетоэлектрика-полупроводника с заданными электронными свойствами (например, легированный BaTiO_3 , BiFeO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $\text{S}_2\text{P}_2(\text{S,Se})_6$) позволяет создать барьер Шоттки на контакте сегнетоэлектрик-полупроводник-металл. Эффект выпрямления барьера Шоттки позволяет использовать сегнетоэлектрические нанопровода, помещенные между двумя плоскими электродами, как наногенератор постоянного электрического тока.

Ток $J_{pr}^n(t)$ и напряжение $U_{pr}(t)$, созданные нанопроводом как отклик на флуктуацию температуры, показаны на **рис. 11** для различных значений радиуса R нанопровода. Зависимость эффективности пирозлектрического преобразователя энергии от температуры и радиуса нанопровода приведена на **рис. 12**.

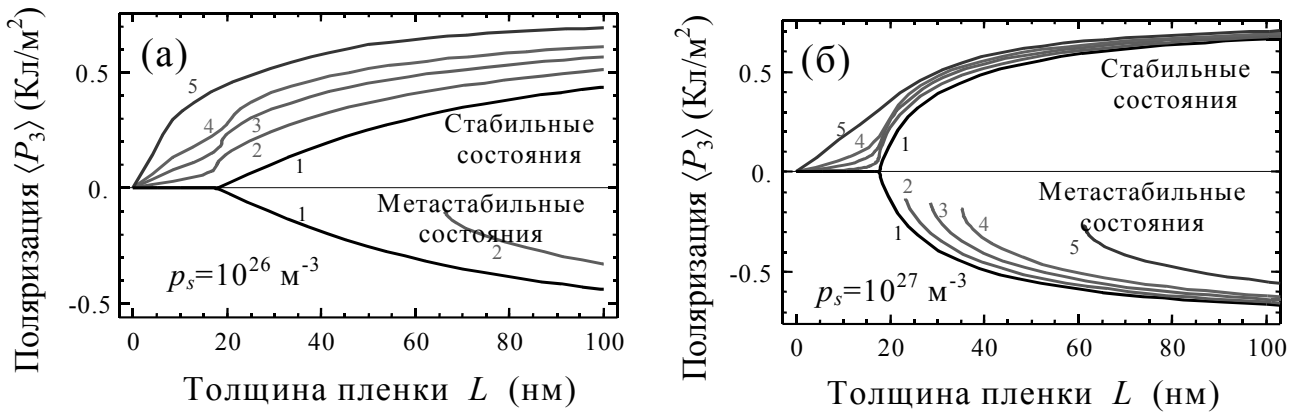


Рис. 8. Эффект памяти в наногетероструктуре $\text{BiFeO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Зависимость распределения средней поляризации BiFeO_3 от толщины пленки для различных величин плотности поверхностного заряда $\sigma_s = 0, -0.1, -0.2, -0.3, -0.6$ Кл/м² на интерфейсе $\text{BiFeO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно). Экстраполяционные длины $\lambda_i = 0$ нм, концентрация носителей в полупроводнике $n_s^0 = p_s^0 = 10^{26} \text{ м}^{-3}$ (а) и $n_s^0 = p_s^0 = 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (б). Верхние кривые — устойчивые состояния поляризации. Нижние кривые — метастабильные состояния, которые соответствуют отрицательным величинам поляризации (если таковые существуют для определенного значения σ_s). (адаптировано из [21])

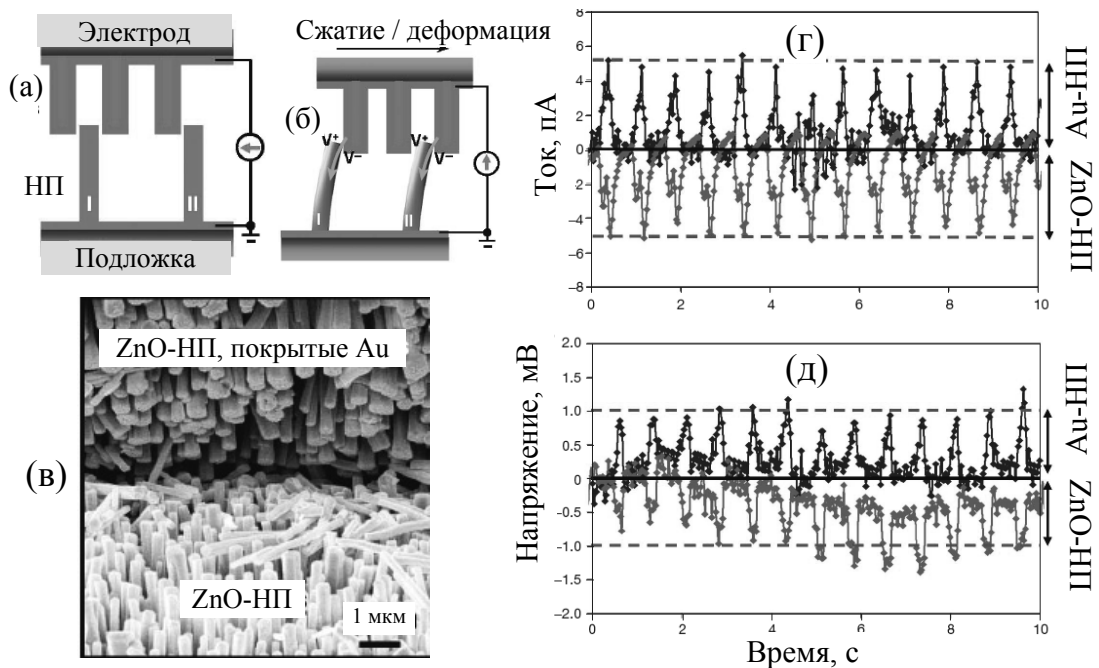


Рис. 9. Принципиальное устройство “двойного” наногенератора тока (а-б). (в) Изображение вертикально-ориентированных ZnO-нанопроводов, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Генерируемый им ток (г) и напряжение (д) зависимости от времени [23].

При комнатной температуре эффективность термоэлектрического преобразования пироэлектрического прибора составляет не более нескольких %, что делает применение сегнетоэлектрических нанопроводов в качестве тепловой машины экономически невыгодным. При низких температурах эффективность пиро-наногенератора растет до 10 % и более

приближается к эффективности цикла Карно $\eta(R,r,T) \rightarrow 1 - T/T_{cr}(R,r)$, и циклическое преобразование тепла в электричество с помощью нанопроводов может быть экономически оправдано.

Поэтому в недалеком будущем наномасштабные электромеханические и электрокалорические эффекты могут найти многочислен-

ные применения в наносенсорах, актюаторах, нано-электромеханических системах, молеку-

лярных электромеханических и термоэлектрических машинах.

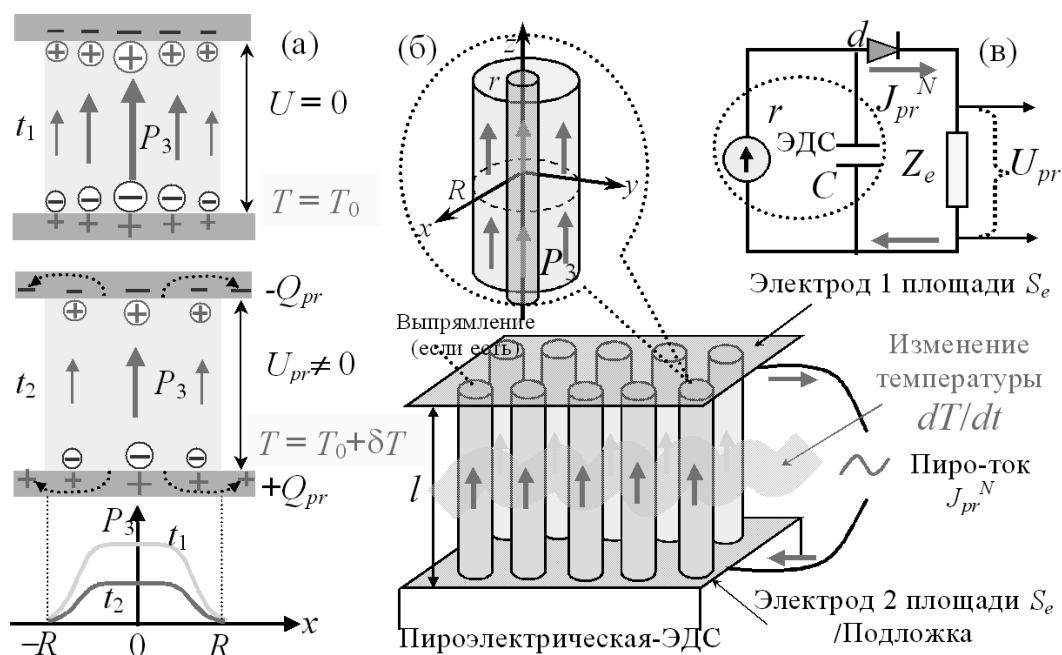


Рис. 10. (а) Пироэлектрический заряд Q_{pr} на электродах вокруг сегнетоэлектрического нанопровода с неоднородной спонтанной поляризацией P_3 , возникающий при изменении его температуры на $\delta T(t)$. На нижнем графике показана радиальная зависимость поляризации провода P_3 от расстояния x до оси провода для моментов времени t_1 и t_2 . (б) Генерация пироэлектрического тока сегнетоэлектрическими наноструктурами: отдельная нанотрубка и массив вертикально-ориентированных нанопроводов. (в) Эквивалентная схема: C — емкость конденсатора, d — диод (если таковой существует из-за барьера Шоттки на интерфейсе сегнетоэлектрик-электрод), Z_e — нагрузка (адаптировано из [22]).

Благодаря размерному эффекту сегнетоэлектрические нанопровода и нанотрубки могут быть использованы как основа для чувствительных пироэлектрических и пьезоэлектрических датчиков, также как и для химически-устойчивых к окружающим условиям и обладающих большим временем наработки на отказ наногенераторов электрической энергии.

Пьезоэлектрические и пироэлектрические наночастицы с большим форматом (нанотрубки и нанопровода) пригодны для создания преобразователей энергии из альтернативных источников, в частности наногенераторов тока и/или напряжения из случайных механических вибраций и флуктуаций температуры.

Перспективы

Для успешного использования уникальных свойств наноразмерных материалов необходимо разработать и внедрить новые альтернативные технологии типа само-сборки по

возможности с применением био-химических нано-ассемблеров и “разумных” молекулярных микро- и нано-машин, которые позволят синтезировать достаточные количества идентичных единиц наноматериала и интегрировать их непосредственно в схемы. В сенсорных системах этот подход мог бы существенно изменить их идеологию в структурной архитектуре и технологии.

Цитируемая литература

1. G. Chai, L. Chow, *Electron emission from the side wall of an individual multiwall carbon nanotube*, Carbon **45**, 281–284 (2007).
2. Trygve Ristorph, J. A. Golovchenko, and Lene Vestergaard Hau / Field Ionization of Cold Atoms near the Wall of a Single Carbon Nanotube, Anne Goodsell, Phys. Rev. Lett. 104, 133002 (Published March 31, 2010)
3. Yadlovker D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker and S. Berger // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71, № 18. — P. 184112–1-6.

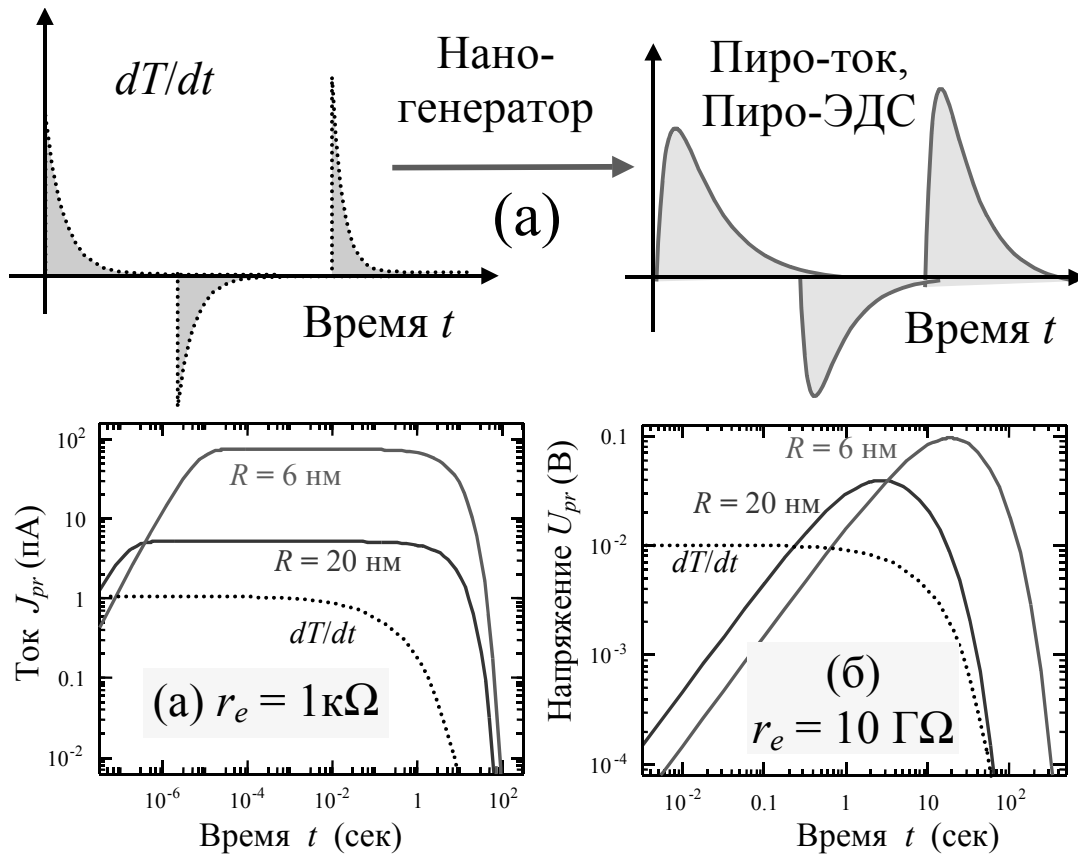


Рис. 11. (а) Зависимость флуктуаций dT/dt от времени t (слева) и соответствующий пироэлектрический отклик наногенератора (справа). Пироэлектрический ток $J_{pr}^n(t)$ (б) и напряжение $U_{pr}(t)$ (в) в зависимости от времени t для радиуса нанопровода $R = 6$ и 20 нм, доле нанопроводов $n = 0.45$. Длина нанопроводов $l = 1$ мкм, площадь электродов $S_e = 0.25$ мм², $\epsilon_e = 1$, амплитуда изменения температуры $\delta T_0 = 1$ К, характерное время релаксации температуры $\tau = 10$ сек. Параметры материала соответствуют $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. (адаптировано из [22])

4. Morozovska A. N. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method / A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk // Phys. Rev. B, — 2006. — Vol. 73, № 21 — P. 214106—1-13.
5. A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, *Ferroelectricity enhancement in ferroelectric nanotubes*. Phase Transitions, **80** (1–2), 71–77 (2007).
6. A.N. Morozovska, G. S. Svechnikov, E. I. Shishkin, V.Ya. Shur / Polar properties and local piezoelectric response of ferroelectric nanotubes // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2008. — Vol. 11, № 4. — P. 370–380.
7. M. D. Glinchuk, A. N. Morozovskaya / Effect of Surface Tension and Depolarization Field on Ferroelectric Nanomaterials Properties // Phys. Stat. Sol. (b). — 2003. — Vol. 238, № 1 — P. 81–91.
8. F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendroff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, and J. F. Scott / Ferroelectric nanotubes // Reviews on advanced materials science. — 2003. — Vol.4, № 2. — P. 114–122.
9. R. Poyato, B. D. Huey and N. P. Padture / Local piezoelectric and ferroelectric responses in nanotube-patterned thin films of BaTiO₃ synthesized hydrothermally at 200 °C // Journal of Materials Research. — 2006. — Vol.21, № 3. — P. 547–551.
10. G. Geneste, E. Bousquest, J. Junquera, and P. Chosez /Finite-size effects in BaTiO₃ nanowires // Appl. Phys. Lett. — 2006. — Vol. **88**, — P. 112906–1-3.
11. R. G. Moore, Jiandi Zhang, V. B. Nascimento, R. Jin, Jiandong Guo, G. T. Wang, Z. Fang, D. Mandrus, E. W. Plummer. A Surface-Tailored, Purely Electronic, Mott Metal-to-Insulator Transition. Science **318**, 615 (2007).
12. V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélemy, and M. Bibes. Giant tunnel electroresistance for non-destructive read-out of ferroelectric states. Nature **460**, 81–84 (2009).
13. P. Maksymovych, S. Jesse, Pu Yu, R. Ramesh, A. P. Baddorf, S. V. Kalinin. Polarization Control of Electron Tunneling into Ferroelectric Surfaces. Science **324**, 1421 — 1425 (2009).

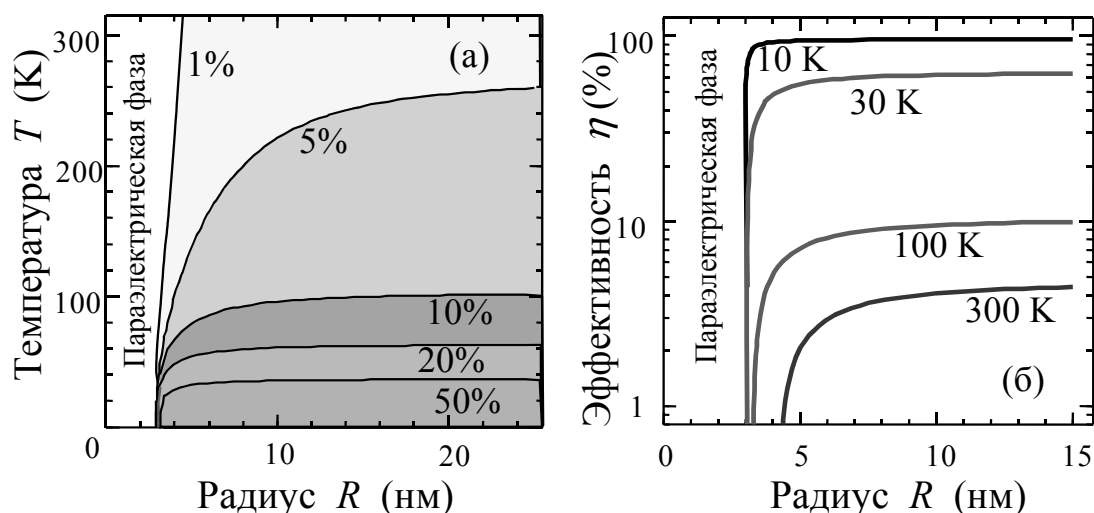


Рис. 12. (а) Контурная карта эффективности η в координатах температура-радиус нанопровода из $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. Контуры соответствуют постоянной эффективности 1, 5, 10, 20 и 50 %. (б) Зависимость эффективности от радиуса при различных температурах $T = 10, 30, 100, 300$ К (цифры возле кривых). Параметры материала соответствуют $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$. (адаптировано из [22])

14. A. Gruverman, D. Wu, H. Lu, Y. Wang, H. W. Jang, C. M. Folkman, M. Ye. Zhuravlev, D. Felker, M. Rzchowski, C.-B. Eom and E. Y. Tsybal, *Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale*. Nano Lett., **9** (10), pp 3539–3543 (2009).
15. T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, *Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO3*. Science **324**, 63 – 66 (2009).
16. A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul & H. Y. Hwang. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. Letters to Nature, p. 378, NATURE | VOL 419 | 26 SEPTEMBER 2002
17. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. Letters to Nature (London) **427**, 423 (2004).
18. Hwang, H. Y. Atomic control of the electronic structure at complex oxide heterointerfaces. Mater. Res. Soc. Bull. **31**, 28–35 (2006).
19. Okamoto, S. & Millis, A. J. Electronic reconstruction at an interface between a Mott insulator and a band insulator. Nature **428**, 630–633 (2004).
20. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, S. V. Svechnikov, V. Y. Shur, A. Y. Borisevich, P. Maksymovych, S. V. Kalinin. *Finite size and intrinsic field effect on the polar-active properties of the ferroelectric-semiconductor heterostructures*. arXiv:1001.0121
21. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, S. V. Svechnikov, A. D. Krutov, V. Y. Shur, A. Y. Borisevich, P. Maksymovych, S. V. Kalinin. *Phys. Rev. B* **81**, 205308 (2010)
22. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, G. S. Svechnikov, and S. V. Kalinin. *Pyroelectric response of ferroelectric nanoparticles: size effect and electric energy harvesting*. arXiv:0908.2311.
23. J. Liu et al., *Toward high output-power nanogenerator*, Appl. Phys. Lett. **92**, 173105 (2008)