

В. В. ПОГОСОВ, Ю. А. КУНИЦЬКИЙ,  
А. В. БАБІЧ, А. В. КОРОТУН, А. П. ШПАК

© НАНОФІЗИКА І НАНОТЕХНОЛОГІЇ

В. В. ПОГОСОВ, Ю. А. КУНИЦЬКИЙ,  
А. В. БАБІЧ, А. В. КОРОТУН, А. П. ШПАК



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ  
УКРАЇНИ**

Запорізький національний технічний університет  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Національний авіаційний університет

**В. В. Погосов, Ю. А. Куницький,  
А. В. Бабіч, А. В. Коротун, А. П. Шпак**

# **НАНОФІЗИКА І НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту  
України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних  
закладів*

Запоріжжя  
ЗНТУ  
2011

УДК 539.21  
ББК 22.37  
Н 25

*Гриф надано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту  
України  
(лист Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України  
№ 1/11-11699 від 21.12.2010 р.)*

Рецензенти:

*В. М. Огенко* – член-кореспондент НАНУ, доктор хімічних наук,  
професор;  
*С. П. Репецький* – доктор фізико-математичних наук, професор

Н 25      **Нанофізика** і нанотехнології: навчальний посібник / В. В. Погосов, Ю. А. Куницький, А. В. Бабіч, А. В. Коротун, А. П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 380 с.  
ISBN 978-617-529-032-3

Дано огляд сучасного стану нанотехнологій та наноелектроніки. Викладаються результати досліджень поверхні; кластерів атомів і кластерів вакансій; кінетичних властивостей низькорозмірних систем і кластерної плазми; процесів розсіювання і локалізації позитронів у металах, рідинах і кластерах. Послідовно описані деформаційна і температурна залежності роботи виходу електронів. Розглянуто оптичні і магнітні властивості наноплівок та нанокompatитів. Описано кулонівські та квантові ефекти в одноелектронних транзисторах на кластерних структурах. Наведено чимало прикладів використання маловимірних структур.

Посібник призначений для студентів вищих навчальних закладів.  
Друкується в авторській редакції.

**УДК 539.21**  
**ББК 22.37**

ISBN 978-617-529-032-3

© Погосов В. В., Куницький Ю. А.,  
Бабіч А. В., Коротун А. В.,  
Шпак А. П., 2011  
© ЗНТУ, 2011

# Зміст

<b>Передмова</b>	<b>6</b>
<b>Вступ. Про нано- фізику і технології</b>	<b>9</b>
<b>1. Класифікація наноструктур</b>	<b>25</b>
1.1. Основні відомості . . . . .	25
1.2. Одновимірні ями . . . . .	29
1.3. Тривимірні ями . . . . .	35
1.4. Густина станів . . . . .	40
Задачі . . . . .	42
Основні запитання і завдання . . . . .	43
<b>2. Відомості про квантові точки і кластери</b>	<b>44</b>
2.1. Утворення острівців – квантових точок . . . . .	44
2.2. Експериментальні методи . . . . .	48
2.3. Кулонівська нестійкість крапель . . . . .	57
2.4. Застосування кластерних пучків . . . . .	61
Задачі . . . . .	64
Основні запитання і завдання . . . . .	65
<b>3. Метод функціонала густини і його застосування</b>	<b>66</b>
3.1. Варіаційна концепція . . . . .	67
3.2. Моделі металу . . . . .	72
3.3. Характеристики поверхні . . . . .	76
3.4. Прямий варіаційний метод . . . . .	77
3.5. Поверхневий натяг нанокрапельок . . . . .	80
3.6. Вакансійні стани позитрона і позитронію . . . . .	85
3.7. Тензоємісійний ефект у металевих зразках . . . . .	92
3.8. Контакт метал–діелектрик . . . . .	104
Задачі . . . . .	109
Основні запитання і завдання . . . . .	111

<b>4. Характеристики кластерів</b>	<b>113</b>
4.1. Методи обчислення властивостей кластерів . . . . .	113
4.2. Функціональний розклад енергії . . . . .	116
4.3. Енергетичний спектр електронів . . . . .	122
4.3.1. Кластер-паралелепіпед . . . . .	123
4.3.2. Сферично симетричні кластери . . . . .	124
4.3.3. Кластери дископодібної форми . . . . .	126
4.4. Електрична ємність кластерів різної форми . . . . .	127
4.5. Еволюція потенціалу іонізації кластера . . . . .	128
4.6. Хімічний потенціал електронів . . . . .	132
Задача . . . . .	137
Основні запитання і завдання . . . . .	137
<b>5. Зарядні ефекти в кластерних системах</b>	<b>138</b>
5.1. Кулонівський вибух заряджених кластерів . . . . .	138
5.2. Самоорганізація кластерної плазми . . . . .	147
5.3. Електрострікція кластерів у наноконструкціях . . . . .	155
5.4. Електрони і позитрони в діелектричних кластерах . . . . .	159
Задачі . . . . .	168
Основні запитання і завдання . . . . .	172
<b>6. Одноелектронний транзистор</b>	<b>174</b>
6.1. Фундаментальні положення . . . . .	174
6.2. Експериментальні приклади . . . . .	179
6.3. Схемотехнічний підхід . . . . .	181
6.4. Теорія одноелектронного резонансного тунелювання . . . . .	184
6.4.1. Попередній аналіз і постановка задачі . . . . .	184
6.4.2. Структура до прикладення різниці потенціалів . . . . .	188
6.4.3. Структура під напругою . . . . .	189
6.4.4. Основні кінетичні співвідношення . . . . .	194
6.4.5. ВАХ структури на металевій квантовій точці . . . . .	199
6.5. Уширення рівнів та нагрів електронів . . . . .	205
6.5.1. Концепція уширення рівнів . . . . .	206
6.5.2. Розсіяння електрона на відкритій циліндричній квантовій точці . . . . .	210
6.5.3. Концепція нагріву електронів . . . . .	212
6.5.4. Тунельний струм . . . . .	217
Основні запитання і завдання . . . . .	224
<b>7. Спектроскопія низькорозмірних систем</b>	<b>225</b>
7.1. Екситони в структурах . . . . .	225
7.2. ІЧ-поглинання квантовими точками . . . . .	238
7.3. Провідність квантових ниток . . . . .	241
7.4. Спектри плівок і ниток . . . . .	245
7.4.1. Розмірна залежність роботи виходу . . . . .	246
7.4.2. Осциляції сили . . . . .	248

---

7.4.3. “Точковий” контакт . . . . .	250
7.5. Оптична прозорість плівок . . . . .	256
7.5.1. Наближення діагонального відгуку . . . . .	257
7.5.2. Діелектрична функція . . . . .	260
7.5.3. Розрахунки фотопровідності та поглинання . . . . .	264
Задачі . . . . .	267
Основні запитання і завдання . . . . .	270
<b>8. Композити і низькорозмірні системи у магнітних полях</b>	<b>271</b>
8.1. Гранульовані магнітні матеріали . . . . .	271
8.1.1. Манганіти металу . . . . .	272
8.1.2. Особливості гранульованих матеріалів . . . . .	276
8.1.3. Матеріали з гігантським магнітоопором . . . . .	294
8.2. Упорядкований феромагнетний наноккомпозит . . . . .	297
8.2.1. Рівняння Ландау-Ліфшиця . . . . .	298
8.2.2. Розрахунок магнітних характеристик . . . . .	301
8.3. Двовимірна система у магнітному полі . . . . .	305
8.4. Квантовий ефект Холла . . . . .	310
Основні запитання і завдання . . . . .	326
<b>9. Вуглецеві наноматеріали</b>	<b>327</b>
9.1. Загальні відомості про вуглець . . . . .	327
9.2. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю . . . . .	329
9.3. Кристалічні алотропи . . . . .	332
9.4. Наноалотропи вуглецю . . . . .	339
Задача . . . . .	354
Основні запитання і завдання . . . . .	355
<b>10. Ілюстрація успіхів наноелектроніки</b>	<b>356</b>
<b>Список літератури</b>	<b>373</b>
<b>Предметний покажчик</b>	<b>379</b>

# Передмова

В останнє десятиліття стрімко зростає кількість досліджень малих атомних систем і кластерів, властивості яких надзвичайно важливі як з фундаментального, так і з прикладного поглядів. Ці об'єкти мають особливі фізичні властивості, що є проміжними між властивостями ізольованих атомів і конденсованого стану. Розуміння і пояснення структурних характеристик кластерів, а також фізики явищ, що виникають в подібних обмежених системах, пов'язано з практичним застосуванням у багатьох галузях науки і техніки, наприклад таких, як фізична електроніка і мікроелектроніка, оптика, магнетизм. Більш того, саме такі дослідження мають наблизити нас до практичної можливості створення матеріалів із заданими властивостями.

Теоретичне вивчення проблем ультрадисперсного стану речовини і процесів в обмежених системах є непростою задачею. Звичайні методи квантової хімії виявляються непридатними для опису кластерів, що містять десятки, сотні, а іноді й тисячі атомів, якщо не вдаватися до істотних наближень і припущень. До малих кластерів незастосовна і макроскопічна термодинаміка, зокрема через неможливість поділу об'ємних і поверхневих властивостей та прояв квантових властивостей. Прогрес у цьому напрямку можливий при розробленні теорії, що враховує ці фактори і має задовільні екстраполяційні властивості.

Дослідження середовищ з дисперсною конденсованою фазою стало одним із актуальних напрямів сучасної нанофізики. Середовища з конденсованою дисперсною фазою – це, зазвичай, газоподібні середовища, що містять мікрокрапельки або малі тверді часточки чи частинки ще меншого розміру – кластери. Одним з найцікавіших об'єктів такого роду є кластерна плазма. Це такі різні об'єкти, як гаряча плазма густої пари металу і холодна пилова плазма астрофізичних об'єктів та ін. Плазмоподібні середовища цікаві тим, що в них тісно пов'язані теплофізичні та електрофізичні властивості. Часточки можуть отримувати значні заряди, що сильніше зв'язує газоподібну і конденсовану фази, і змінює їхню енергетику. Можливе застосування і заряджених кластерів

на зустрічних пучках для термоядерного синтезу.

Метою написання підручника було бажання авторів заповнити одну із прогалин у сучасній фізиці кластерів атомів і вакансій, низькорозмірних систем (плівок і ниток), зробити екскурс у нанотехнології і тим самим підвищити якість підготовки спеціалістів з нового напрямку сучасної електроніки за програмами курсів: “Фізика твердого тіла”, “Фізика наноплівок та кластерів”, “Хімія матеріалів”, “Фізика ультрадисперсних систем”, “Сучасні напрями нанотехнологій”.

У розділі 1 наведено якісні міркування щодо поведінки електронів у просторово-обмежених потенціалах. Надано класифікацію наноструктур. Проаналізовано підходи до розв’язання хвильових рівнянь для частинок у квантових ямах різноманітної форми.

У розділі 2 розглянуто найбільш відомі експериментальні методи дослідження і прикладні аспекти кластерів, кластерних пучків і плівок, та викладено концепцію Релея кулонівської нестійкості заряджених провідних крапельок.

Розділ 3 присвячено методу функціоналу густини і його застосуванню. Викладено варіаційну концепцію Хоенберга–Кона–Шема. Надано визначення і схеми розрахунків основних характеристик поверхні в моделях желе. Розглянуто сучасний стан проблеми розмірної залежності поверхневого натягу крапельок. Проаналізовано стани позитрона і позитронію у вакансії металу, розраховано їхні роботи виходу і тривалість життя. Наведено модель деформованого металу і проаналізовано результати вимірювань і розрахунків контактної різниці потенціалів, роботи виходу електронів і поверхневого стресу. Останній пункт розділу присвячено сучасним методам розрахунків властивостей кластерів.

У розділі 4 розглянуто розмірні залежності потенціалу іонізації металевих кластерів і енергії прилипання електронів. Вивчається поведінка потенціалу іонізації кластера при зміні його форми, розраховано температурну залежність хімічного потенціалу. Енергетичний спектр кластерів розраховано в прямокутній, циліндричній і сферичній симетриях.

Розділ 5 присвячено дослідженню властивостей ізольованих заряджених металевих кластерів та їх поведінки в композитах і плазмі. Побудовано аналітичну теорію розмірною залежної кулонівської нестійкості позитивно і негативно заряджених металевих кластерів, яка відрізняється від схеми Релея. Розраховано критичні заряди кластерів. Наведено кількісні оцінки ефекту аномальної електрострикції малих металевих часточок у діелектричному середовищі. Розглянуто проблему провідності насиченої пари металу (кластерної плазми). Проаналізовано проблему розрахунку ефективних мас, енергії зв’язку електронів і позитронів у рідинах і кластерах інертних газів. Розраховано критичні розміри за-



ряджених кластерів.

У розділі 6 сформульовано принципи роботи одноелектронних приладів, розглянуто особливості режиму кулонівської блокади і квантування спектру електронів у острівцевому електроді. Дається інтерпретація експериментальних вольт-амперних характеристик, оснований на явищах нагрівання електронів і уширення енергетичних рівнів за рахунок тунелювання електронів.

Розділ 7 присвячено спектроскопії низькорозмірних систем: екситонам, наноконтактам, поглиненню електромагнітного випромінювання кластерами і тонкими плівками.

У розділі 8 розглянуто характеристики композитів і низькорозмірних електронних систем у магнітних полях. Викладено теоретичні уявлення квантових ефектів Холла.

У розділі 9 зроблено екскурс у світ нановуглецевих матеріалів.

У розділі 10 наведено приклади електронних приладів на базі нанотрубок і гетероструктур і проаналізовано особливості їх робочих характеристик.

У книзі розглянуто низку задач, у розв'язанні яких використано як добре відомі підходи, так і нові методи теоретичних обчислень.

# Вступ.

## Про нано- фізику і технології

Вивчення характеристик ультрадисперсних і мезоскопічних систем становить значний інтерес як із загальнонаукового погляду, так і з погляду технічного застосування. Прикладів цьому безліч [1–24].

Об'єктами фундаментальних досліджень в галузі наноелектроніки є низькорозмірні структури, тобто мірності 2, 1 і 0: 2D, 1D (квантові плівки, дроти) і 0D (квантові точки). 3D – звичайні тверді тіла значних розмірів (D – dimension).

Мета досліджень – розроблення нових приладів наноелектроніки і методів їх масового виготовлення. В дослідження з нанотехнологій (не тільки для наноелектроніки) розвинуті країни вкладають великі кошти.

Нанотехнологія для **наноелектроніки** – це технологія масового виробництва приладів та інтегрованих схем з мінімальними (в діапазоні від 100 до 1 нм) розмірами елементів приладів.

Першим приладом наноелектроніки, який зберігає свої властивості аж до мінімальних розмірів 6...10 нм, є силіційовий польовий нанотранзистор з структурою МДН. Технологія створення надвеликих інтегрованих схем на базі нанотранзисторів (з мінімальною довжиною затвору 20 нм і в подальшому – 10 нм) для масового виробництва буде готова приблизно до 2015 р. Щільність розміщення логічних вентилів типу КМОН на кристалі для таких схем досягне  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , а розмір кристала – 10...15  $\text{см}^2$  при густині розсіюваної потужності 50...100  $\text{Вт/см}^2$  на робочих частотах перемикання 10...40 ГГц. Масове виробництво таких схем стане можливим завдяки розвитку методів проекційної рентгенівської літографії в області екстремального ультрафіолету ( $\lambda = 13 \text{ нм}$ ) і/або проекційної електронної та йонної літографій.

Вченим належить ідея створення другого приладу – одноеле-

ктронного транзистора. Проте в процесі детального вивчення принципів роботи таких транзисторів з'ясовано, що комп'ютерні схеми на них мають серйозні недоліки, а саме:

- гранична швидкодія логічного вентиля на одноелектронних транзисторах не перевищує 1 ГГц через високий вихідний опір;
- для схем на одноелектронних транзисторах, що працюють при кімнатній температурі, треба створити на деяких підшарках квантові точки діаметром 1 нм з високою однорідністю, а для цього слід розробити технологію їх створення;
- наявність випадкових заряджених домішок у підшарку призводить до зсувів граничних характеристик одноелектронного транзистора і, отже до відмов деяких ділянок схем поблизу зарядженого центра.

Однак, для розмірів 10...1 нм на сьогодні поки що не запропоновано нанотехнології для масового виробництва приладів та інтегрованих схем.

Предметом пильної уваги вчених став й інший діапазон мінімальних розмірів – субнанометровий (1,0...0,1 нм), для якого потрібні технології атомного масштабу. Цей напрям можна (за аналогією з наноелектронікою) назвати **пікоелектронікою**. Елементарним перемикачем в пікоелектроніці стає окремих атом. Саме на окремих атомах можна побудувати елементи майбутніх квантових суперкомп'ютерів. Найбільш привабливою є ідея створення твердотільного квантового суперкомп'ютера з новими можливостями вирішення цілої низки найактуальніших обчислювальних задач, які не можна розв'язати на класичних суперкомп'ютерах. Багато провідних університетів і компаній світу (наприклад, IBM) вже організували експериментальні роботи у цій сфері.

**Нанотехнологія: атомарні конструктори і програмувальна матерія.** Слово “нанотехнологія” чув кожен. Але що реально стоїть за цим поняттям? Кожна наукова лабораторія, яка займається дослідженнями у цій сфері, могла б дати своє власне визначення – настільки широким є фронт цих досліджень. За визначенням, до нанотехнології належать розробки з використанням матеріалів і систем, що відповідають трьом умовам:

- принаймні один із просторових вимірів їх не перевищує 100 нм;
- при їх виготовленні використовують процеси, в основі яких лежить фундаментальний контроль фізичних і хімічних властивостей молекулярних структур;
- їх можна об'єднати в більші структури.

Результатом нанотехнологічних розробок виступають МЕМ системи – мікроелектромеханічні системи. З практичного погляду зору виробництво МЕМ систем поділяють на дві категорії: по спадній лінії складання (top-down) і по висхідній (bottom-up).

Нанотехнології першої категорії припускають спочатку ство-

рення МЕМ систем, здатних до самовідтворення в зменшених масштабах. Щоб запустити весь процес досить створити одну МЕМ систему, що самовідтворюється, запрограмовану на виготовлення двох собі подібних систем у масштабі один до двох, тобто вдвоє менших від неї самої. Нове покоління МЕМ систем створить уже чотири системи в чотири рази менші від першої, і так далі. Отже, через тисячу поколінь на світ має з'явитися вже не мікро-, а наносистема, яка буде менша першої у  $2^{1000}$  разів.

Практичні роботи зі створення МЕМ систем ведуться техаською компанією Зайвекс (Zyvox). Нині ця компанія активно розробляє ассамблери – МЕМ роботи-складальники. Вони являють собою виготовлені літографічним способом мікроскопічні захоплювачі-маніпулятори, які можуть складати дрібні виробничі системи, використовуючи для цього набори деталей, літографічно “вирізані” на силіцієвих ваферах – найтонших зрізах напівпровідників. За прогнозами наноассамблери з'являться через 10–20 років.

До нанотехнологій другої категорії (за висхідною лінією) належить складання наносистем з окремих атомів. Теоретиком цього методу загальноновизнано футуролога Еріка Дрекслера, автора книги “Машини Созидання: грядущая эра нанотехнологии”. У ній він пророкує появу в майбутньому дистанційно керованих нанороботів (чи “наноботів”), здатних маніпулювати окремими атомами й у такий спосіб створювати будь-яку речовину, будь-які матеріали і будь-які предмети за лічені секунди. Щоб такі роботи були ефективними, їх має бути дуже багато: якщо припустити, що нанобот маніпулюватиме мільярдом атомів за секунду, то для створення з окремих атомів 30 г заданої речовини одиночному наноботу знадобиться 19 млн років. А при тих самих темпах роботи нанобот, що самовідтворюється, зможе за 1 хв створити мільярд мільярдів собі подібних. Настільки величезна армія наноботів зможе створити за 1 с 50 кг заданої речовини!

Футурологи-оптимісти зазвичай малюють райдужні картини застосування нанотехніки: хмарочоси, що виникають за кілька годин із пришляхового пилу; одяг, що змінюється на людині залежно від погоди; нанобатисфери, що рухаються кровоносними судинами в пошуках уражених клітин, і под. Футурологи-песимісти похмуро попереджають про те, що з урахуванням воістину неймовірних темпів розмноження наноботи можуть незабаром мутувати і перетворитися із слухняних слуг людини в його невловимих ворогів чи ж просто втратити інтерес до всього, крім самовідтворення, і тоді вся планета незабаром вкриється товстим шаром всепоглинальної сірої маси, під яким буде похована людська цивілізація, вірніше, те, що від неї залишиться після нанопереробки.

Однак і фізики, і хіміки, і біологи скептично ставляться як до райдужних, так і до песимістичних прогнозів розвитку нанотехнології з тієї простої причини, що в межах мезошкали (на про-

міжку від атомів до молекул, тобто цікавого для нанотехнологій) діють закони, які відрізняються як від квантової механіки, так і від класичної.

Один із перших оптимістичних результатів було отримано у 1987 р. в групі К. Ліхарева: можна контролювати проходження одиничного електрона через так званий “кулонівський острівцець” – провідник, слабко з’єднаний з іншим наноланцюгом [5, 17, 19, 20]. На основі цих досліджень створено *одноелектронний транзистор*, недоліком якого є низька швидкодія. Нині цей недолік намагаються подолати сполученням одноелектронних транзисторів у нейромережі.

Як відомо, мозкові клітини також досить повільні, однак дають змогу обробляти найскладнішу інформацію. Штучні нейромережі є впорядкованим сполученням одноелектронних транзисторів, що обмінюються між собою надлишковими електронами. За принципом дії вони нагадують біологічні нейросистеми, але на кілька порядків менші від них за розмірами.

Вивчення законів мезоскали ще тільки починається, і не можна передбачити, як теоретично буде виглядати мезовсесвіт, коли будуть хоча б загально сформульовані його наукові основи. Поки що зрозуміло лише одне: якщо зменшити наші звичайні механізми до нанорозмірів, то вони не будуть працювати. Причина цього проста: при значному зменшенні розмірів тіла різко змінюється співвідношення його поверхні й об’єму. Уявіть, що ви зменшили звичайний автомобіль до таких розмірів, що він складається з кількох тисяч атомів. Його об’єм при цьому наблизатиметься до нуля, домінантою його взаємодії із середовищем стане його поверхня, і тому його поведіння визначатиметься переважно тертям поверхневого шару. Внаслідок цього наноавтомобіль не зможе зрушити з місця, тому що міцно прилипне до наношляху.

Асемблери можуть працювати в парі з дизасемблерами – номашинами, здатними розбирати об’єкт на атоми із записом його структури на молекулярному рівні. Наприклад, для того, щоб створити копію якогось об’єкту, необхідно, аби дизасемблер розібрав його атом за атомом, і передав всю інформацію про типи атомів, їх положення і тому подібне асемблеру, який потім може створити копію об’єкту скільки завгодно раз. Теоретично така копія нічим не буде поступатися оригіналові – вона повторюватиме його аж до окремого атома! Асемблери володітимуть здібністю до реплікації (розмножуватися шляхом створення своєї копії). Коли йдеться про еволюції, то реплікатор – це об’єкт, який здатний сам себе скопіювати, включаючи будь-які зміни, яким він міг піддатися (як ген або комп’ютерний вірус).

Репліцирується асемблер або по команді від макрокомп’ютера або залежно від оточення. Таким чином, створивши один єдиний універсальний асемблер, здатний копіювати себе, ми через де-

кілька годин отримаємо їх цілу армію. Найбільшою проблемою асемблерів є складність їх первинного конструювання. Проте, лабораторії всіх світових держав борються за право бути першими в цьому революційному прориві.

У 2002 р. Foresight Institute – базис всієї світової нанотехнології – обіцяв 250.000\$ тому, хто побудує наноманіпулятор – “руку”, яка зможе оперувати на молекулярному рівні і тому, хто створить 8-ми бітовий суматор, що уміщається в кубіку із стороною в 50 нм.

#### **Деякі значні “нано-події”:**

1931 р. М. Кнолл і Е. Руська створили електронний мікроскоп, який вперше дозволив досліджувати нанооб’єкти.

1952 ⇔ 1991 рр. Відкриття вуглецевої нанотрубки [25].

1959 р. Р. Фейнман вперше опублікував роботу, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації. Основні положення нового напрямку технологій були намічені в його легендарній лекції “Там внизу – море місця” (“There’s Plenty of Room at the Bottom”), виголошеною їм в Каліфорнійському технологічному інституті. Аби стимулювати інтерес до цієї області Фейнман призначив приз в \$1000, тому, хто вперше запише сторінку з книги на шпильковій голівці, що, до речі, здійснилося вже в 1964 р.

1968 р. А. Чо і Дж. Артур, співробітники наукового підрозділу компанії Bell, розробили теоретичні основи нанотехнології при обробці поверхонь.

1974 р. Н. Танігучи ввів в науковий обіг термін “нанотехнологія”, розуміючи під цим будь-які субмікронні технології.

1981 р. Г. Бінніг і Г. Рорер створили скануючий тунельний мікроскоп – прилад, що дозволяє здійснювати дії на атомарному рівні.

1985 р. Відкриття вуглецевих фулеренів [26]. Створена технологія, що дозволяє точно вимірювати предмети діаметром в один нанометр.

1986 р. Створення атомно-силового мікроскопа, що дозволяє, на відміну від тунельного мікроскопа, здійснювати взаємодію з будь-якими матеріалами, а не лише з провідними.

1986 р. Е. Дрекслер опублікував книгу, в якій передбачав, що нанотехнологія незабаром почне активно розвиватися.

1987 ⇔ 1998 рр. Створення одноелектронного транзистора [28 – 30].

1989 р. Д. Ейглер, співробітник компанії IBM, виклав назву своєї фірми атомами ксенону.

1999 р. Дж. Тур і М. Рід, визначили, що окрема молекула здатна поводитися так само, як молекулярні ланцюжки.

2000 р. Б. Клинтон підтримав проект “National Nanotechnology Initiative”, тобто нанотехнологічні дослідження вперше отримали державне фінансування.

2007 р. Створення графену [27] і одноелектронного транзистора на графені [28].

**В ІВМ виміряна сила, необхідна для перенесення окремого атома.** З високою точністю уперше вдалося виміряти силу, яку необхідно прикласти для того, щоб пересунути окремих атом по площині з місця на місце (див. [23]). Цей успіх порівнюється з визначним досягненням 1989 р., коли Дон Ейглер за допомогою атомно-силового мікроскопа виклав з 35 атомів Хе на поверхні Ні слово ІВМ. Тоді було доведено, що практично можливо маніпулювати окремими атомами і створювати з них потрібні структури. Нині з'явилася можливість розраховувати сили, які для цього потрібні, і сили, які забезпечуватимуть стабільність структур.

Сила, потрібна для перенесення атома (або молекули), залежить не лише від властивостей об'єкта, а й від поверхні, на якій виконується дія. Так, для перенесення атома Со по поверхні Pt потрібно 210 пН, а по поверхні Cu – 17 пН ( $1 \text{ пН} = 10^{-12} \text{ Н}$ ). Знати ці сили важливо, щоб проектувати наноструктури: ті їхні частини, які мають триматися міцно, логічно робити з атомів, які складно перенести; ті ж, які мають бути рухливими й "гнучкими", – з атомів, зсунути які порівняно легко. Вимірнення проводили за допомогою того самого інструмента, який здійснював перенесення атомів: атомно-силового мікроскопа. Голка мікроскопа, яка пересуває атоми, була закріплена на мікроскопічному кварцовому камертоні. Коли голка наближалася до атома, частота осциляції камертона дещо змінювалася, що давало змогу виміряти прикладену до атома силу.

Дослідники запропонували використати молекули ДНК, щоб зменшити розміри елементів на мікросхемах. Нині для розміщення провідників і транзисторів на підкладці в мікроелектроніці використовують фотолітографію.

Нинішня технологія використовує світло для перенесення рисунка схеми при виробництві чіпів. На думку дослідників, фотолітографія теоретично дає можливість досягти розміру елемента мікросхеми в 22 нм. Поки що випускають мікросхеми з розміром елемента 45 нм.

Запропонована схема допускає укладання на сіліцієву підкладку окремих молекул ДНК і використання їх як шаблонів для складання електронних компонентів. Розміри елементів ДНК при цьому можуть становити від 4 до 6 нм. За оцінками технологів, на доведення нової технології до робочого стану потрібно буде від 10 до 20 років.

Якщо узагальнити проблеми, що стоять перед нанотехнологією, то вони зводяться до наступного.

**1. Енергетична проблема.** Кожен атом міцно зв'язаний із сусідніми атомами. Для того щоб вийняти конкретний атом із "зв'язки", наноманіпулятору буде потрібна значна енергія та ще дода-

ткова енергія для того, щоб відокремити атом від захватів маніпулятора.

**2. Проблема зворотного зв'язку.** Навіть якщо уявити, що будуть сконструйовані прилади, які дадуть змогу обмінюватися інформацією між нано- і макросистемами (між наноботами і людиною), то постає теоретичне питання про достовірність такої інформації. Йдеться про передачу інформації від системи, на яку можуть діяти закони квантової невизначеності, а отже, й одержувана інформація теоретично може бути або невизначеною, або перевернутою внаслідок дії “ефекту спостереження”, коли подія пов'язана із впливом спостерігача на квантову систему.

**3. Проблема навколишнього середовища.** Мобільна наносистема буде піддаватися впливу броунівського руху – приймати на себе поштовхи молекул, які хаотично переміщуються. Спрямованого руху при цьому не може бути: нанобот постійно збиватиметься з заданого курсу під ударами часточок, порівнянних з ним за розмірами і масою.

Незважаючи на всі перераховані проблеми, наноасамблери вже є, але це не наносистема, а атомний силовий мікроскоп (Atomic Force Microscop): за допомогою голки (tip) цього пристрою фізикам вдається значною мірою маніпулювати молекулами і навіть будувати монокристали з так званих штучних атомів – квантових точок.

Ці точки створюються на основі звичайних неорганічних напівпровідникових матеріалів і є великими молекулами, що складаються з кількох тисяч атомів. Дискретний характер енергетичного спектра носіїв заряду в напівпровідникових квантових точках дав можливість розглядати їх як штучні атоми. На відміну від справжніх атомів, які всі строго однакові, у квантових точках є неминучий розкид за формою і розмірами, отже “періодична система” штучних атомів (аналог таблиці Менделєєва) має розмиті стовпці й рядки.

Образно кажучи, квантова точка – це потенціальна яма, яка обмежує рух електронів за всіма трьома просторовими напрямками. За цих умов електрони набувають властивості стоячої хвилі де Бройля. Їх можна уявити у вигляді хмар електричного заряду незвичайної форми. Незвичайність пояснюється тим, що в електронах зберігається негативний заряд, і вони відштовхуються один від одного настільки далеко, наскільки їм дозволяє їхня енергія. Так само електрони поводяться і в атомах, де вони утримуються на орбітах, які визначають їхнє положення відносно позитивно зарядженого ядра. Саме ці орбіти разом з електронами, що їх заповнюють, детермінують хімічні властивості атома, а отже, і властивості речовини, що складається з множини подібних атомів.

Отже, *квантова точка* – це штучний атом, позбавлений ядра.



Який саме “натуральний” атом є штучним – визначається кількістю надлишкових електронів, укладених у квантовій точці. І найнезвичайнішим є те, що навіть без ядра штучні атоми реагують один на одного точно так, як і натуральні, і вступають у такі самі зв’язки. Простіше кажучи, речовина, створена із штучних атомів, як Оксиген або Меркурій, теоретично не відрізнятиметься за своїми властивостями від природної.

Електрони також можна обмежувати у русі електростатично, використовуючи замість сіліцієвої “сорочки” електричну “огорожу”. Змінюючи напругу, яка подається на цю “огорожу”, можна, в принципі, регулювати кількість електронів, які потрапляють у середину “зони, що охороняється”, і які виходять з неї. Невже тепер досить буде злегка пересунути важілець реостата, щоб перетворити штучний свинець на штучне срібло чи золото і навпаки? Невже мрія середньовічних алхіміків втілюється у життя?

Ймовірно, у майбутньому з’явиться програмувальна матерія, яка змінюватиме свої властивості з волі людини. Ця штучна матерія значно перевершить за своїми властивостями натуральну, оскільки не буде обмежена максимально можливою кількістю електронів у атомі. В ядрах натуральних атомів максимальна кількість протонів досягає 92 (порядкован номер елемента урану  $U_{92}$ ) – більше не дозволяють ядерні сили. Оскільки електрони попарно зв’язані з протонами, максимальна кількість стабільних електронів у атомі також дорівнює 92. Атоми, що містять більшу кількість електронів, піддаються розпаду.

У штучних атомах немає протонів, тому кількість електронів у них може бути як завгодно великою. Уявімо періодичну таблицю Менделєєва, що складається із сотень тисяч елементів! Важко навіть уявити всю ту гаму властивостей, які будуть мати нові речовини. Проте уява – це вотчина фантастів. Вчені, які займаються розробленням програмувальної матерії, воліють скромно оцінювати свої плани. “Скромно” – це означає, що перший “чип” програмувальної матерії буде створено через 10-20 років, і ще 20 років буде затрачено на отримання речовини зі штучних атомів.

Що очікує людину у майбутньому, якщо всі нинішні розробки в галузі нанотехнології втіляться у життя? Фантасти малюють грандіозні картини світу, в якому людина буде повелівати матерією простим змахом техноподоби чарівної палички. Однак якщо підійти до цього питання з філолофсько-історичного погляду, то наносистеми давно вже існують у природі. Елементарна жива клітина є мікромеханізмом, який сформувався природним шляхом за довгі роки еволюції. Чи зможе штучна нанотехнологія перевершити природну – відкрите питання, яке вирішиться у майбутньому. Як стверджують біологи, найбільше, що зможе зробити нанотехнологія, – це створити подобу найпростішої живої клітини.

**Боротьба з корозією.** Найбільше завдання індустрії покриттів – сповільнити корозію: іржавіння металевих труб, руйнування цеглин, гниття деревини. Визнання дістануть покриття, які захищатимуть сталь від корозії. Зараз навіть через найкращі покриття відбувається дифузія кисню до поверхні металу. Корозія розвивається в переважаних зонах, коли покриття починає відшаровуватися. Руйнування починається в мікроскопічних тріщинах або раковинах, які з'являються в процесі спрацювання. Саме тут нанотехнологія може прийти на допомогу. Вчені працюють над покриттями, які сприяють самозаліковуванню металевої поверхні, що піддається корозії. Активне окиснювання дефектних місць примушує наночастинки вивільняти йони, які уповільнюють корозію. Якщо дефект заліковано, то покриття припиняє вивільнення йонів до наступної “атаки”. Однак тут є пастка. Оскільки корозію “розпізнають” природно провідні полімери, вуглецеві ланцюги, по яких можуть рухатися заряди (як у мікрочіпах по провідниках), реально сприяють корозії, якщо умови не контролювати. Конструювання “розумних” покриттів, які б зберігали свої властивості в непередбачуваних умовах – непросте завдання. Дослідники сподіваються визначити замість хромування інші універсальні методи захисту покриттів від корозії. Хромати надають металевим покриттям відмінну стійкість проти корозії, однак при розкладанні вони виділяють токсичні речовини.

**Боротьба з вогнем.** Наноматеріали можуть також допомогти позбутися “шкідливого кузена” іржі – вогню. Покриття, які перешкоджають поширенню полум'я, уже з 1970 р. широко використовують, незважаючи на істотний недолік – понад 90 % смертельних випадків на пожежах пов'язані не безпосередньо з вогнем, а з виділенням отруйних газів. Причому більшість із них виділяється із самих покриттів, що стримують полум'я, отже пошук альтернатив цим сполукам, що містять токсичні епоксидні смоли чи акрилати, допоміг би зберегти життя людей. Вчені працюють над створенням нових покриттів з наночастинками оксидів алюмінію і сіліцію, які уповільнюють займання. Малий розмір часточок дає змогу вводити їх у водні суспензії, уникаючи токсичних органічних компаундів. Залишається проблема щодо високої температури (100° С), необхідної для їхнього нанесення, тобто покривати ними поки можна лише сталь і алюміній, але не можна обробляти стіни усередині приміщень, де це особливо потрібно.

Інший підхід – надати поверхні здатність самій приборкувати вогонь. Випробовуваний компаунд, який при кімнатній температурі має властивості й зовнішній вигляд звичайного лаку, у полум'ї миттєво вибухає в шар вуглецевої піни, яка є так званим керамізованим еластоміром. Щоб перевірити його властивості дослідники покривали ним дерев'яні сходи й обпалювали при 900° С протягом півгодини. Після такої обробки східці сходів залиши-

лися досить міцними, витримуючи 100 кг навантаження.

**Боротьба з бактеріями.** Дослідники піддають ці стійкі покриття навіть складнішим випробуванням. Фахівці з молекулярної біології працювали над захисним покриттям проти біологічної і хімічної зброї. Розроблено біореактивний пластик, наповнений антитілами й ензимами, що знезаражують поверхні, як тільки на них потрапляють патогени чи отрути. Ензими розкладають різні отрути на нешкідливі малі молекули. Для кожного патогенного об'єкта (наприклад, сибірської виразки чи віспи) відповідні антитіла лежать “у засідці”, щоб захопити їх за допомогою найближчих ензимів. Проблема тільки в тому, що білки функціонують лише у вологому сольовому середовищі всередині організму. Проте після багатьох спроб біологи встановили, що в матеріалі, який затримує воду (наприклад, поліуретан), після 20 тижнів 60 % ензимів залишаються активними. Можна створити самоочисну камеру, усередині якої людина може перебувати в повній безпеці, чи наносити білки на зовнішню поверхню захисної оболонки. Можна також створити укриття з “тривожною” системою, яка попереджає про початок невидимої атаки.

Антимікробні покриття можуть також незабаром знайти застосування в операційних чи для медичних приладів, наприклад, катетерів які тривалий час мають залишатися в тілі людини. Головна перешкода – у високій вартості антибактеріальних нанопокриттів. Однак як тільки вони подешевшають і доведуть свою ефективність, то стануть таким же звичайним явищем, як “щонебудь пофарбувати”.

**Віруси – роботи.** Дотепер не з'ясовано, чи віруси є істотами з гранично примітивною організацією, чи є дуже складно організованими молекулами. Як біологічні віруси, так і їхні комп'ютерні аналоги активно розвиваються у бік збільшення руйнівної здатності. Але при відповідному підході біологічні віруси можуть виявитися корисними в електроніці. Здатність вірусів до створення собі подібних була перенаправлена на синтез напівпровідникових і магнітних нанодротиків. Слід зазначити, що в синтезі 1D матеріалів сучасна нанотехнологія мала певні успіхи. Чого вартий один вишуканий метод конденсації пари у рідину по сліду нанопорції каталізатора, що пролітає, з наступним затвердінням рідини (у польоті) у кристалічну нитку!

Відомо, що пептиди не тільки здатні кодувати інформацію в подвійних спіралях ДНК, але й мають селективну спорідненість до матеріалів, які важко собі уявити складовою частиною живих систем – напівпровідників ZnS, CdS чи магнітних сплавів FePt і CoPt. Використовуючи цей факт, біотехнологи впровадили відповідні пептиди в генетичні набори вірусу (бактеріофага M13). Бактеріофаг M13 був обраний тому, що за певних умов він, замість відтворення окремих екземплярів собі подібних, по-

чинає продукувати утворення невизначеної довжини. Поставлені у відповідні умови генетично модифіковані віруси, розмножуючись, стали будувати вірусні оболонки із того, що їм здалося придатним – з наночастинок напівпровідникових або магнітних матеріалів. Наступний відпал при порівняно низьких температурах (400...500° C) перетворював їх мінералізовані остови у відповідні нанодротики. Дослідження методом електронної дифракції і скануючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю показали високий ступінь кристалічності отриманих напівпровідникових дротів. Нанодротики з магнітних матеріалів виявилися стійкими до окислювання і мали високу коерцитивну силу, що, власне, і потрібно від матеріалів для магнітного запису.

**Розумні нанопокриття.** Одяг з комп'ютерами, вплетеними у тканину... Мікророботи, що здійснюють ремонт з інструментами розміром з вірус... Нанотехнологія – прикладна наука про надзвичайне мале – створила свою сферу суперреклами (megahype). Для компаній, які досліджують наноматеріали, вигода (прибутковість) є пріоритетом, і не в уявному майбутньому, а негайно. Багато хто вважає, що технологія тим краща, чим тонша “шкіра”, з якою вона працює. На конференції (Fourth Annual Smart Coatings Conference, 2005, Берлін) вчені з усього світу обмінювалися новинами про спроби ввести нанотехнології у покриття поверхонь з новими властивостями. Наприклад, уже є у продажу лаки з наповнювачем із наночастинок, які поєднують стійкість до подряпання, характерну для неорганічних кристалів, із гнучкістю органічних пластиків.

Кластерний стан матерії (рис. В.1 і В.2) в останні роки відкрив шлях до отримання принципово нових матеріалів, наприклад сплавів металу і кераміки, із зовсім незвичайними механічними властивостями і високою корозійною стійкістю. Особливості металевих часточок проявляються через розмірну і температурну залежності поверхневого натягу, і якщо великі кластери не змочують підкладку, то мікроскопічні можуть її змочувати. Завдяки тому, що дрібні часточки можуть мати зовсім іншу електронну структуру, ніж масивні зразки тієї самої речовини, отримання каталізаторів у високодисперсному вигляді виявляється доцільним не тільки з погляду збільшення питомої поверхні, але й з точки зору підвищення (іноді до аномально високих значень) каталітичної активності самого матеріалу.

Різні фізичні явища в системах скінченних розмірів з поверхнею значної кривизни відбуваються інакше, ніж у масивних зразках. Поверхневі властивості рідиннометалевих або твердих кластерів в острівцевих плівках, плазмі з конденсованою дисперсною фазою та інших ультрадисперсних середовищах визначають найважливіші особливості фізичних процесів (випаровування і конденсації, нуклеації, кристалізації, термоавтоелектронної

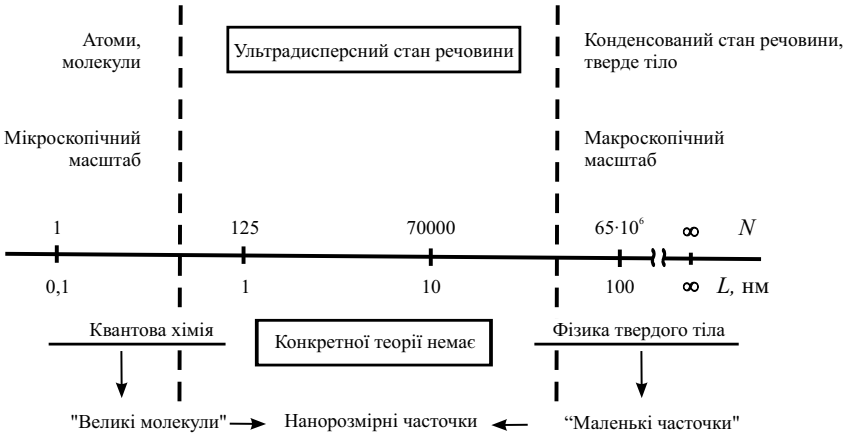


Рис. В.1. Діаграма, яка пояснює “положення” ультрадисперсних систем між атомами або молекулами і конденсованим середовищем або твердим тілом

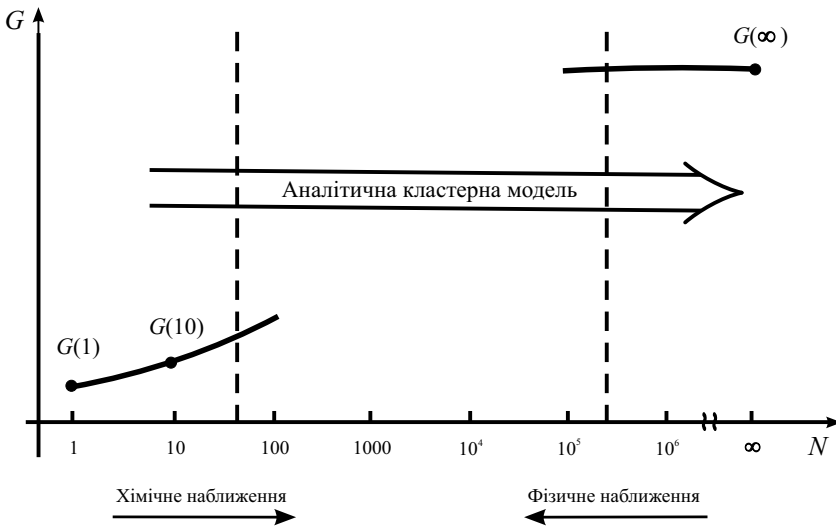


Рис. В.2. Аналітична кластерна модель як місток між методами квантової хімії та фізики твердого тіла.  $G$  – будь-яка фізична величина

емісії, взаємодії зі світловими й електронними пучками, термо-ядерним синтезом тощо).

Специфіка ультрадисперсних середовищ особливо позначає-

ться на їхніх кінетичних характеристиках. В нанометрових структурах прикладом є тунельний струм або між електродами, розділеними надтонкою діелектричною чи напівпровідниковою плівкою, що містить металеві кластери, або в системі квантових точок (0D системи), або в квантових дротиках (1D системах) і квантових плівках (2D системах) (рис. В.3). Створення одноелектронних транзисторів на кластерних і молекулярних структурах відкрило шлях до розвитку квантової схемотехніки і до створення, в перспективі, квантових обчислювальних машин.

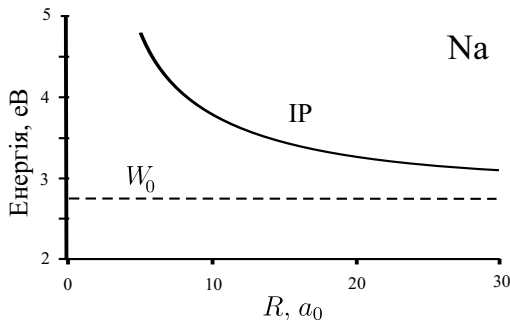


Рис. В.3. Усереднена залежність потенціалу йонізації  $IP$  від радіуса кластера  $R$ ,  $a_0$  – борівський радіус;  $W_0$  – робота виходу електрона з напівкінченного металу ( $R \rightarrow \infty$ ). Це окремий випадок рис. В.2, де  $G(N) \equiv IP(R)$

При низьких температурах і різниці потенціалів наявність малих часточок різних розмірів в композиті визначає детальний вигляд вольт-амперної характеристики і залежність електропровідності від частоти зовнішнього поля. В деяких технологічних процесах малі часточки відіграють роль електродів, і густина струму залежить від характерних розмірів часточок. Температурна залежність роботи виходу може змінювати емісійні струми на порядки.

Нині низка проблем, для вирішення яких необхідні: знання термодинамічних та електрофізичних властивостей малих часточок, характеру поглинання ними електромагнітного випромінювання, вивчення утворення і руйнування аерозолів під дією сильного опромінення; вплив домішкових часточок на порогові процеси в газах; роль кластерів вакансій у твердих тілах на процеси нагрівання електронів та їх вплив на механізми руйнування речовин.

У слабкоіонізованій густій плазмі концентрація електронів незначна, тому неідеальність зумовлена насамперед взаємодією зарядів з нейтральними часточками і взаємодіями між нейтралами. Завдяки цим взаємодіям у плазмі з'являється конденсована дисперсна фаза у вигляді рідких кластерів. Поява нової фази значною

мірою може змінити властивості плазми. Так, експериментально виявлено аномально високу електропровідність густої пари цезієвої плазми, яка перевищує провідність ідеальної плазми. Пояснюється це наявністю кластерів у плазмі. Істотна різниця в потенціалах йонізації атома і кластерів призводить до зсуву хімічної рівноваги в плазмі в бік великих значень густини електронів, чим і зумовлена висока провідність плазми. Характерний для неідеальної плазми високий рівень електропровідності робить її перспективним робочим тілом магнітогідродинамічних генераторів.

В останні роки поширились дослідження властивостей як газових газів, так і конденсованих речовин методами позитронної діагностики. Аналіз часових спектрів анігіляції позитрона дає інформацію про властивості речовини і характер взаємодії з позитроном. У розріджених газах і рідинах це дає змогу більш детально оцінити процеси розсіювання повільного позитрона на атомах цієї речовини та досліджувати структуру рідкого стану. Час життя позитрона залежить від концентрації електронів, що оточують його. Тому швидкості анігіляції позитрона у матриці бездефектного кристала, у відокремленій вакансії чи кластерах вакансій, у поверхневих станах помітно відрізняються одна від одної. Це дає можливість з високою точністю розрізняти дефекти, визначати їхню концентрацію та енергію утворення.

Для того щоб розрахувати електронні властивості кластерів з кількістю атомів  $N < 10^3$ , з успіхом використовують різні спрощені варіанти методу Хартрі–Фока. Фактично кластер розглядають як складний багатоатомний іон. Очевидно, що для великих кластерів такий підхід стає надзвичайно громіздким, а одержувані результати найчастіше малопримдатні для аналізу і наступного використання. Однак металеві часточки великих розмірів уже можна розглядати як крапельку фермі-рідини у зовнішньому електричному полі нерухомих іонів. Умова низьких температур дає змогу подати йонну підсистему металевого кластера східчастим розподілом. У найпростішому випадку йонна підсистема модулюється позитивним компенсуючим фоном (желе). У цьому разі розподіл іонів не залежить від просторового розподілу електронів і жорстко заданий. З наближенням низьких температур електронну підсистему часточки можна також розглядати як неоднорідну вроджену електронну рідину на фоні східчастого желе. Єдиним параметром задачі виявляється середня відстань між електронами  $r_s$ .

Вивчення властивостей вродженої електронної рідини металів є фундаментальною проблемою, від коректного вирішення якої залежать фактично всі обчислювані властивості металів у цілому. Реальній густині електронів у металі відповідає параметр взаємодії  $r_s \approx 2 \dots 6 a_0$ . З огляду на сильну взаємодію у такій системі слід врахувати обмінно–кореляційні ефекти. Зробити це дав змо-

гу метод функціонала густини. Вальтер Кон (Walter Kohn) у 1998 р. одержав Нобелівську премію за створення методу функціонала густини і внесок у розвиток квантової хімії<sup>1</sup>.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Що є об'єктом і метою досліджень у галузі наноелектроніки?
2. Чим відрізняється виробництво мікроелектромеханічних систем з практичного погляду на категорії?
3. У чому полягає принцип вимірень за допомогою тунельного мікроскопа? Які є види тунельних мікроскопів?
4. Наведіть приклади успіхів у нанотехнологіях.
5. Зробіть огляд енергетичних властивостей у напрямку атом – кластер – конденсоване середовище. Де діють методи фізики твердого тіла і рідини, квантової хімії (метод Хартрі–Фока)?

---

<sup>1</sup>На сайті <http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst.htm> можна знайти інформацію про сучасні технології



### Атомні одиниці Хартрі ( $e = m_e = \hbar = 1$ )

1 атомна одиниця (а.о.) заряду = заряду протона  $e$  (заряд електрона =  $-e$ );

1 а.о. маси = масі електрона  $m_e$ ;

стала Дірака (перекреслена стала Планка):  $\hbar = 1$ ;

1 а.о. довжини = борівський радіус  $a_0 \equiv \hbar^2/(m_e e^2) = 0,529 \cdot 10^{-8}$  см;

1 а.о. енергії =  $m_e e^4/\hbar^2 = 4,36 \cdot 10^{-11}$  ерг = 27,21 еВ = 2 Ry (рідберга); 1 еВ =  $1,6 \cdot 10^{-12}$  ерг = 11605 К;

1 а.о. часу =  $\hbar^3/(m_e e^4) = 2,419 \cdot 10^{-17}$  с;

1 а.о. тиску =  $2,933 \cdot 10^8$  бар; 1 бар =  $10^5$  Па;

1 а.о. поверхневого натягу =  $1,558 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>2</sup>;

1 а.о. швидкості =  $e^2/\hbar = 2,188 \cdot 10^8$  см/с;

1 а.о. концентрації =  $\hbar^6/(m_e^3 e^6) = 6,76 \cdot 10^{24}$  см<sup>-3</sup>;

1 а.о. напруженості електричного поля =  $m_e^2 e^5/\hbar^4 = 5,142 \cdot 10^9$  В/см;

1 а.о. одиниця провідності =  $4,587 \cdot 10^4$  (Ом·см)<sup>-1</sup>.

### Список позначень

АСМ – атомний силовий мікроскоп

ВАХ – вольт-амперна характеристика

КЕХ – квантовий ефект Хола; ЦКЕХ – цілочисельний КЕХ;

ДКЕХ – дробовий КЕХ

КБ і КФ – композитні бозони і композитні ферміони

КДФ – конденсована дисперсна фаза

КМОН – кремній метал-оксид-напівпровідник

КФ – композитні ферміони

МДН – етал-діелектрик-напівпровідник

МЕМ – мікроелектромеханічна

МО – магнітоопір; ГМО – гігантський МО

МФГ – метод функціоналу густини

НСЖ – нестабільне желе

НТ – нанотрубки

ОЕТ – одноелектронний транзистор

СЖ – стабільне желе

СТМ – скануючий тунельний мікроскоп

$e^-$ ,  $e^+$  і Ps – електрон, позитрон і атом позитронію

## Розділ 1.

# Класифікація наноструктур і квантові стани у потенціальних ямах

Нині накопичено значний досвід у розробленні приладів, дія яких ґрунтується на квантово-механічних принципах. Укладаючи атоми в декілька шарів, створюють штучні кристали. Такі структури мають нанометрові розміри. Електрони в цих структурах поведуться як квантові об'єкти. Вивчення цих структур не лише відкриває нові сторінки електронної інженерії, а й супроводжується відкриттями фундаментального характеру.

### 1.1. Основні відомості

У класичній фізиці траєкторії руху електронів, як і всіх інших частинок, можна розрахувати за допомогою рівнянь Ньютона. Електрони мають масу спокою  $m_e$  і елементарний негативний заряд  $(-e)$ . У просторі, де діє електромагнітне поле, вони рухаються прискорено, а поза дією поля рух рівномірний і прямолінійний. У будь-якому разі, задаючи початкову координату та імпульс, можна обчислити траєкторію. Так, за допомогою класичних рівнянь руху розраховують електронні траєкторії, наприклад, у кінескопі або магнетроні.

У квантовій механіці накладають обмеження на точність, з якою можна задати початкові координати та компоненти імпульсу

частинки. Якщо, наприклад, координата  $x$  частинки відома з точністю  $\Delta x$ , то компоненту імпульсу частинки  $p_x$  можна визначити не точніше, ніж

$$\Delta p \geq \hbar/\Delta x. \quad (1.1)$$

Тут для зручності позначили  $p_x \equiv p$ . Умова (1.1) є співвідношенням невизначеності Гейзенберга, з якого випливає, що якщо координату електрона  $x$  задати точно, то невизначеність імпульсу  $\Delta p$  буде значною.

Якщо в деякий момент часу квантова частинка перебувала в обмеженій області простору, то надалі неможливо достовірно передбачити її місцеположення. Можна говорити про розподіл частинки в просторі і про ймовірність цього розподілу. Величину, що описує цей розподіл, називають  $\psi$ -функцією або хвильовою функцією. Вона дає статистичний опис ймовірності окремого електрона. Інтенсивність цієї функції  $|\psi|^2$  визначає ймовірність знайти частинку в тій чи іншій області, тобто, ймовірність знайти частинку в інтервалі  $\Delta x$  дорівнює  $|\psi|^2 \Delta x$ . Якщо електрон рухається в обмеженій області, то його енергія має дискретні значення, тобто спектр енергій є квантованим.

Визначимо дозволені рівні енергії електрона, що перебуває в потенціальній ямі. Якісний підхід ґрунтується на використанні постулатів Бора. При цьому в потенціальній ямі дозволені лише ті траєкторії, для яких імпульс частинки  $p_n$  і ширина ями  $L$  пов'язані співвідношенням

$$p_n L = \pi \hbar n, \quad (1.2)$$

де  $n$  – номер квантового стану. Визначивши звідси дозволені значення імпульсу, знайдемо рівні енергії в потенціальній ямі:

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m_e} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} n^2. \quad (1.3)$$

Характерно, що мінімальна енергія частинки, що знаходиться в ямі, не може дорівнювати нулю. Завжди є так звана енергія нульових коливань. Енергія першого рівня згідно з виразом (1.3) дорівнює

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2}, \quad (1.4)$$

що для квантової ями завширшки 5 нм дає  $E_1 = 0,02$  еВ. Оскільки в кристалі, наприклад, напівпровідника ефективна маса  $m^*$  приблизно вдесятеро менша за масу вільного електрона, то для реальної квантової ями  $E_1 = 0,2$  еВ.

**Класифікація наноструктур.** Гетероструктура – напівпровідникова структура, що утворюється в результаті контакту двох

напівпровідників різних за хімічним складом та фізичними властивостями. Основний елемент гетероструктури – гетероперехід, що являє собою контакт двох хімічно різних матеріалів, при якому кристалічна ґратка одного матеріалу без порушення періодичності іншого переходить у кристалічну ґратку іншого матеріалу. На гетеропереході відбувається стрибкоподібна зміна властивостей матеріалу: ефективної маси, ширини забороненої зони, положення країв валентної зони та зони провідності, пружних та фононних характеристик тощо. Майже з кожною з перелічених властивостей пов'язані конкретні застосування гетероструктур. При переході до нанорозмірної шкали стрибки зон на гетеропереходах можна використовувати для обмеження руху носіїв заряду й у цьому випадку визначальну роль будуть відігравати розмірні квантові ефекти, тобто матиме місце розмірне квантування. Розглянемо систематику квантово-розмірних гетероструктур:

- квантові ями (quantum wells, QWs);
- квантові дроти (quantum wires та quantum well wires, QWWs);
- квантові точки (quantum dots, QDs);
- надґратки (superlattices, SLs);
- двох та трьохбар'єрні резонансно-тунельні структури (double- and triple-barrier resonance-tunneling structures);
- поодинокі квантова яма (single quantum well, SQW);
- подвійна квантова яма (double quantum well);
- антиточки (antidots);
- дельта-леговані структури ( $\delta$ -doped structures);
- квантові мікрорезонатори (quantum microcavities);
- фотонні кристали (photonic crystals);
- гетероструктури (heterostructures);
- порожнисті напівпровідникові матеріали;
- фулерени, нанокластери, нанотрубки, наноконтакти . . .

Розрізняють такі квантові стани в наноструктурах: розмірно-квантовані стани вільних носіїв та екситонів; підзони та мінізони; розмірно-квантовані оптичні фонони, інтерфейсні фонони, акустичні фонони з “ламанним” спектром (folded acoustic phonons); двовірний магнітний полярон; композитні ферміони та краєві стани в квантовому ефекті Холла . . .

Реалізувати просторове обмеження руху електрона у напівпровіднику можна, виходячи з того факту, що енергетичний спектр напівпровідників складається з дозволених і заборонених енергетичних зон. Ці зони сформовані з дискретних рівнів атомів, що утворюють кристал. Найвищу енергетичну зону називають *зоною провідності*. Нижче від зони провідності розміщена *валентна зона*, а між ними лежить *заборонена зона* енергій. Ширина забороненої зони  $E_g$  для напівпровідників може змінюватись у межах від близьких до нуля значень ( $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ) до 5 еВ (алмаз).

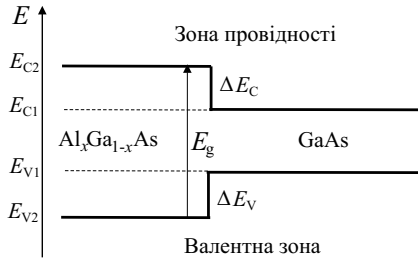


Рис. 1.1. Енергетичні зони на гетероструктурі.  $E_C$  та  $E_V$  – межі зони провідності і валентної зони,  $E_g$  – ширина забороненої зони. Електрон з енергією, меншою ніж  $E_{C2}$ , може перебувати лише праворуч від межі

Якщо привести в контакт два напівпровідники з різними забороненими зонами, то отримуємо гетероструктуру (рис. 1.1). Для електронів, що рухаються у вузькозонному напівпровіднику і мають меншу енергію, межа відіграватиме роль потенціального бар'єра. Саме на тонких плівках бісмуту і напівпровідника InSb вперше спостерігалися ефекти розмірного квантування. Два гетеропереходи обмежують рух електрона з двох боків і утворюють потенціальну яму.

Розглянемо докладніше межу поділу в напівпровідниковій гетероструктурі, коли шар одного напівпровідникового матеріалу вирощується безпосередньо на шарі іншого напівпровідникового матеріалу. При цьому енергетичні рівні  $E_C$  та  $E_V$  змінюються (плавно або стрибком) на межах поділу цих матеріалів. Жодна теорія не може передбачити просторову залежність рівнів  $E_C$  та  $E_V$  для кожного конкретного випадку.

Розглянемо гетероперехід між  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  та GaAs. Ці напівпровідники мають однакові сталі кристалічної ґратки (тобто однакові відстані між атомами), але різні енергетичні щілини. Якщо

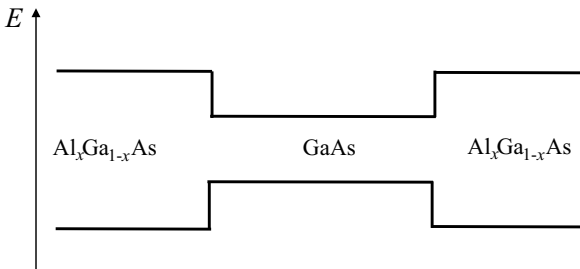


Рис. 1.2. Утворення квантової ями у структурі  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

шар  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  вирощено на шарі  $\text{GaAs}$ , то на зонній діаграмі цього гетеропереходу утворюються “сходинки”  $\Delta E_C$  і  $\Delta E_V$ , зображені на рис. 1.1. Найпростіший підхід до визначення  $\Delta E_C$  і  $\Delta E_V$  ґрунтується на використанні електронної спорідненості матеріалів (правило Андерсона):  $\Delta E_V = 0,04$  еВ.

Якщо два шари  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  вирощено на протилежних базових поверхнях шару  $\text{GaAs}$ , то на зонній діаграмі цієї гетероструктури утворюється вищезгадана квантова яма (рис. 1.2). Квантова яма у зоні провідності діє як захоплювач електронів, а квантова яма у валентній зоні діє як захоплювач дірок. Якщо квантові ями стають досить вузькими (завширшки не більш 10 нм), то відбувається квантування (тобто дискретизація) відповідних енергетичних рівнів захоплення носіїв заряду.

Розглянемо одновимірні задачі (рух уздовж осі  $x$ ) й оберемо найпростіші залежності потенціальної енергії від відстані.

## 1.2. Одновимірні ями

Для прямокутної потенціальної ями (рис. 1.3, а) це стандартна квантово-механічна задача.

Рух частинки маси спокою  $M$  описується рівнянням Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.5)$$

Для дискретного спектра енергія має бути меншою від потенціальної енергії на нескінченності, тобто має виконуватися співвідношення  $E < V_0$ . Тоді стаціонарне рівняння Шредингера для області II має вигляд

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad (1.6)$$

де  $\psi'' \equiv \nabla^2\psi = d^2\psi(x)/dx^2$ , а

$$k = \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}. \quad (1.7)$$

Загальний розв'язок рівняння (1.6) має вигляд

$$\psi_2 = A_2 \sin(kx + \delta), \quad (1.8)$$

де  $A_2$  і  $\delta$  – довільні сталі.

В областях I і III рівняння Шредингера можна подати у формі

$$\psi'' - \kappa^2\psi = 0, \quad (1.9)$$

де

$$\kappa = \frac{\sqrt{2M(V_0 - E)}}{\hbar} = \frac{|p|}{\hbar}. \quad (1.10)$$

Розв'язок рівняння (1.9) (потенціальної бар'єр)

$$\psi_{1,3} = A_{1,3}e^{\kappa x} + B_{1,3}e^{-\kappa x}, \quad (1.11)$$

( $A_{1,3}$  і  $B_{1,3}$  – довільні сталі) містить дві частини: експоненційно спадну та експоненційно висхідну (рис. 1.3, б).

Власні значення для енергії частинки знаходимо з граничних умов, за якими експоненційно висхідний розв'язок має обернутися на нуль. Для цього покладемо в I області  $A_1 = A$  і  $B_1 = 0$  і в III області  $A_3 = 0$  і  $B_3 = Be^{\kappa L}$ . Тоді матимемо

$$\psi_1 = Ae^{\kappa x} = Ae^{-\kappa|x|}, \quad x < 0, \quad (1.12)$$

$$\psi_3 = Be^{-\kappa(x-L)}, \quad x > L. \quad (1.13)$$

“Зшиваючи” хвильові функції  $\psi_1$  і  $\psi_2$  в точці  $x = 0$ , а також  $\psi_2$  і  $\psi_3$  в точці  $x = L$  (під “зшиванням” слід розуміти прирівнювання хвильових функцій та їх похідних в заданих точках), отримаємо

$$\operatorname{tg} \delta = k/\kappa; \quad (1.14)$$

$$\operatorname{tg}(kL + \delta) = -k/\kappa. \quad (1.15)$$

Рівності (1.14) і (1.15) можна звести до вигляду

$$\sin \delta = k/k_0; \quad \sin(kL + \delta) = -k/k_0, \quad (1.16)$$

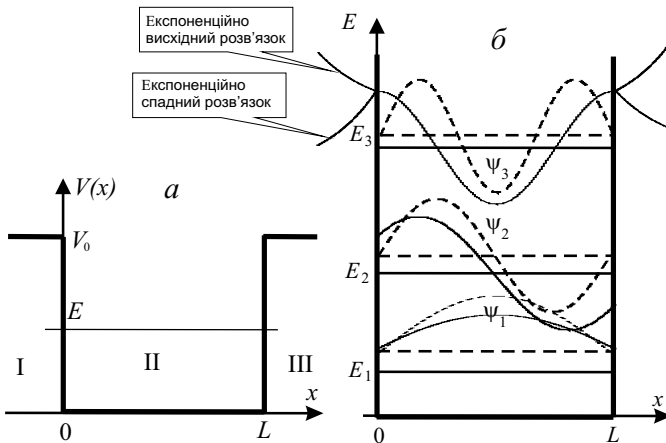


Рис. 1.3. Рух частинки в потенціальній ямі (а). Схематичне розміщення енергетичних рівнів та власні функції частинки в ямі скінченної глибини (суцільні лінії) та у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі (штрихові лінії) (б)

де  $k_0 = \sqrt{2MV_0}/\hbar$ ,  $\kappa = \sqrt{k_0^2 - k^2}$ .

Виключаючи з рівняння (1.16) величину  $\delta$ , для обчислення власних значень дістанемо рівняння

$$k_n L = n\pi - 2 \arcsin(k_n/k_0), \quad (1.17)$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$  – цілі позитивні числа. Оскільки величина  $k > 0$ , а аргумент  $k/k_0 < 1$ , завжди можемо вважати, що  $\arcsin(k_n/k_0)$  лежить у межах від 0 до  $\pi/2$ . У загальному випадку рівняння (1.17) можна розв'язати графічно.

Розглянемо спочатку випадок  $V_0 \gg E$ , тобто, коли потенціальна яма обмежена нескінченно високими потенціальними стінками ( $k_n/k_0 = 0$ ). Тоді з рівняння (1.17) знаходимо

$$k_n = n\pi/L. \quad (1.18)$$

Звідси для енергії  $E_n$  (власні значення) і для відповідної хвильової функції (власні функції) отримуємо (1.3) і

$$\psi_n = A_n \sin(\pi n x/L). \quad (1.19)$$

У цьому разі фаза  $\delta$  згідно з (1.16) обертається на нуль, а вираз для хвильової функції (1.19) дійсний всередині потенціальної ями. В потенціальному бар'єрі  $\psi_n$  перетворюється на нуль при  $\kappa \rightarrow 0$ . Коефіцієнт  $A_n$  можна визначити з умови нормування

$$\int_0^L \psi_n^2 dx = A_n^2 L/2 = 1. \quad (1.20)$$

Звідси знаходимо власні функції

$$\int_0^L \psi_{n'} \psi_n dx = 0, \quad n' \neq n, \quad (1.21)$$

які задовольняють також умові ортонормованості. У цьому неважко впевнитись.

Рішення хвильового рівняння зображені на рис. 1.3, б. Вони подібні до відомих розв'язків для коливань струни, що утворюють стоячі хвилі. Випадок  $n = 1$  відповідає основному тону, випадок  $n = 2$  – першій гармоніці і т. д.

Зазначимо, що для дійсних хвильових функцій густина струму завжди дорівнює нулю. Цей результат цілком природний, оскільки коливання є стоячими хвилями, які не можуть утворювати потоки частинок.

*Неперервний спектр* розглянемо на прикладі вільного руху частинок. У найпростішому одновимірному випадку, коли на всьому інтервалі змінення координати  $x$  ( $-\infty < x < \infty$ ) потенціальна



енергія обертається на нуль ( $V = 0$ ), рівняння Шредінгера має вигляд (1.6), (1.7). Розв'язок його

$$\psi = Ae^{-ikx} + Be^{-ikx}. \quad (1.22)$$

Звідси видно, що розв'язок  $Ae^{-i(\omega t - kx)}$  описує рух хвилі в одному напрямку осі  $x$ , а  $Be^{-i(\omega t + kx)}$  – у протилежному. Тут хвильове число  $k$  може набувати як позитивного, так і негативного значення. Тоді один перший розв'язок може описати обидва випадки.

Обмежуючись однією хвилею, що біжить у напрямку  $x$  або проти нього, для стаціонарної частини хвильової функції дістанемо

$$\psi = Ae^{ikx}. \quad (1.23)$$

Неважко упевнитися, що інтеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx \rightarrow \infty$$

(розходиться), і тому стандартний спосіб нормування потребує перегляду.

Є два способи нормування цих хвильових функцій: *метод Борна* і метод використання дельта-функції Дірака.

У методі Борна замість граничних умов на хвильову функцію накладається умова періодичності. Наприклад, в одновимірному випадку, вводячи довжину періодичності Борна  $L$  (яку, зрештою, можна вибрати скільки завгодно великою, оскільки вона тим або іншим способом виключається з кінцевого результату), треба на хвильову функцію накласти умову періодичності

$$\psi(x) = \psi(x + L) \quad (1.24)$$

або

$$Ae^{ikx} = Ae^{ik(x+L)},$$

звідки

$$e^{ikL} = 1 \Rightarrow k = 2\pi n/L = p/\hbar. \quad (1.25)$$

Квантове число  $n$  може набувати як *позитивних*, так і *негативних* значення, *включаючи нуль*, тобто

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.26)$$

Тоді для спектра енергії (вільний рух) згідно (1.18) отримуємо

$$E_n = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} n^2. \quad (1.27)$$

Якщо частинка перебуває на відрізку  $(-L/2 < x < L/2)$ , то використовуючи умови нормування, знаходимо

$$\psi_n = L^{-1/2} \exp\{i2\pi nx/L\}. \quad (1.28)$$

Легко довести, що хвильові функції не лише є нормованими, а й задовольняють умові ортонормованості, в чому неважко впевнитися через безпосереднє інтегрування

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'} \psi_n dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i2\pi(n-n')x/L} dx = \frac{\sin\{\pi(n-n')\}}{\pi(n-n')} = \delta_{nn'}. \quad (1.29)$$

Отже, вводячи штучно довжину періодичності, ми робимо неперервний спектр дискретним. Однак, якщо в кінцевому результаті довжину  $L$ , що не має особливого фізичного сенсу, наближати до нескінченності, то дискретний спектр стає неперервним.

**Параболічний потенціал.** Розглянемо потенціал вигляду

$$V(x) = \frac{1}{2} K x^2. \quad (1.30)$$

Проводячи аналогію з рухом класичної частинки масою  $M$  у потенціалі  $V(x)$ , позначимо  $(K/M) = \omega_0^2$ . Тоді рівняння Шредінгера має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \psi(x)'' + \frac{1}{2} K x^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (1.31)$$

Введенням безрозмірних координат

$$\bar{x} = x/x_0, \quad x_0 = \sqrt{\hbar/(M\omega_0)}$$

та енергії  $\bar{E} = E/(\hbar\omega_0)$  зводимо рівняння Шредінгера до вигляду

$$\psi(\bar{x})'' + (2\bar{E} - \bar{x}^2)\psi(\bar{x}) = 0. \quad (1.32)$$

Бачимо, що при великих  $x$  першим доданком у дужках можна нехтувати, тоді асимптотичним розв'язком рівняння (1.32) є

$$\psi(\bar{x}) = \exp(\pm \bar{x}^2/2).$$

Зважаючи на обмеженість хвильової функції, шукаємо розв'язок рівняння (1.32) підстановкою

$$\psi(\bar{x}) = \exp(\pm \bar{x}^2/2) u(\bar{x}). \quad (1.33)$$

При цьому отримуємо рівняння Ерміта

$$u(\bar{x})'' - 2\bar{x}u(\bar{x})' + (2\bar{E} - 1)u(\bar{x}) = 0. \quad (1.34)$$

Рівняння (1.34) має розв'язки  $u_n(\bar{x})$  лише тоді, коли  $(2\bar{E} - 1)$  є парним цілим числом, тобто

$$E_{n+1} = \hbar\omega_0(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.35)$$

Тобто рівні енергії у потенціальній ямі параболічного типу рівновіддалені з відстанню  $\hbar\omega_0$  між ними, а найменша енергія дорівнює  $\hbar\omega_0/2$ . Хвильові функції мають вигляд

$$\psi_{n+1}(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \left(\frac{M\omega_0}{\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{M\omega_0 x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{M\omega_0}{\hbar}}\right), \quad (1.36)$$

де  $H_n(t)$  є поліномами Ерміта, перші з яких:

$$H_0 = 1, \quad H_1 = 2t, \quad H_2 = 4t^2 - 2, \quad H_3 = 8t^3 - 12t.$$

Кілька найнижчих рівнів енергії та відповідні власні функції наведено на рис. 1.4. Видно, що для  $n = 0$  (перший енергетичний рівень) густина імовірності

$$|\psi_1(x)|^2 = \sqrt{\frac{M\omega_0}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{M\omega_0 x^2}{2\hbar}\right)$$

є Гауссовою функцією.

Розглянемо далі **тривимірні ями** різної форми. Введемо тепер  $\varepsilon_p$ , де  $p$  – номер *одночастинкового* енергетичного стану в порядку зростання енергії. Відлічуємо енергію від рівня вакууму, тому що енергія частинки у вакуумі дорівнює 0. Тоді край ями буде на відмітці  $\varepsilon = 0$ , а глибина ями – на  $\varepsilon = U_0 < 0$ .

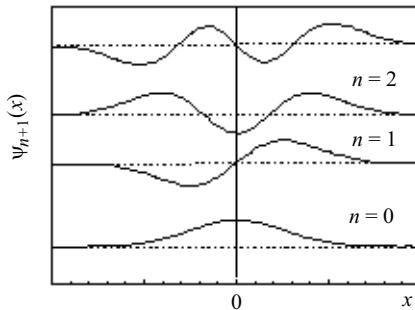


Рис. 1.4. Власні функції для частинки у параболічній потенціальній ямі

### 1.3. Тривимірні ями

**Яма-паралелепіпед.** Уявімо тривимірну яму з вертикальними стінками у вигляді паралелепіпеда об'ємом  $L_x \times L_y \times L_z$ . Для такої геометрії доцільним є використання декартової системи координат. У цьому разі рівняння Шредінгера для частинки у тривимірному потенціалі має вигляд:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = \varepsilon_p \Psi(x, y, z). \quad (1.37)$$

Для ями з плоским дном і вертикальними стінками потенціал завжди можна записати у вигляді

$$V(x, y, z) = U_0 \theta(x \pm L_x/2) \theta(y \pm L_y/2) \theta(z \pm L_z/2), \quad (1.38)$$

де за початок координат обрано центр ями, ступінчаста функція  $\theta(\xi \pm L_\xi/2)$  дорівнює 1 на проміжку  $-L_{x,y,z}/2 < x, y, z < +L_{x,y,z}/2$  і 0 зовні ями. Рівняння Шредінгера в декартових координатах дає змогу розділити змінні, тому розв'язок (1.37) шукаємо у вигляді

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z). \quad (1.39)$$

Тоді, враховуючи (1.38), (1.39),

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

а також подаючи  $\varepsilon_p$  як суму  $\varepsilon_p = \varepsilon_j + \varepsilon_s + \varepsilon_i$ , з рівняння (1.37) отримуємо три ідентичних рівняння для кожної із компонент, наприклад для  $z$  компоненти

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \psi(x)\psi(y) \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} \right] + \psi(x)\psi(y)V(x, y, z)\psi(z) = \psi(x)\psi(y)\varepsilon_i \psi(z). \quad (1.40)$$

При скороченні на  $\psi(x)\psi(y)$  рівняння (1.40) набуває вигляду

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + U_0 \theta(z \pm L_z/2) \psi(z) = \varepsilon_i \psi(z), \quad (1.41)$$

де  $\varepsilon_i = U_0 + \hbar^2 k_i^2 / (2M)$ , тобто енергію відлічуємо від рівня енергії частинки у вакуумі.

Аналогічні рівняння можна записати і для інших осей координат. При цьому передбачається, що часткою об'єму і поверхні поблизу ребер і кутів можна знехтувати. Справа в тому, що на ребрах похідні хвильових функцій є невизначеними і граничні умови для зшивання функцій неможливо виконати.

Граничні умови далеко від ребер і кутів приводять до рівняння (1.17), розв'язуючи яке, визначають компоненти хвильових векторів. Щоб відрізнити реальні рівні від віртуальних, у квантових точках різної форми необхідно ввести критерій

$$k_\alpha/k_0 < 1, \quad \alpha \equiv j, s, i. \quad (1.42)$$

Для кластера-паралелепіпеда зі сторонами  $L_x, L_y, L_z$  і потенціальним профілем з нескінченно високими стінками вираз для енергетичного спектру зводиться до вигляду

$$\frac{\hbar^2 k_p^2}{2M} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \left( \frac{j^2}{L_x^2} + \frac{s^2}{L_y^2} + \frac{i^2}{L_z^2} \right).$$

Використовуючи теорію збурень розв'язок рівнянь (1.17) можна звести до розв'язку для нескінченно глибокої ями. Для цього  $k_\alpha$  подамо у вигляді

$$k_\alpha = k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha, \quad \xi \equiv |\Delta k_\alpha/k_\alpha^\infty| \ll 1, \quad (1.43)$$

де  $k_\alpha^\infty = \pi\alpha/L_x$  – розв'язок, який відповідає  $k_0 \rightarrow \infty$ . Підставляючи вираз (1.43) в (1.17), для куба з ребром  $L_x = L_y = L_z \equiv a$  отримаємо:

$$\frac{(k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha)a}{2} - \frac{\alpha\pi}{2} = \arcsin \left( \frac{k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha}{k_0} \right);$$

$$\sin \left( \frac{\pi\alpha}{2} - \frac{\pi\alpha a}{2a} - \frac{\Delta k_\alpha a}{2} \right) = \frac{k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha}{k_0}.$$

Оскільки  $|\Delta k_\alpha/k_\alpha^\infty| \ll 1$ , то

$$\sin \left( -\frac{\Delta k_\alpha a}{2} \right) \simeq \frac{k_\alpha^\infty}{k_0}, \quad \text{або} \quad \sin \left( -\frac{\Delta k_\alpha a}{2} \right) \simeq \frac{\pi\alpha}{ak_0}$$

для довільного  $a$ , але для таких  $\alpha$ , щоб виконувалася нерівність  $\pi\alpha/ak_0 < 1$ . Останній вираз перепишемо у вигляді

$$-\frac{\Delta k_\alpha a}{2} \simeq \arcsin \left( \frac{\pi\alpha}{ak_0} \right).$$

Розклавши праву частину в ряд Тейлора

$$\Delta k_\alpha \simeq -\frac{2}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(2m)!}{2^{2m}(m!)^2(2m+1)} \left( \frac{\pi\alpha}{ak_0} \right)^{2m+1}$$

та обмежившись доданками нульового порядку, отримаємо

$$\Delta k_\alpha \simeq -\frac{2\pi\alpha}{a^2 k_0} \Rightarrow \xi \equiv |\Delta k_\alpha / k_\alpha^\infty| = -\frac{2}{ak_0}.$$

Отже, підставляючи вираз (1.43) в (1.17) у першому наближенні  $\xi = -2/(ak_0)$ , спектр для кластера-куба наближено визначимо як

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2} [1 + 2\xi + O(\xi^2)] (j^2 + s^2 + i^2). \quad (1.44)$$

Другий альтернативний вираз безпосередньо витікає з виразу (1.17). За умови (1.42), щоб визначити  $k_\alpha$ , можна обійтись без застосування теорії збурень, безпосередньо розклавши ліву частину виразу

$$\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2} - \frac{k_\alpha a}{2}\right) = \frac{k_\alpha}{k_0}$$

у ряд Тейлора, обмежившись при цьому лише першим доданком:

$$\frac{\alpha\pi}{2} - \frac{k_\alpha a}{2} \simeq \frac{k_\alpha}{k_0} \Rightarrow k_\alpha = \frac{\alpha\pi k_0}{2 + ak_0}.$$

Спектр у цьому разі

$$\varepsilon_p \simeq U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \left(\frac{k_0}{2 + ak_0}\right)^2 (j^2 + s^2 + i^2). \quad (1.45)$$

**Сферично-симетрична яма.** Якщо яма є сферою радіусом  $R$ , то зручно скористатися сферичними координатами (див., наприклад, [12]). Використовуючи сферично-симетричний потенціал  $V(r)$ , який залежить лише від модуля радіуса-вектора  $r = |\mathbf{r}|$ , проведеного з центра сфери, вважаючи

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \psi(r)Y(\vartheta, \varphi), \quad (1.46)$$

можна розділити змінні рівняння Шредінгера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) \right\} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \varepsilon_p \Psi(r, \vartheta, \varphi) \quad (1.47)$$

на радіальну і кутову складові. Для цього розділимо обидві частини (1.47) на  $\Psi$  і врахуємо явний вигляд оператора Лапласа  $\nabla^2$  у сферичних координатах:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\psi(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} [\varepsilon_p - V(r)] = \\ & = -\frac{1}{Y(\vartheta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (1.48) \end{aligned}$$

Ліва частина (1.48) залежить лише від  $r$ , а права – лише від  $\vartheta$  і  $\varphi$ , звідки випливає, що вони мають дорівнювати деякій сталій  $\lambda$ . Отже, з виразу (1.48) отримуємо радіальне хвильове рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) + \left\{ \frac{2M}{\hbar^2} [\varepsilon_p - V(r)] - \frac{\lambda}{r^2} \right\} \psi(r) = 0 \quad (1.49)$$

і кутове рівняння

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta^2} + \lambda Y(\vartheta, \varphi) = 0. \quad (1.50)$$

Розв'язком хвильового рівняння є сферична функція

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (1.51)$$

яка має фізично допустимі значення тільки при  $\lambda = l(l+1)$ , де  $l$  – позитивне ціле число або нуль (орбітальне квантове число);  $P_l^{|m|}(\cos(\vartheta))$  – приєднані поліноми Лежандра;  $A_{lm}$  – сталі нормування для приєднаних поліномів Лежандра;  $m$  – число, яке набуває будь-яких цілих значень від  $-l$  до  $l$  (квантове магнітне число).

Дозволені значення енергії повністю визначаються радіальним рівнянням Шредингера (1.49), яке не залежить від  $m$ . Кожному значенню енергії відповідає стільки незалежних хвильових функцій, скільки при даному  $l$  є можливих значень магнітного квантового числа, тому в цьому випадку енергія окрім виродження за спіном має  $(2l+1)$ -разове виродження за магнітним квантовим числом  $m$ .

Якщо у вираз (1.49) підставити  $\psi(r) = \chi(r)/r$  і врахувати, що оператор

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r,$$

для нової радіальної хвильової функції  $\chi(r)$  отримаємо

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} + \left[ V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} \right] \chi(r) = \varepsilon_p \chi(r). \quad (1.52)$$

Для прямокутного потенціалу  $U_0 \theta(r-R)$  умова неперервності функції  $\chi(r)$  та її логарифмічної похідної в точці  $r=R$  дає змогу отримати рівняння

$$k_{nl} \frac{j_l'(k_{nl}R)}{j_l(k_{nl}R)} = i\alpha_{nl} \frac{h_l^{(1)'}(i\alpha_{nl}R)}{h_l^{(1)}(i\alpha_{nl}R)}, \quad (1.53)$$

де  $k = \sqrt{k_0^2 - \chi_{nl}^2}$ ,  $\hbar k_0 = \sqrt{2m|U_0|}$ ,  $\hbar \chi_{nl} = \sqrt{2m|\varepsilon_{nl}|}$ ,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $h_l^{(1)}$  і  $j_l$  – сферичні функції  $l$ -го порядку Ханкеля першого роду і Бесселя (штрихом позначено похідну за всім аргументом);  $\varepsilon_{nl} \equiv \varepsilon_p$  – енергетичний спектр;  $n$  – радіальне квантове число ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), яке нумерує корені рівняння (1.53) для заданого значення  $l$ . З рівняння (1.53) неважко отримати рівні енергії зв'язаних станів, які саме нас цікавлять:  $\varepsilon_p = U_0 + \hbar^2 k_{nl}^2 / (2M) < 0$ .

Для потенціального профілю з нескінченно високими стінками рівняння (1.49) набуває вигляду

$$j_l(k_{nl}^\infty R) = 0. \quad (1.54)$$

**Яма-циліндр.** Якщо яма має циліндричну симетрію, то рівняння Шредінгера доцільно розв'язувати в циліндричній системі координат, вісь  $z$  якої збігається з аксіальною віссю системи. Початок координат оберемо в центрі ями. Для ями циліндричної форми (радіусом  $R$  і висотою  $H$ ) постійної глибини ( $U_0 < 0$ ) і вертикальними стінками рівняння Шредінгера має вигляд

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U_0 \theta(\rho - R) \theta(z \pm H/2) \right\} \Psi(\rho, \varphi, z) = \varepsilon_p \Psi(\rho, \varphi, z), \quad (1.55)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Добуток ступінчастих функцій означає відмінність від нуля потенціальної енергії тільки всередині ями-циліндра. Розв'язок рівняння (1.55) простіше шукати (див., наприклад [12]) у вигляді

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} u(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \psi(z). \quad (1.56)$$

Нехтуючи областями поблизу ребер основи, де зшивання хвильових функцій всередині й поза ямою неможливе (аналогічна проблема виникає і при розрахунку спектра в кубічній ямі), запишемо

$$\varepsilon_p = \varepsilon_\perp + \varepsilon_\parallel. \quad (1.57)$$

Тоді змінні в рівнянні (1.55) розділяються, і треба окремо розв'язувати два рівняння: для радіального і подовжнього руху. Для радіальної хвильової функції ( $\varepsilon_\perp = U_0 + \hbar^2 k_\perp^2 / (2M)$ ) рівняння має вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[ \frac{m^2 - 1/4}{\rho^2} + U_0 \theta(\rho - R) \right] u(\rho) = \varepsilon_\perp u(\rho), \quad (1.58)$$

а для подовжньої ( $\varepsilon_\parallel = U_0 + \hbar^2 k_\parallel^2 / (2M)$ ) – (1.41), де  $L \rightarrow H$ .



Граничні умови неперервності логарифмічної похідної хвильової функції на межах ями дають змогу ( $k_{\perp} \rightarrow k_{nm}$ ) отримати рівняння

$$k_{nm} \frac{I'_m(k_{nm}R)}{I_m(k_{nm}R)} = \varkappa_{nm} \frac{K'_m(\varkappa_{nm}R)}{K_m(\varkappa_{nm}R)}, \quad (1.59)$$

де  $k_{nm} = \sqrt{k_0^2 - \varkappa_{nm}^2}$ ,  $\hbar k_0 = \sqrt{2M|U_0|}$ ,  $I_m$  – функція Бесселя,  $K_m$  – функція Макдональда,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  (азимутальне квантове число), головне квантове число  $n = 1, 2, 3, \dots$  нумерує корені рівняння (1.59) для заданого значення  $m$ . Розв'язавши рівняння (1.59), можна визначити енергії частинкового спектра.

Скористаємося теорією збурень:

$$k_{nm} = k_{nm}^{\infty} + \Delta k_{nm}, \quad |\Delta k_{nm}/k_{nm}^{\infty}| \ll 1,$$

де за нульове наближення  $k_{nm}^{\infty}$  взято спектр нескінченно глибокої циліндричної ями. Числа  $k_{nm}^{\infty}$  визначають, розв'язуючи рівняння

$$I_m(k_{nm}^{\infty}R) = 0.$$

Поправка першого порядку має вигляд

$$\Delta k_{nm} = \frac{k_{nm}^{\infty} K_m(\varkappa_{nm}^{\infty}R)}{R \varkappa_{nm}^{\infty} K'_m(\varkappa_{nm}^{\infty}R)},$$

де  $\varkappa_{nm}^{\infty} = \sqrt{k_0^2 - k_{nm}^{\infty 2}$ .

Квантування компоненти хвильового вектора вздовж осі циліндра ( $k_{\parallel} \rightarrow k_i$ ) визначають з рівняння (1.17). Спектр частинок у ямі дископодібної форми розраховують за виразом (1.57). Слід зазначити, що для ферміонів крім виродження за спіном в цьому випадку також має місце дворазове виродження за знаком індексу  $m$ , оскільки  $k_{n,m} = k_{n,-m}$ .

## 1.4. Густина станів

Найважливішою характеристикою електронної системи нарівні з її законом дисперсії є густина станів, тобто кількість станів в одиничному інтервалі енергії. Оскільки електрони підкоряються принципу Паулі, то густина станів визначає ту максимальну кількість електронів, яка може розміститися в цьому інтервалі енергій, а вже розподіл електронів за енергіями визначає решту їх властивостей. Основне питання тут полягає в тому, наскільки мають відрізнятися імпульси двох електронів, щоб вони могли вважатися такими, що належать до різних квантових станів і не підкоряються принципу Паулі. Нехай розмір зразка уздовж осі  $x$

дорівнює  $L_x$ . Із співвідношення невизначеності (1.1) випливає, що різними можуть вважатися стани із значеннями імпульсу, які відрізняються на  $2\pi\hbar/L_x$ . Аналогічні міркування стосуються й інших напрямків, в яких електрони рухаються як вільні.

Розрахуємо повну кількість станів  $D(E)$ , що мають енергію, меншу від  $E$ . У тривимірній структурі (3D)

$$Z(E) = \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \frac{\Omega_p(E)\Omega}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (1.60)$$

де  $\Omega_p(E)$  – об'єм імпульсного простору, тобто області в координатах  $p_x, p_y, p_z$ , для якої енергія  $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m_e$  менша від (відлік енергії як і в п. 1.2). Ця область є сферою радіуса  $\sqrt{2m_e E}$  і об'єму  $(4\pi/3)(2m_e E)^{3/2}$ ;  $\Omega$  – звичайний об'єм зразка.

Переходячи до густини станів та враховуючи два протилежних напрямки спіну електрона, для тривимірної структури остаточно отримаємо

$$D_{3D}(E) = \frac{2}{\Omega} \frac{dZ(E)}{dE} = \frac{2^{1/2} m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}. \quad (1.61)$$

У двовимірній структурі (2D) для кожного квантового рівня з енергією  $E_i$  повна кількість станів

$$Z(E) = \frac{m_e(E - E_i)S}{(2\pi\hbar)^2}, \quad (1.62)$$

де  $S$  – площа зразка.

Густина станів, яку в цьому разі розраховують на одиницю площі, визначається сумою по номерам усіх рівнів, енергії яких  $E_i$  лежать нижче від  $E$ :

$$D_{2D}(E) = \frac{2}{S} \sum_i \frac{dZ(E_i)}{dE} = \frac{m_e}{\pi\hbar^2} \sum_i \theta(E - E_i) \equiv \frac{m_e}{\pi\hbar^2} \sum_i 1, \quad (1.63)$$

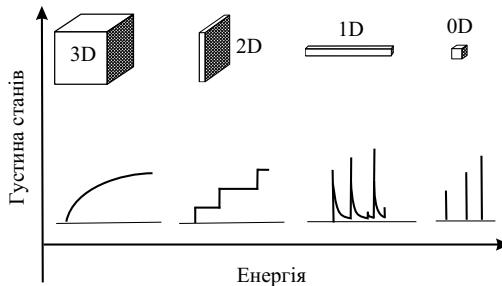


Рис. 1.5. Густина станів  $D(E)$  для носіїв заряду з різною розмірністю

де  $\theta(E - E_i)$  – східчаста функція Хевісайда.

Для кожного рівня  $E_i$  квантової нитки (1D) завдовжки  $L$  маємо

$$Z(E) = \frac{\sqrt{2m_e(E - E_i)}L}{\pi\hbar}, \quad (1.64)$$

і густина станів на одиницю довжини

$$D_{1D}(E) = \frac{2}{L} \sum_i \frac{dZ(E_i)}{dE} = \frac{(2m_e)^{1/2}}{\pi\hbar} \sum_i \frac{1}{\sqrt{E - E_i}}, \quad (1.65)$$

де  $E \geq E_i$ .

Для квантової точки (0D)

$$D_{0D}(E) = 2 \sum_i \delta_D(E - E_i), \quad (1.66)$$

де  $\delta_D(x)$  – дельта-функція Дірака.

Функції густини станів для всіх структур схематично зображено на рис. 1.5. З рисунку видно, що вони мають якісно різний характер. У тривимірній структурі густина станів монотонно зростає із зростанням енергії, у двовимірній – має вигляд горизонтальних сходинок, у квантових нитках – необмежено зростає щоразу, коли ми наближаємося зверху (по шкалі енергій) до енергії чергового квантового рівня, а для квантових точок – набирає вигляду набору дельта-функцій.

### Задачі

1. Оцініть величину невизначеності у вимірюванні значення імпульсу частинки масою в 1 г, положення центру якої обмежено зоною простору діаметром  $10^{-6}$  м. Чому дорівнює найнижча енергія, яку могла б мати така частинка? (Ця задача виявляє квантовомеханічну границю макроскопічних вимірень, оскільки значення  $10^{-6}$  м є межею звичайних лабораторних оптичних вимірень.)

2. Встановлено, що тіло масою 1 г перебуває в точці  $x = 0$  з можливим відхиленням (квантовомеханічного характеру)  $10^{-10}$  м. Цей факт вказує на існування невизначеності у вимірненні швидкості. Як довго буде зсуватися тіло на відстань 1 см від його початкового положення, якщо найменша швидкість тіла відповідає співвідношенню Гейзенберга?

3. Розв'язати задачу (рис. 1.3 а) для різних ефективних мас електронів під бар'єрами  $m_{e1}$  та у ямі  $m_{e2}$  (значення ефективних

мас можна знайти, наприклад, у книзі [29]). Задача стосується гетероструктур (див. рис. 1.1 і 1.2).

**Вказівка:** використати граничну умову

$$\frac{\psi'_1(x)}{m_{e1}} \Big|_{x=0, L} = \frac{\psi'_2(x)}{m_{e2}} \Big|_{x=0, L},$$

яка відображає умову неперервності потоку імовірності через межі ями. Нагадаємо, що для частинки  $\psi'/M \sim \hat{p}\psi/M = \hat{v}\psi$ , де  $\hat{v}$  – оператор швидкості.

4. Розглядаючи рух частинки масою  $m$  в тримірному потенціальному ящику, обчисліть вираз для кількості станів, енергія яких менше деякої даної  $E^*$ .

**Вказівка:** Нехай  $k_x$ ,  $k_y$  і  $k_z$  – три осі системи координат у  $k$ -просторі. Побудуйте у цьому  $k$ -просторі сферу радіусом  $k^* = \sqrt{2mE^*/\hbar^2}$  і визначте кількість можливих значень  $k$  всередині одного октанта цієї сфери.

### Основні запитання і завдання

1. Сформулюйте основні співвідношення спостереження квантових ефектів у малорозмірних системах.
2. Яка загальна класифікація наноструктур?
3. Наведіть приклади гетероструктур і вкажіть їх енергетичні характеристики.
4. За яким принципом розділяють змінні у рівнянні Шредингера при розрахунках енергетичного спектра частинок у потенціальних ямах різної симетрії?
5. У якому потенціалі спектр частинок є еквідистантним?

## Розділ 2.

# Загальні відомості про квантові точки і кластери

### 2.1. Утворення острівців за допомогою тунельного мікроскопа

Цікавість до досліджень нанорозмірних структур породжена загальною тенденцією, спрямованою на мініатюризацію електронних пристроїв. Залежність зонної структури об'єкта від його розміру можна використати для істотного розширення сфери застосування матеріалів в електронних і оптичних схемах. Зміна положення енергетичних рівнів може супроводжуватися зміною умов електронних переходів і, отже, впливати на ефективність оптичної емісії. Просторове квантування створює добре виражені дискретні енергетичні рівні в структурах розміром близько 10 нм і менше. Такі структури, так звані квантові точки, формують елементну базу для виготовлення одноелектронних транзисторів, нових фотоелектронних приладів, а також квантових комп'ютерів. Серед способів створення напівпровідникових наноструктур найбільш поширеними є методи з використанням процесів самоорганізації, що відбуваються при релаксації напружених гетероструктур, а також методи, які модифікують поверхню для змінення початкових стадій росту.

Числені дослідження довели, що *сканувальний тунельний мікроскоп* (СТМ) є ефективним інструментом не тільки для дослідження морфології й атомної структури поверхонь, а також і для прямого створення нанорозмірних структур [30]. Унікальні мо-

жливості СТМ були продемонстровані при модифікації поверхонь металів, а саме при створенні таких структур, як “квантовий корал”.

У 1999р. на фірмі ІВМ за допомогою тунельного мікроскопу вдалося регулярно розсадити атоми кобальту вздовж периметра кільця діаметром 20 нм на поверхні міді. Якщо помістити ще один атом кобальту всередину кільця, то це призвело до виникнення його зображення, інверсного відносно центру кільця. Це зображення вчені назвали “квантовим міражем” (рис. 2.1). Ефект легко пояснити інтерференцією дебройлевської хвилі атома кобальту на періодичну ґратку оточуючих його атомів. Виникнення або відсутність зображення залежить від положення атому. Якщо дебройлевські хвилі додаються за фазою (конструктивна інтерференція), зображення з’являється. При деструктивній інтерференції воно зникає. Найбільш вражаючим є те, що це зображення, хоча і більш слабке і розпливчате, відчуває тунельний мікроскоп! Про це свідчить отримана з нього картинка. Це, мабуть, перша демонстрація хвильової природи окремого атому (але, можливо, всього лише електронів зовнішніх орбіт).

Особливістю цих експериментів є використання надзвичайно низьких температур зразка. Це пов’язано з рухливістю адатомів при більш високих температурах. Атоми переносяться уздовж поверхні – латеральне переміщення, так і між зразком і зондом СТМ – вертикальне перенесення.

Експеримент і теорія з латерального переміщення дають підстави стверджувати, що між зондом і адатомом виникає “підстроювання” хімічних зв’язків, тоді як при вертикальному перенесенні важливу роль відіграє порушення вібрації зв’язків адатом-підкладка внаслідок непружного електронного тунелювання. Поверхні напівпровідників завдяки ковалентним зв’язкам є термічно стійкішими, що дає змогу модифікувати їх при кімнатній температурі.

Ямки або опуклості (острівці) були сформовані на поверхні

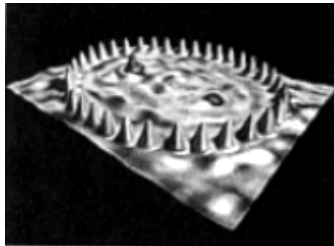


Рис. 2.1. “Квантовий міраж”

зразків за допомогою зонда СТМ з прикладенням між ними імпульсів напруги, зазвичай мілісекундної тривалості. Імпульси подавали в моменти, коли зонд СТМ підводили до поверхні зразка на відстань в 0,3 нм. Під дією імпульсу напруги  $\approx 3$  В поверхня модифікується завдяки хімічній і механічній взаємодії атомів зонда і зразка. В разі подачі більш високих напруг в інтервалі 4...6 В в режимі постійного тунельного струму СТМ, коли відстань між зразком і зондом становить приблизно 0,6 – 0,8 нм, спостерігається видалення атомів з поверхні зразка сіліцію. Відбувається це через утворення і перенесення позитивних або негативних іонів під дією сильного електричного поля СТМ. Цей процес використано для створення канавок завширшки кілька нанометрів на поверхні сіліцію.

Крім перенесення атомів між зразком і зондом СТМ відбувається і переміщення атомів уздовж поверхні зразка вслід за рухом зонда. Таке переміщення зумовлене наявністю градієнта електричного поля і відбувається у напрямку до місця сильнішого поля, тобто до центра взаємодії зразка і зонда. Поверхню зразка за допомогою зонда СТМ можна модифікувати і без подання напруги, тобто при механічному контакті зонда і зразка.

При негативній напрузі на вістрі поверхневі атоми зразка переміщуються до “центра” взаємодії, створюючи тривимірний острівець розміром близько 10 нм. Швидкість переміщення визначається як силою заданого тунельного струму, так і значенням прикладеної напруги. Скануванням поверхні зондом СТМ у режимі безперервного переміщення атомів можна створити *лінії* на поверхні зразка.

Додаткову інформацію про механізм перенесення атомів отримано під час вивчення взаємодії зразка й зонда СТМ у різних експериментальних умовах. Цікавий ефект дає опромінення області взаємодії зонда і зразка зовнішнім електронним пучком. Під дією опромінення атоми із зразка переносяться на вістря зонда, якщо поверхня сіліцію вкрита плівкою оксиду кремнію. У перенесення втягуються не тільки атоми шарів, нанесених на оксид, а й атоми самого оксиду, а також атоми сіліцію після видалення оксиду. Цей ефект дає змогу створювати *вікна сіліцію* в його оксиді за допомогою зонда СТМ при кімнатній температурі зразка.

Наведені в [30] експериментальні дані отримані на унікальній надвисоковакуумній установці, камера молекулярно-променевої епітаксії якої містить СТМ, надвисоковакуумну пушку сканувального відбивального електронного мікроскопа, детектор вторинних електронів і детектор дифракції швидких електронів. Розміщення зонда СТМ й електронної пушки давало змогу використовувати їх для одночасного сканування поверхні зразка і спостереження на екрані за станом вістря зонда та його маніпуляціями на поверхні зразка.

**Утворення острівців Si.** Взаємодія зразка Si(111) і зонда СТМ у режимі постійного тунельного струму зумовлює переміщення атомів зразка в напрямку до центра взаємодії. Дані для острівців сіліцію, вирощених при різних електричних напругах наведено на рис. 2.2. Кожен острівець має індивідуальну форму, що дещо відрізняється від форми інших острівців. Під час взаємодії зонда і зразка Si(111) при підвищених температурах утворювався острівець у формі скошеної піраміди із гранями  $\{311\}$  на бокових сторонах. Цікаво зазначити, що така сама пірамідальна форма острівців спостерігається й у разі гетероепітаксії германію на поверхні Si(111) за умови, що покриття германію вищі від покриттів переходу від двовимірного до тривимірного росту. Значне розходження у формі острівців свідчить про різний механізм їх утворення на зразках при кімнатній і при підвищеній температурах.

Розмір острівця зростає зі збільшенням тривалості взаємодії зразка і зонда СТМ. Висота острівців досягала 12 нм при тривалості взаємодії 100 с. Помітимо, що для зображення форми острівця за допомогою СТМ зонд має бути гострішим, ніж острівець. При цьому точність вимірювання висоти острівця не залежить від форми зонда СТМ. Зростання острівців кремнію під дією зонда СТМ залежить від сили тунельного струму.

**Утворення острівців Ge.** Зростання острівців германію за допомогою зонда СТМ досліджено на двовимірних шарах германію на поверхні Si(111). Острівці германію утворюються при негативних напругах зсуву зонда в діапазоні від 7 до 10 В. Значне розходження у формі острівців свідчить про те, що їхнє утворення не є результатом релаксації напруженого епітаксійного шару германію на поверхні Si(111) під дією електричного поля СТМ, а відбувається, ймовірно, за таким самим механізмом, як у сіліцію. Про це також свідчать й інші експериментальні дані.

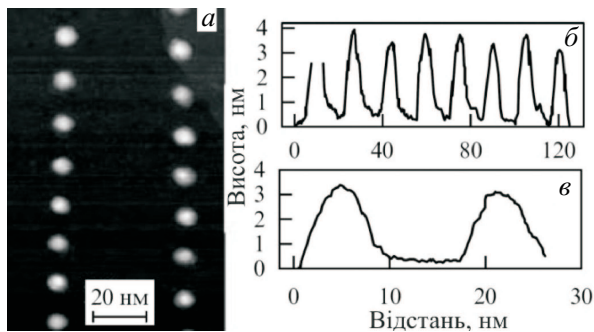


Рис. 2.2. Острівці сіліцію, вирощені на поверхні Si(111) (а). Профілі поверхні уздовж ліній, що проходять по острівцях [30] (б), (в)



## 2.2. Експериментальні методи формування і дослідження кластерів

На сьогодні фізика кластерів є одним із перспективних напрямів сучасної фізики. Під терміном “кластер” розуміють атомну агрегацію, яка містить від декількох одиниць до кількох десятків і сотень тисяч атомів. Кластери часто називають “ною фазою речовини”, оскільки завдяки дискретній структурі енергетичних рівнів і великому значенню відношення поверхня/об’єм вони виявляють нові властивості, відмінні від властивостей як окремих атомів, з яких вони складаються, так і властивостей масивної речовини. Фізичні властивості кластерів залежать від типу та кількості складових атомів [3]. Розмірні залежності властивостей свідчать про перехід матеріалу з кластерного стану в масивний. Розуміння закономірностей цих залежностей дає можливість отримувати фундаментальні знання та використовувати їх у прикладних цілях.

Серед кластерів простих речовин особливе місце займають кластери металів, що пояснюється особливостями їхньої електронної структури і відносною простотою утворення. При цьому для дослідження їхніх електронних і оптичних властивостей, процесів утворення, взаємодії і розпаду застосовують досить наочні теоретичні моделі та різні методи розрахунків. У металевих кластерах з декількох атомів може реалізовуватися як ковалентний, так і металевий зв’язок. Металеві кластери є важливим прикладом скінченної Фермі-системи і за своїми властивостями багато в чому аналогічні атомним ядрам [4].

Металеві кластери мають перспективи використання як ключові елементи в приладах нано- й оптоелектроніки. Масиви розмірно-селективних кластерів становлять інтерес для біотехнологій, гетерогенного каталізу. З погляду практичного використання цікавими також є кластерні пучки та їх застосування в процесах наплення тонких плівок, оброблення поверхонь, утворення нових матеріалів, зокрема композитів з упродовженою кластерною фазою.

**Методи утворення кластерних пучків.** За умов термодинамічної рівноваги газ або пара завжди містить певну кількість кластерів. Здебільшого, це кластери малого розміру, переважно димери. Частка кластерів більшого розміру експоненційно зменшується зі зростанням розміру кластера, якщо енергія зв’язку в кластері є функцією його розміру (див. п. 5.2). На сьогодні застосовують різні методи формування кластерних пучків, класифікація яких має умовний характер, оскільки доволі часто використовують їх комбінацію.

*Агрегація газу.* Суть методу агрегації газу така: твердий або

рідкий матеріал випаровують у середовище, що являє собою холодний інертний газ. Речовину випаровують за допомогою спеціальних печей, або дугового розряду, використовують також імпульсні розряди. Атоми або молекули випаровуваної речовини стикаючись з частинками холодного газу, охолоджуються, внаслідок чого відбувається конденсація випаровуваних частинок і утворення кластерів.

Методом агрегації газу формують кластери великого розміру ( $N \leq 10000$ ), де  $N$  – кількість атомів, з яких складається кластер. Кластер металу позначимо як  $Me_N$  ( $Me$  – від слова Metal).

*Ерозія поверхні.* В цьому методі застосовують видалення атомів чи молекул з поверхні твердого тіла або рідини завдяки зіткненню з поверхнею важких іонів, впливу інтенсивного лазерного випромінення, імпульсного дугового розряду або електричного поля високої напруги.

*Йонне розпилення.* В основі методу розпилення лежать процеси, які відбуваються при зіткненні важких високоенергетичних іонів з твердою мішенню. Як мішень використовують твердий (заморожений) газ або рідину. Від зіткнення високоенергетичного йона з поверхнею розпилюється мішень. Потік розпиленої речовини разом з атомами і молекулами містить деяку частину нейтральних або йонізованих кластерів. Методом розпилення отримують переважно кластери невеликого розміру, які характеризуються досить широким розкидом за енергією (приблизно до 10 eV).

*Імпульсні дугові розряди.* У цьому методі для випаровування частинок з поверхні електрода використовують імпульсний дуговий розряд. Кластери, утворені цим методом, переважно іонізовані. В комбінації з методом агрегації газу можна сформуувати інтенсивні пучки кластерів.

*Агрегація кластерів.* Метод полягає в тому, що кластери інертних газів конвертуються в кластери металів завдяки захопленню атомів або молекул металу великими кластерами інертних газів. Цей метод такого захоплення атомів великими кластерами інертних газів також успішно застосовують для формування змішаних кластерів.

*Утворення кластерних пучків у соплових джерелах.* На сьогодні однорідна конденсація газу при розширенні в процесі витікання із сопла є одним із найпоширеніших методів утворення кластерів. Він дає можливість отримати досить щільні пучки кластерів з невеликим розкидом за швидкостями. Газ спочатку перебуває над соплом у рівноважному стані при температурі  $T_0$  і тиску  $p_0$ . Через отвір у соплі цей газ витікає у вакуумну камеру, при цьому він розширюється, прискорюється та адіабатично охолоджується. Коли внаслідок охолодження газ стає пересиченим, починають утворюватися кластери. Отже у потоці речовини буде

суміш кластерів і газу.

Для того щоб отримати заряджені кластери, надзвуківий потік газу, що містить нейтральні кластери різного розміру, опромінюють потоком електронів або ультрафіолетовим випроміненням, унаслідок чого відбувається фотодисоціація нейтральних кластерів. Кластери різного розміру і заряду, які утворюються при цьому, детектують за допомогою мас-спектрометра.

*Лазерний метод утворення металевих кластерів.* Цей метод використовують для отримання кластерів металів, напівпровідникових матеріалів, фулеренів, а також кластерних і атомних пучків тугоплавких елементів.

Є декілька варіантів імпульсних лазерних джерел, але всі вони ґрунтуються на лазерному випаровуванні матеріалу, з якого потім формуються атомні або кластерні пучки. На рис. 2.3 наведено поперечний переріз імпульсного джерела для формування кластерних пучків.

**Методи дослідження і детектування кластерів.** Усі розглянуті вище методи дають змогу формувати пучки кластерів різного розміру, що пов'язано з суто статистичним характером цього процесу. Найпоширенішим методом діагностики кластерних пучків є мас-спектрометричний аналіз.

За цим методом кластерний пучок пропускають через іонне джерело, де кластери йонізуються електронним ударом або фотонами. Мас-аналіз продуктів йонізації дає можливість отримати розмірний розподіл кластерів, йонізованих в йонному джерелі. Важливо враховувати, що внаслідок фрагментації, яка відбувається в йонному джерелі, в мас-спектрі спостерігаються не тільки піки, відповідні первинному кластеру, а й піки, які відповідають його фрагментам. Типові розмірні залежності *потенціалу йонізації* наведено на рис. 2.4. Фрагментація кластерів є результатом

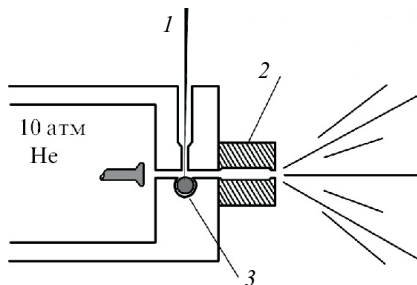


Рис. 2.3. Імпульсне джерело для отримання кластерних пучків металів: 1 – лазер, 2 – зона формування та охолодження кластерів, 3 – зразок, стрижень (метал, напівпровідник, вуглець)

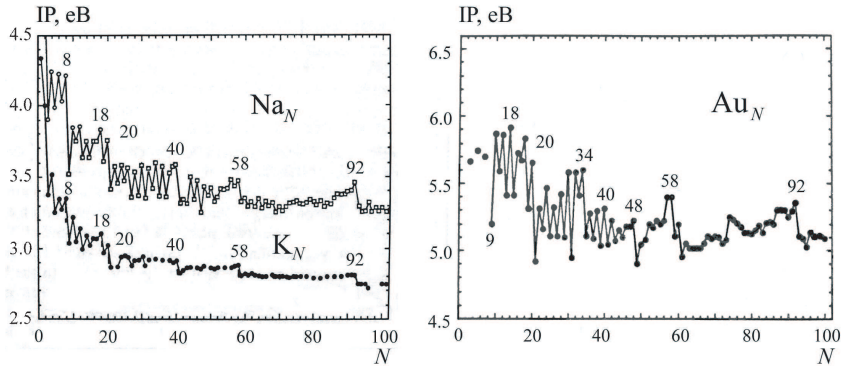


Рис. 2.4. Експериментальні розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів Na, K і Au [3]

двох причин: структурної релаксації і надлишку енергії, яка передається кластеру в процесі іонізації. Перехід в основний стан іонізованого кластера, що потребує мінімальної енергії збудження і є адиабатичним (форма кластера не змінюється). Вертикальний потенціал іонізації реалізує принцип Франка-Кондона (тобто викид електрона здійснюється без супутньої зміни геометрії) і завжди перевищує адиабатичний, що пов'язано зі збудженням коливальних ступенів вільності. На рис. 2.5 наведено діаграму фотоіонізаційного процесу  $Me_N \equiv Na_9 \rightarrow Na_9^+ + e^-$ . Тобто з 9-атомного кластера після іонізації вилетів вільний електрон<sup>1</sup> ( $e^-$ ). Залишився 9-атомний одноразово позитивно заряджений кластер (кластерний іон).

За визначенням, потенціал іонізації (або адиабатичний потенціал іонізації (AIP)) кластера відповідає різниці енергій нейтрального та іонізованого кластерів в їх основних станах. При фотоіонізації і високих енергіях фотона електрон дуже швидко залишає кластер. Тому це – безпосередньо електронний процес, який не змінює положення іонних ядер: при видаленні електрона конфігурація іонних ядер залишається майже такою, як і до іонізації, а відбувається лише корекція електронної системи. Якщо припустити, що на початку процесу фотоіонізації кластер перебуває в основному стані і нульова точка коливального руху ігнорується, то мінімальна енергія фотона, здатного іонізувати кластер, відповідає вертикальному потенціалу іонізації (VIP).

Зазвичай, геометрія нейтрального кластера в основному стані та в іонізованому відрізняються, оскільки іонізований кластер відразу після іонізації зазнає коливального збудження. Отже, ви-

<sup>1</sup>В літературі позитрон (антиелектрон) позначають як  $e^+$

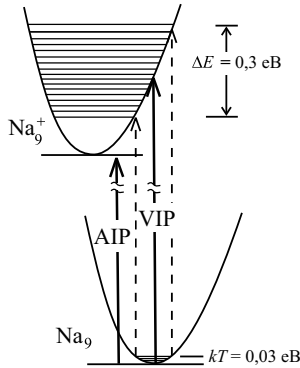


Рис. 2.5. Енергетична схема, яка демонструє відмінність адиабатичного (AIP) і вертикального (VIP) потенціалів іонізації молекули  $\text{Na}_9$  [3]

мірювання фотоіонізації охолоджених кластерів дає AIP, а не VIP. Для великих кластерів відмінності форми нейтрального й іонізованого кластера незначні, тому адиабатичний і вертикальний потенціали іонізації практично ідентичні. Для малих кластерів відмінність між VIP і AIP може бути істотною.

*Мас-спектрометричний метод.* Для розділення кластерів за масами та наступного детектування використовують мас-спектрометри переважно у двох варіантах: статичному і динамічному.

Статичний варіант використовують із застосуванням постійних магнітних або електричних полів. Сепарація кластерів відбувається за відношенням маси до заряду. Якщо розглянути рух зарядженої частинки в магнітному полі, то її траєкторія являтиме собою коло в площині, перпендикулярній до напрямку магнітного поля. При цьому відцентрова сила зрівноважується силою Лоренца

$$Mv^2/R = |Q|vH, \quad (2.1)$$

де  $M$  – маса кластера;  $v$  – швидкість кластера;  $H$  – напруженість магнітного поля;  $Q$  – заряд кластера;  $R$  – радіус траєкторії кластера

$$R = Mv/(|Q|H). \quad (2.2)$$

Цей радіус не змінюється, якщо не змінюється  $Mv$ . Отже, для кожної величини  $Mv$  буде своя траєкторія руху, що й дає розділення за масами. Проте, щоб позбутися у формулах (2.1), (2.2) швидкості, розглянемо рух зарядженої частинки в електричному полі спектрометра. Під час проходження різниці потенціалів  $V$  частинка набирає кінетичну енергію  $Mv^2/2$  і

$$Mv^2/2 = |Q|V. \quad (2.3)$$

Порівнюючи вирази (2.2) і (2.3), дістанемо основну формулу мас-спектрометра

$$\frac{M}{|Q|} = \frac{R^2 H^2}{2V}. \quad (2.4)$$

Очевидно, що величина  $M/Q$  не змінюється при незмінних значеннях  $H$  і  $V$  і відповідає певній траєкторії руху, що відповідає заданій щілині діафрагми. На рис. 2.6 наведено схему реального приладу для розділення та вивчення властивостей кластерів. Прилад має надзвукове сопло як джерело кластерів, систему прискорювальних лінз та два сектори – магнітний і електричний (конденсатор).

До динамічних спектрометрів зі змінними полями належать часопролітні та циклотронно-резонансні мас-спектрометри.

Часопролітні мас-спектрометри застосовують завдяки широкому діапазону мас, які розділяються. Джерелом кластерів є надзвукове сопло або лазерна абляція, проте розділення кластерів ґрунтується на різній швидкості (а отже, і часі), яку набирає частинка в електричному потенціалі пролітної бази спектрометра. Схема такого спектрометра (рис. 2.7) містить імпульсне джерело заряджених кластерів, пролітну базу аналізатора та колектор.

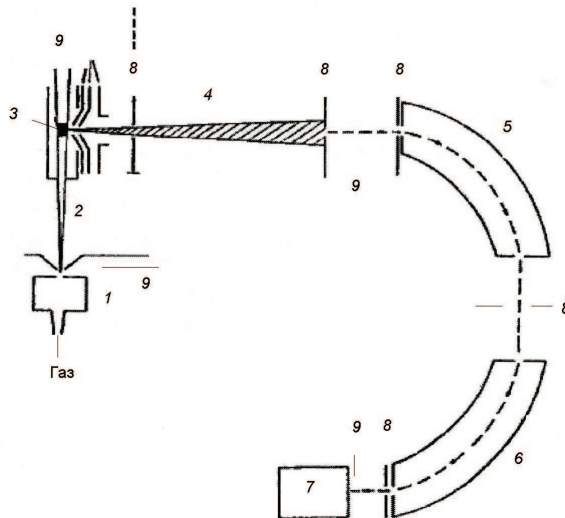


Рис. 2.6. Схема приладу для формування газових кластерів: 1 – надзвукове кластерне джерело; 2 – кластерний пучок; 3 – електронний пучок; 4 – кластерний іонний пучок; 5 – сектор магнітного поля; 6 – сектор електричного поля; 7 – детектор; 8 – діафрагми; 9 – насоси

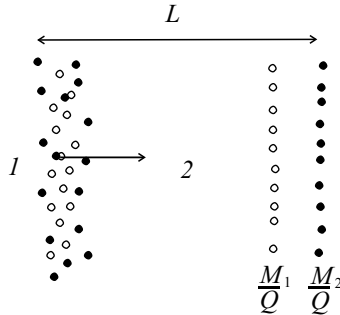


Рис. 2.7. Схема часопролітного мас-спектрометра: 1 – імпульсне джерело заряджених іонів; 2 – пролітна база аналізатора. Чорними та світлими точками відмічені кластери з різною масою  $M_1$  і  $M_2$

Заряджені частинки із зарядом  $Q$  прискорюються в електричному полі  $V$  до кінетичної енергії (2.3). Переходячи від швидкостей до тривалості прольоту через базу завширшки  $L$ , отримуємо

$$t = L \sqrt{\frac{M}{2|Q|V}}. \quad (2.5)$$

Отже, на колекторі відбувається розділення кластерів за величиною відношення  $M/Q$ .

У циклотронно-резонансному мас-спектрометрі заряджена частинка рухається по колу в однорідному магнітному полі, причому циклотронна частота  $\omega_c = 2\pi/t = |Q|B/m$  не залежить від швидкості зарядженої частинки. Прикладаючи радіочастотний імпульс, частота якого збігається з циклотронною, домагаються поглинання частоти, що відповідає заданим масі та заряду, і одержують мас-спектр.

Наступна важлива операція на шляху утворення і дослідження кластерів – це детектування кластерних іонів. Зазначимо, що, з одного боку, детектування повільних нейтральних кластерів малоефективне. З другого боку, ефективність реєстрації кластерного іона близька до одиниці, якщо він прискорюється до кінетичної енергії в декілька кілоелектронвольтів.

Наведемо ще один метод, пов'язаний з кластерною методикою – це метод віднімальної спектроскопії (depletion spectroscopy). Ця спектроскопія поширилася у зв'язку з розвитком техніки потужних лазерів (рис. 2.8) з інтенсивністю  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Мас-спектрометр 1 виділяє конкретну масу кластерних іонів інтенсивністю  $I_0$ . Ці кластери опромінюються інтенсивним лазерним пучком, що зумовлює фотоіндуковану фрагментацію. Після опромінення зали-

шається інтенсивність  $I$ , що реєструється мас-спектрометром 2:

$$I/I_0 = e^{-\sigma\Phi}, \quad (2.6)$$

де  $\sigma$  – переріз фотофрагментації;  $\Phi$  – потік лазерних фотонів. Підкреслимо, що фотон у цій схемі відіграє роль адсорбента.

*Метод індукованої електронним пучком флуоресценції.* В цьому методі, який часто називають методом EBIF (Electron Beam Induced Fluorescence), молекули або атоми кластера збуджуються у високі електронні стани електронним ударом. Після цього збуджені частинки флуоресціюють. За значень енергії електронів більше 1 кеВ поперечний переріз для дипольної взаємодії стає набагато більше від перерізу для мультиплетних взаємодій і тому починають домінувати дипольно дозволені переходи. Інформацію про початковий розподіл молекул за квантовими станами можна отримати зі спектра флуоресценції, якщо відомі ймовірності переходів у збуджені стани та ймовірності переходів у нижні стани. Метод індукованої електронним пучком флуоресценції істотно відрізняється від методу індукованої лазером флуоресценції (LIF – Laser Induced Fluorescence) тим, що початкове збудження не є селективним за довжиною хвилі. Це суттєво ускладнює інтерпретацію спектра флуоресценції, оскільки існує декілька каналів збудження молекули в певний квантовий стан. Проте цей метод успішно застосовують у дослідженнях із молекулярними та кластерними пучками.

*Метод дифракції електронів.* В методі дифракції електронів потрібні добре колімовані електронні пучки (діаметром біля 100 мкм у площині розсіювання) з енергією порядку 50 кеВ та струмом електронів у декілька мікроампер. Електрони, що перетинають кластерний пучок під прямим кутом, дають дифракційну картину, що записується на фотоплівку. Отриману дифракційну картину можна розшифрувати на основі добре відомих положень теорії явища дифракції, що спостерігається від кристалів та порошоків.

*Метод розсіювання світла.* Релеєвське розсіювання давно вже використовується для визначення середнього радіуса кластерів

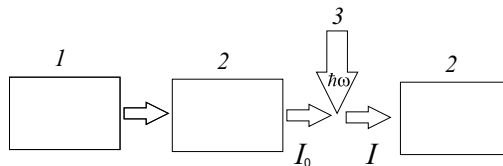


Рис. 2.8. Схема приладу спектроскопії для детектування кластерних йонів: 1 – джерело кластерів; 2 – мас-спектрометри; 3 – пучок фотонів потужного лазера



розмірами декілька десятків ангстремів. В основі методу лежить теорія Мі для розсіювання електромагнітних хвиль на однорідних сферичних частинках, що мають коефіцієнт заломлення  $n$  та магнітну сприйнятливість  $\mu = 1$ . Джерелом інформації про розміри кластерів у досліджуваному пучку є вигляд спостерегаємої картини розсіювання світла, яка стає явно характерною, коли радіус кластерів стає порівняним із довжиною хвилі випромінювання.

*Метод розсіювання частинок.* Розсіювання кластерного пучка, що поширюється через камеру, яка містить газ, можна використовувати для знаходження середнього розміру кластерів. Якщо ж замість камери з газом для розсіювання кластерного пучка використати атомний або молекулярний пучок, що перетинає кластерний пучок, то можна визначити як середній розмір кластерів, так і розподіл кластерів за розмірами (у випадку великих кластерів). У випадку мікрокластерів за рахунок розсіювання можна навіть проводити селекцію кластерів за розмірами. За допомогою методу розсіювання на газі можна вивчати різні параметри кластерних пучків.

*Лазерно-болометричний та піроелектричний методи.* Досить поширеним методом дослідження кластерних, а також молекулярних пучків є *лазерно-болометричний*. Він успішно застосовується для дослідження ван-дер-ваальсівських комплексів. В цьому методі молекули або кластери в пучку збуджуються лазерним випромінюванням, а болометром вимірюється енергія частинок пучка. Слід відмітити, що при збудженні молекул в пучку болометром детектується збільшення енергії молекулярного пучка, пов'язане з поглинанням молекулами енергії лазерного випромінювання. У випадку ж кластерних пучків болометром частіше за все детектується зменшення енергії пучка. Це пов'язано з тим, що поглинання лазерного випромінювання, як правило, призводить до дисоціації кластерів та наступного розльоту утворених фрагментів з пучка. Відбувається збіднення (виснаження) пучка. В результаті повна енергія, доставлена на болометр, зменшується. Цей метод успішно використовується в експериментах зі спектроскопії молекул та кластерів всередині нанокрапельок надплинного гелію.

Для детектування молекулярних та кластерних пучків досить часто застосовують також *піроелектричний метод*, за своєю суттю дуже близький до болометричного. Метод ґрунтується на вимірюванні енергії кластерів, що досягли поверхні активного елемента піроелектричного приймача, де ця енергія перетворюється в тепло, в результаті чого індукується сигнал, який після підсилення детектується осцилографом.

Зупинімося коротко на експерименті з вимірювання  $IP(R)$  лужних металів. У піч, нагріту до 1075 К, поміщали лужний метал, наприклад, натрій, і нагнітали буферний газ (Ne, Ar, Xe),

тиск якого підтримували постійним ( $\sim 10^5$  Па). В пічній стінці робили малий отвір (сопло), який з'єднував піч з камерою, тиск газу в якій був набагато нижчим. Так досягали надзвучового витікання пари натрію і буферного газу в камеру. В процесі фотойонізації нейтральні комплекси  $\text{Na}_N$  втрачали електрони і, будучи позитивно зарядженими, потрапляли в квадрупольний мас-аналізатор, де одночасно вимірювали відношення  $M/(e\Delta N)$  і сила струму ( $M$  – маса кластера,  $Q = e\Delta N$  – його заряд). Розмірні залежності  $\text{IP}(N)$  виміряно для  $\text{K}_N$  ( $N < 40$ ),  $\text{Li}_N$  ( $N < 25$ ),  $\text{Mg}_N$  ( $N < 25$ ),  $\text{Zn}_N$  ( $N < 25$ ),  $\text{Al}_N$  ( $N < 70$ ),  $\text{Bi}_N$  ( $N < 60$ ).

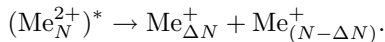
### 2.3. Критерій Релея. Кулонівська нестійкість зарядженої краплі

Сформований кластерний пучок зазвичай перетинається з пучком електронів або інших енергетичних частинок, унаслідок чого розпадаються кластери. Дисоціація на фрагменти відбувається спонтанно, якщо кластер є настільки збудженим, що зміна його вільної енергії перевищує енергію зв'язку фрагментів. Символьно цей процес можна позначити так:



де  $\text{Me}_N^*$  – кластер  $\text{Me}_N$  у збудженому стані. Канал дисоціації з  $\Delta N = 1$  називають випаровуванням атома. Продукти розпаду, як і первинні кластери, переважно збуджені, тому висока імовірність реалізації ланцюга послідовного випаровування. Послідовні акти випаровування зумовлюють появу сукупності гарячих кластерів, які утворюють комплексний мас-спектр.

Для багатозаряджених кластерів можливим є механізм розпаду через відокремлення заряджених фрагментів. Для двократно йонізованих кластерів цей процес позначають так:



Фрагменти можуть відокремлюватися під впливом світла, зіткнень, або спонтанно.

Є так звана *задача Релея* про те, що в разі надання краплі досить значного заряду, вона втрачає стабільність і розпадається (вибухає) на дрібні фрагменти. При відомих значеннях радіуса краплі та енергії поверхневого натягу потрібно визначити заряд, при якому крапля ще залишається стабільною.

Щоб розв'язати цю задачу, Релей порівняв енергії сферичної краплі і деформованої, яка має форму витягнутого сфероїда [19,

20, 23, 31, 32] (див. рис. 2.9). Потенціальну енергію зарядженої краплі Релей записав у вигляді

$$U = \frac{Q^2}{2C} + \tau S, \quad (2.7)$$

де  $Q$  – заряд краплі,  $C$  – ємність краплі-сфероїда,  $\tau$  – поверхневий натяг,  $S$  – площа поверхні краплі.

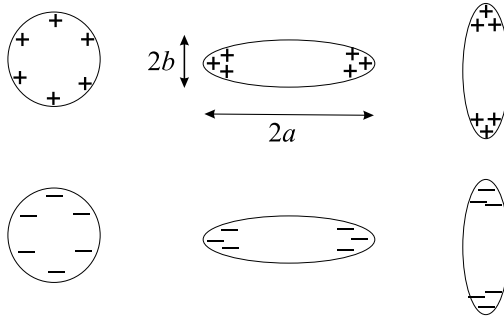


Рис. 2.9. Якісна схема деформації зарядженої сферичної краплі у витягнутий або сплюснений сфероїд. Схема деформації для ідеальної сфери не залежить від знака (однойменні заряди відштовхуються)

Електричну ємність кластерів сферичної форми визначають тривіально:  $C = \epsilon R$  (в атомних одиницях), де  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища, у якому знаходиться сфера.

Ємність і площа поверхні сплюсненого еліпсоїда обертання – сфероїда ( $a = b > c$ ) дається виразами:

$$C = \frac{\epsilon \sqrt{a^2 - c^2}}{\arccos(c/a)}, \quad S = 2\pi a \left( a + \frac{b^2}{2ap} \ln \frac{1+p}{1-p} \right). \quad (2.8)$$

Для витягнутого сфероїда ( $a > b = c$ ):

$$C = \frac{\epsilon \sqrt{a^2 - b^2}}{\ln \left( \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right)}, \quad S = 2\pi b \left( b + \frac{a}{p} \arcsin p \right), \quad (2.9)$$

$a^2 - p^2 a^2 = a^2 - c^2 = b^2$ ,  $p$  – ексцентриситет, який виражає ступінь відхилення сфероїда від сфери:

$$p = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}.$$

Виконуючи в цих виразах перехід  $b = a = R$ , отримуємо формулу для ємності сфери  $C = \epsilon R$  і площі поверхні сфери  $S = 4\pi R^2$ .

Застосовуючи описану модель, розглянемо як змінюється ємність кластера- диска в разі змінення його форми від сильно сплюснутої до сильно витягнутої, маючи, таким чином, на початку диск одноатомної товщини, а в кінці – одноатомну нитку. Об'єм кластера впродовж такої еволюції залишається незмінним. З рис. 2.10 видно, що розмірна залежність ємності  $C$  від висоти  $H$  (півосі  $a$  еквівалентного сфероїда) має мінімум у точці, яка відповідає еквівалентній сфері; в граничних випадках диска і нитки ємності приблизно у 2 і 5 разів, відповідно, більші.

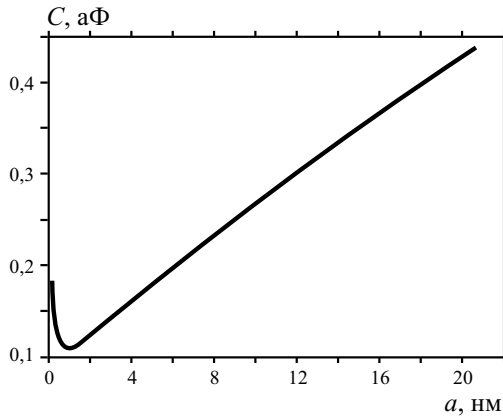


Рис. 2.10. Залежність ємності кластера-циліндра Au у вакуумі при зміні його форми від диска до нитки при фіксованому об'ємі  $1 \text{ нм}^3$ . Крайня ліва точка – ємність диска одноатомної товщини, крайня права – нитки атомного діаметру

Підставляючи вирази (2.8) і (2.9) у (2.7), для сфероїда маємо

$$U(p) = \frac{Q^2 \sqrt[3]{1-p^2}}{4R\epsilon p} \ln \left( \frac{1+p}{1-p} \right) + 2\pi R^2 \tau \left( \sqrt[3]{1-p^2} + \frac{\arcsin(p)}{p\sqrt[6]{1-p^2}} \right). \quad (2.10)$$

Якщо об'єм сфери дорівнює об'єму сфероїда, то

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi a^2 b \Rightarrow a^2 b = R^3,$$

де  $R$  – радіус сфери.

**Критерій Релея.** Для того щоб відповісти на запитання про стабільність зарядженої краплі, потрібно з'ясувати характер залежності (2.10) при малих значеннях ексцентриситету. Вираз (2.10) необхідно розкласти у ряд за малим значенням параметра  $p \ll 1$ .

Розклад залежності  $U(p)$  (2.10) до 4-го порядку за  $p$  виглядає так:

$$U(p) = \frac{Q^2}{2\epsilon R} + 4\pi R^2 \tau + \frac{p^4}{45} \left( 8\pi R^2 \tau - \frac{Q^2}{2\epsilon R} \right). \quad (2.11)$$

Поняття критичного заряду краплі  $Q_R$ , при якому вона втрачає стабільність, ввів Релей (Rayleigh).

Змінюючи  $Q$  до критичного заряду  $Q_R$ , при якому вираз у дужках рівняння (2.11) дорівнює нулю, маємо

$$Q_R = \pm \sqrt{16\pi\epsilon R^3 \tau}. \quad (2.12)$$

Це і є критерій Релея.

при  $Q < Q_R$  і незначних деформаціях крапля прагне повернутися до сферичного стану

$$dU(p)/dp \geq 0$$

і мінімум залежності  $U(p)$  буде при  $p = 0$ , тобто крапля є стійкою сферою.

При  $Q > Q_R$  крапля є нестабільною

$$dU(p)/dp \leq 0$$

і мінімум залежності  $U(p)$  буде при  $p \rightarrow \infty$ , тобто крапля розпадається на декілька дрібних стійких сферичних крапель.

**Кулонівська нестабільність багаторазово заряджених кластерів.** Унаслідок фотойонізації кластерного пучка утворюються як одноразово, так і дворазово заряджені кластери. В усіх експериментах через деякий час після йонізації проводять вторинний мас-аналіз кластерів. Отже, вимірюють кількість йонізованих фракцій кластерів, які за цей час встигли дисоціювати або розпастися. За їх інтенсивністю визначають ймовірність розпаду і коефіцієнт дроблення.

Для дворазово заряджених кластерів натрію виявлено два ефекти. Суть першого полягає в тому, що найменшим дворазово зарядженим кластером є  $\text{Na}_{27}^{2+}$ . Також виявлено, що  $\text{Na}_{27}^{2+}$  може розпадатися на  $\text{Na}_{13}^+ + \text{Na}_{14}^+$ , або дисоціювати на  $\text{Na}_{26}^{2+} + \text{Na}$ . Ці процеси відбуваються з приблизно однаковою ймовірністю. Для кластерів з більшою кількістю атомів імовірнішим стає другий процес. За допомогою простих аргументів було доведено, що для  $\text{Na}_{27}^{2+}$  бар'єр розпаду приблизно дорівнює енергії з видалення одного атома.

В [31] досліджували нестабільність більш ніж дворазово заряджених кластерів натрію. Кластери формували в газоагрегаційному джерелі, після чого багаторазово іонізували ексімерним лазером  $\text{ArF}$  (6,4 еВ). Іонізовані кластери нагрівали, щоб зменшити вплив процесів випаровування. У кінцевому мас-спектрі видно стабільні кластери  $\text{Na}_N^{z+}$ , заряд яких  $z$  відповідав критичному

“розміру”  $N_c$  ( $N_c$  – кількість атомів у критично зарядженому кластері). Критичні розміри для  $z = 2, 3, 4, 5, 6$  і  $7$  приблизно дорівнюють відповідно  $27, 64, 123, 208, 321$  і  $448$ .

Досліджено також розмірно-селективні пучки багаторазово заряджених кластерів золота. Йонізовані фрагменти кластерів, які зіткнулися з атомами інертного газу, аналізували за масою. Аналіз фрагментів з первинних кластерів у діапазоні від  $Au_9^{2+}$  до  $Au_{18}^{2+}$  продемонстрував такі закономірності:

- розпад кластера на фракції є більш імовірним, ніж випаровування, якщо кластер містить парну кількість атомів;
- зі зменшенням розміру початкового кластера ймовірність розпаду порівняно з імовірністю випаровування збільшується.

Крім того, модель, яку використовують для опису процесів розпаду в ядерній фізиці, адаптована для опису розпаду кластерів. З аналізу повної енергії як функції від форми кластера випливає, що для реалізації розпаду необхідно подолати енергетичний бар'єр. Доведено, що у разі, якщо  $z^2/N$  перевищує деяке критичне значення  $z^2/N_c = 40\pi r_s^3 \tau / 3e^2$ , то бар'єр обнулюється і спостерігається спонтанний розпад кластера. Для дворазово заряджених кластерів Au розраховане значення критичного розміру дорівнює  $N_c = 5$ , що досить добре узгоджується з експериментальним значенням  $N = 9$ . Для заряджених кластерів натрію виявлено, що вони є стійкими при  $z^2/N \leq 0, 125$ .

Незважаючи на непогане узгодження з експериментальними даними, слід мати на увазі, що ця модель не враховує оболонкової структури кластерів, хоча процеси розпаду кластерів включають не лише деталі електронної, а й геометричної структури. Вивчення механізмів розпаду є важливим напрямом розвитку фізики металевих кластерів.

## 2.4. Застосування кластерних пучків

Взаємодія низько- і високоенергетичних кластерних пучків металів, напівпровідників і сплавів (стопів) з твердою поверхнею інтенсивно досліджується через широке прикладне застосування кластерних пучків у техніці. Переважно вони застосовуються для модифікації властивостей поверхні за рахунок осадження плівок або її обробки, а також під час отримання нових матеріалів. Цей інтерес зумовлений важливістю мати поверхню з певними властивостями у різних областях сучасної технології, включаючи мікроелектроніку, оптоелектронні пристрої, електрохімію, системи з великою пам'яттю, плазмові дисплеї. Головне застосування кластерних пучків пов'язано з отриманням матеріалів, зібраних із кластерів, які характеризуються специфічними властивостями і утворюють різні типи наноструктур. Якщо мати на увазі процес

зіткнення кластерів з поверхнею, то цікавість до нього пов'язана з трьома застосуваннями – для отримання мікроплівок, нових матеріалів і обробки (очищення) поверхні.

*Осадження плівок.* За допомогою кластерних пучків можна виготовляти однорідні тонкі плівки різних матеріалів – металеві, діелектричні, напівпровідникові, органічні. У випадку використання низькоенергетичних кластерів їх енергія в момент зіткнення з поверхнею визначається, переважно, масою атомів використаної для отримання кластерів речовини, типом газу-носія і умовами в лазерному джерелі кластерного пучка. Енергія кластерів у пучку складає 0,1...0,5 еВ на атом. У випадку використання високоенергетичних пучків кластерних йонів енергія останніх визначається електричним потенціалом, що прискорює йони. У цьому разі однозарядні металеві кластери (Al, Co, Cu, Fe, Vо або Ti), що містять від  $10^3$  до  $10^4$  атомів, прискорюються в електричному полі до енергії 10 еВ на атом і осаджуються на поверхню. Експериментально встановлено, що морфологія плівки, що осаджується, істотно залежить від кінетичної енергії кластерів, що падають на поверхню.

*Отримання нових матеріалів.* За допомогою низькоенергетичних кластерних пучків можна отримати утворені із кластерів плівки з невідомими раніше морфологією і властивостями. Взаємодія кластерного пучка з підкладкою, на яку він направлений, залежить від енергії і розміру кластера. Якщо енергія незначна (зазвичай нижче 1 еВ на атом), кластер осаджується на поверхню без фрагментизації. Він прилипає до поверхні і його атоми розтікаються по ній. У цьому разі кластер зіштовхується з поверхнею подібно рідкій краплі і утворює з нею плоский контакт. Далі атоми зовнішньої поверхні кластера розходяться по всій поверхні через дифузійний рух. В результаті атоми утворюють тонку плівку на поверхні підкладки. Залежно від умов (складу, розміру й інтенсивності потоку кластерів, що падають, природи і температури поверхні, рівня вакууму у камері, де осаджуються плівки) можна отримати наноструктурні плівки із матеріалів різного типу (металів, напівпровідників, органічних матеріалів, стопів) з різними властивостями.

Плівки із нових матеріалів можна виготовляти також нанесенням на підкладку твердої матриці із інертного газу (наприклад, Ar і Kr) і наступного бомбардування її твердими кластерами. Ці матеріали є однорідними плівками з зануреними в них кластерами близьких розмірів (оскільки в пучку превалюють "магічні" кластери). Вони можуть бути фільтрами, оскільки кластери поглинають у певній смузі спектра). Спектральні характеристики таких фільтрів залежать від сорту, розміру і щільності кластерів. У випадку прозорої матриці ці матеріали можуть застосовуватися як елементи оптоелектроніки. У процесі поглинання кластерів, як і у випадку поглинання атомів, можливе насичення, тому плівки,

що розглядаються, можуть бути оптичними заслонами через їх нелінійну прозорість.

Плівки з кластерами (Fe, Co, Ni) є магнітними наноструктурами. Вони подібні магнітним матеріалам, що складаються із доменів. Однак оскільки розмір окремих зерен цих плівок, тобто розмір окремих кластерів, у декілька разів менше доменів у звичайних магнітних матеріалах, магнітне поле насичення для цих нових матеріалів менше. До того ж близькі розміри зерен-кластерів забезпечують більш високу точність і селективність приладів, в яких використовують ці магнітні матеріали. Крім того, можливість змінювати тип і розмір запроваджених кластерів дозволяє керувати параметрами магнітних плівок. Тому плівки із запровадженими кластерами, як і матеріали, що складаються із кластерів, є перспективними для виготовлення точних приладів.

Доречно зауважити, що кластери, які формуються агломерацією атомів, у тому числі на поверхні твердих тіл, є новим станом речовини. Вони мають унікальні властивості, які залежать від їх розміру, форми, складу і характеристик частинок, з яких вони складаються. Хімічні властивості стабільних металевих кластерів можуть бути схожими на властивості різних атомів періодичної системи. Так, наприклад, хімічні властивості кластера  $Al_{13}$  схожі на властивості атомів галогену, в той час як алюміній є металом. Властивості кластера  $SAI_{12}$  схожі на властивості атома інертного газу, а властивості кластера  $NAI_{12}$  – на властивості атома лужного металу. Отже, можна збирати кластери як “суператоми”. Імовірно, з таких кластерів як із “будівельних блоків” можна синтезувати кристали. Реальна перевага використання кластерів з цією метою полягає в тому, що властивості кластерів можна змінювати, варіюючи їх розмір і склад. Проведені розрахунки показали, що кластерні тверді тіла, створені на базі цих “суператомів”, повинні бути метастабільними. При цьому, хоча атоми, з яких зроблені кластери, є металами, зв'язок між кластерами може бути або доволі слабким (типу Ван-дер-ваальсового), або сильним (типу йонного), а самі кристали із цих кластерів можуть бути неметалами.

*Обробка поверхні.* Високоенергетичні кластерні пучки використовуються також для обробки поверхні. За допомогою високоенергетичних кластерів можна робити отвори в металевій фользі, виготовляючи так сита, формувати кратери на поверхні твердих тіл, чистити й згладжувати поверхню. Високоенергетичні пучки використовують також в літографії. У випадку створення дірок і формування кратерів кожний окремих кластер подібний малому снарядові. Розмір зробленого кластером отвору залежить від його розміру й енергії. Чим більше енергія кластера, тим більший діаметр отвору. Тим самим можна керувати розміром і щільністю отворів у ситі. Однак, на відміну від атомних пучків (розміри утворених дефектів порівняні з розмірами цих атомів), розмі-



ри отворів від кластерних пучків істотно перевищують розміри кластерів. Якщо сфокусований пучок атомних йонів Ga дозволяє створити на поверхні пляму діаметром 8 нм, то під дією швидких металевих кластерів розміром 10 нм у мікронній фользі утворюється отвір діаметром близько 1 мкм. Відмітимо, що механізми утворення настільки великих отворів досі залишаються нез'ясованими. Як носії потоку енергії кластерні пучки застосовуються також для очищення поверхні. При цьому поверхневі атоми вибиваються швидкими кластерами.

Використання високоенергетичних кластерних пучків у літографії дозволяє отримати гладенькі поверхні і різкі межі. Наприклад, при виготовленні шестигранних ямочок на поверхні боросилікатного скла (пірекса) з дуже різкими краями. Поверхня дна ямок була такою, як і вихідна поверхня матеріалу. Детальні дослідження показують, що при зіткненні кластера з поверхнею, вона плавиться. Отже високоенергетичні кластерні пучки використовують для згладжування грубих структурованих металевих поверхонь. Зокрема, при обробці грубої поверхні структурованої плівки міді кластерними йонами  $\text{Cu}_N$  ( $N = 1400$ ,  $E_{\text{kin}} = 18 \text{ eV} \cdot \text{атом}^{-1}$ ) її поверхня істотно згладжується [23]. Цей ефект зростає із збільшенням розмірів кластерів від 15 до 72 нм.

### Задачі

1. Визначити повну кількість атомів  $N$  у кластері-кубоектаєдрі, зображеному на рис. 2.11, а.

*Розв'язання.* Поверхня кубоектаєдра складається з шести квадратів та восьми рівнобічних трикутників. Кубоектаєдр має 24 ребра та 12 вершин. Нехай на ребрі кубоектаєдра розміщується  $\kappa$  атомів ( $\kappa \geq 2$ ). Позначимо кількість вершин у кластері  $p$  ( $p = 12$ ), кількість ребер  $q$  ( $q = 24$ ), кількість квадратів  $r$  ( $r = 6$ ), кількість трикутників  $s$  ( $s = 8$ ). Тоді кількість атомів на повністю заповненій поверхні визначимо так:

$$\Delta N = p + q(\kappa - 2) + r(\kappa - 2)^2 + \frac{s(\kappa - 2)(\kappa - 3)}{2} = 10\kappa^2 - 20\kappa + 12.$$

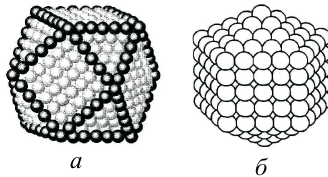


Рис. 2.11. Щільноупаковані кластери-багатогранники: кубоектаєдр (а), зрізаний декаєдрон (б)

Звідси випливає, що повна кількість атомів у кубоектаедрі

$$\begin{aligned}
 N &= 1 + \sum_{\kappa'=2}^{\kappa'=\kappa} (10\kappa'^2 - 20\kappa' + 12) = 1 + \sum_{\kappa'=1}^{\kappa'=\kappa} (\dots) - 10 + 20 - 12 = \\
 &= \frac{10}{3}\kappa^3 - 5\kappa^2 + \frac{11}{3}\kappa - 1. \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

Для кластера, зображеного на 2.11, а  $\kappa = 7$  і  $N = 923$ .

Формулу (2.13) легко перевірити. Нехай  $\kappa = 2$ , тоді  $N = 13$ . Цей кластер складається з одного атома в центрі і 12 атомів у першій координаційній сфері (першому шарі навколо центрального атома).

2. Визначити кількість атомів у кластері – зрізаному декаедроні, зображеному на рис. 2.11, б.

*Розв'язання.* На одному ребрі декаедрона кількість атомів  $\kappa = 5$ . Тому повна кількість атомів у такому кластері складає  $N = 309$ .

### Основні запитання і завдання

1. У чому полягає суть дифракційних, мас-спектрометричних методів і методів електронної мікроскопії для дослідження кластерів, наноматеріалів і композитів?
2. Опишіть експериментальні методи досліджень кластерних пучків.
3. Наведіть принциповий опис: мас-спектрометра, мас-аналізатора, явища фотойонізації.
4. Які принципи роботи скануючої тунельної і силової мікроскопії? Наведіть приклади практичного застосування.
5. Які існують технології вирощування квантових точок?
6. Як класифікують нанокристали за їхніми фізичними властивостями?
7. Наведіть приклади застосування кластерних пучків.
8. У чому суть релеевської моделі нестійкості зарядженої краплі?
9. Сформулюйте критерій нестійкості Релея.

## Розділ 3.

# МЕТОД ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ І ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Однорідний твердий метал є складною фізичною системою корельованих електронів та йонів із сильною взаємодією між ними. Під час опису поверхні металу і властивостей металевих кластерів виникають значні проблеми, оскільки необхідно розглядати дуже неоднорідні системи. У найпростішому випадку йонна підсистема модулюється позитивним компенсвальним фоном (желе). У цьому разі розподіл іонів не залежить від просторового розподілу електронів і жорстко заданий. З наближенням низьких температур електронну підсистему метала або кластера можна також розглядати як неоднорідну вироджену електронну рідину на фоні східчастого желе.

Успішному розвитку теорії поверхневих властивостей металів сприяє самоузгоджена теорія рівноважного стану неоднорідного електронного газу – метод функціонала густини (МФГ) [33]. Теорію металевої поверхні не можна було побудувати, поки не існувало задовільного опису однорідної системи. Особливості неоднорідного електронного газу полягають у тому, що:

- в об'ємі металу дискретність ґратки є причиною досить плавної модуляції густини електронів провідності, а поблизу поверхні металу концентрація електронів спадає від свого об'ємного значення практично до нуля на відстанях близько декількох сталих ґратки, що і призводить до значної неоднорідності перехідного шару;

- у розрахунках характеристик металевої поверхні першорядну роль відіграє самоузгоджене визначення профілів електрон-

ної концентрації та електростатичного потенціалу.

### 3.1. Варіаційна концепція

**Теорема Хоенберга–Кона–Мерміна.** П. Хоенберг і В. Кон довели, що енергія основного стану системи з  $N_e$  електронів у зовнішньому полі з потенціалом  $v(\mathbf{r})$  є функціоналом неоднорідної концентрації електронів  $n_e(\mathbf{r})$ . Цей функціонал можна подати у вигляді

$$E_v[n_e] = - \int v(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n_e(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n_e], \quad (3.1)$$

де  $G[n_e]$  є універсальним функціоналом концентрації  $n_e(\mathbf{r})$ . Універсальність функціонала  $G[n_e]$  означає, що в нього немає явної залежності від зовнішнього поля  $v(\mathbf{r})$  (це поле формується йонами металу). Умовою мінімуму функціонала (3.1) при фіксованій кількості електронів

$$\int n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e \quad (3.2)$$

є рівняння Ейлера–Лагранжа

$$\mu_e = \frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (3.3)$$

яке визначає істинну концентрацію  $n_e(\mathbf{r})$  в системі. Тут  $\mu_e$  – множник Лагранжа, який збігається з хімічним потенціалом електронів при  $N_e \gg 1$ . Електростатичний потенціал  $\phi(\mathbf{r})$  системи визначають за рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e[n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad (3.4)$$

де  $n_i(\mathbf{r})$  – концентрація йонів (концентрація позитивного заряду дорівнює концентрації йонів, помноженій на валентність  $Z$ ), які створюють потенціал  $v(\mathbf{r})$ ,  $e$  – елементарний позитивний заряд. Тоді (3.3) можна переписати у вигляді

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (3.5)$$

Рівняння (3.4) і (3.5) дають змогу визначити рівноважний розподіл концентрації  $n_e(\mathbf{r})$  і забезпечують самоузгодження для кулонівського потенціалу  $\phi(\mathbf{r})$ .

Теорему Хоенберга–Кона для ненульових температур узагальнив Д. Мермін [33]. Він довів, що у великому канонічному ансамблі при температурі  $T$  розподіл концентрації  $n_e(\mathbf{r})$  при заданих

$v(\mathbf{r})$  і  $\mu_e$  визначається мінімумом термодинамічного функціонала

$$\Omega_{v-\mu_e}[n_e] = - \int \{v(\mathbf{r}) - \mu_e\} n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n_e], \quad (3.6)$$

де функціонал вільної енергії неоднорідного електронного газу системи  $F[n_e] = E[n_e] - TS[n_e]$  не залежить від  $\phi(\mathbf{r})$  явно,  $S[n_e]$  – функціонал ентропії електронної підсистеми. Подальша процедура визначення  $n_e(\mathbf{r})$  з умови мінімуму  $\Omega[n_e]$  зберігається такою самою, як і для нульової температури.

Систему з  $N_e$  електронів у зовнішньому полі  $v(\mathbf{r})$  зазвичай описують за допомогою або хвильової функції  $\Psi$ , або концентрації частинок. У першому випадку доводиться оперувати з  $3N_e$  змінними, а в другому – з  $n_e(\mathbf{r})$ , що залежить тільки від трьох координат. Тому за допомогою стаціонарного функціонала енергії значно простіше визначати енергію основного стану і профіль концентрації, ніж за допомогою загальноприйнятого принципу Релея–Рітца для енергії  $E[\Psi]$ , оскільки мінімізацію проводять по відношенню до  $n_e(\mathbf{r})$ , а не  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ . Ефективність МФГ пов'язана з наявністю цілої низки досить простих і вдалих наближень для  $G[n_e]$ , які, проте забезпечують потрібну точність обчислень.

У виразі (3.1)  $G[n_e]$  є сумою кінетичної, обмінної (exchange) і кореляційної (correlation) енергій квазіоднорідного електронного газу концентрації  $n_e(\mathbf{r})$ , що у наближенні локальної густини можна записати як

$$G[n_e] = \int g(n_e) d\mathbf{r}, \quad (3.7)$$

де  $g(n_e) = n_e \varepsilon_J(n_e)$ ,  $g(n_e)$  і  $\varepsilon_J(n_e)$  – відповідно об'ємна густина енергії і енергія на один електрон:

$$\varepsilon_J = \varepsilon_t + \varepsilon_{\text{ex}} + \varepsilon_{\text{cor}}. \quad (3.8)$$

Індекс  $J$  позначає модель желе (Jellium).

Квазіоднорідне наближення будують так: спочатку отримують вираз енергії для однорідного газу (у якому концентрація електронів постійна, тобто  $\bar{n}_e$ ), а потім формально у цьому виразі виконують заміну  $\bar{n}_e \rightarrow n_e(\mathbf{r})$ .

Внесок від кінетичної й обмінної енергій виродженого електронного газу записують як

$$\varepsilon_t = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{10} k_F^2, \quad \varepsilon_{\text{ex}} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F, \quad (3.9)$$

де хвильове число Фермі  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ .

Наведемо процес отримання виразів (3.9).

З урахуванням дворазового спінового виродження кількості станів  $dZ(p)$  вільних електронів в об'ємі  $V$  та інтервалі імпульсів  $(p, p + dp)$

$$dZ(p) = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (3.10)$$

де  $(2\pi\hbar)^3$  – об'єм елементарної комірки у фазовому просторі. Електрони при  $T = 0$  заповнюють усі стани з імпульсами від 0 до  $p_F$  відповідно до принципу Паулі:

$$N_e = \int_0^{p_F} dZ(p). \quad (3.11)$$

В результаті маємо

$$p_F \equiv \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n_e)^{1/3}, \quad (3.12)$$

де  $n_e = N_e/V$ .

Кінетична енергія електронної рідини на один електрон

$$\varepsilon_t = \frac{1}{N_e} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} dZ(p). \quad (3.13)$$

Використовуючи формулу (3.12), отримаємо перший із виразів (3.9).

Розраховуючи обмінну енергію, слід пам'ятати, що для однорідного електронного газу класична (електростатична) сумарна кулонівська енергія дорівнює нулю через наявність у металі компенсувального позитивно зарядженого фону. Згідно з принципом Паулі відбувається кореляція між електронами з паралельними та антипаралельними спінами. Тому поблизу кожного електрона концентрація сусідів знижується, тобто виникає *обмінна (або обмінно-кореляційна) дірка*. Потенціальну енергію в наближенні Фермі-дірки можна розглядати як електростатичну взаємодію між електроном на початку координат та створюваною ним навколо себе діркою із концентрацією заряду  $en[g(r) - 1]$ , де  $g(r)$  – *парна кореляційна функція* електронів:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{2} \left[ \frac{j_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2, \quad j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}. \quad (3.14)$$

Тоді

$$\varepsilon_{ex} = \frac{1}{N_e} \frac{e^2}{2} \int_0^\infty \frac{n[g(r) - 1]}{r} dr. \quad (3.15)$$

В результаті інтегрування маємо другий із виразів (3.9).

Кореляційний внесок обчислювали багато авторів [33]. В одно-рідному електронному газі для металевих концентрацій значення  $\varepsilon_{\text{cor}}$  в різних апроксимаціях збігаються з точністю, не гіршою ніж 1...2 %.

Метод функціонала густини ґрунтується на локальному наближенні для потенціалу обмінно-кореляційної взаємодії, і тому він дійсний для повільно змінної густини.

**Електронний газ з повільно змінною густиною.** В роботі Хоненберга і Кона розглянуто апроксимацію для системи, густина якої мало змінюється на відстанях близько  $k_F^{-1}$ , де  $k_F(n_e(\mathbf{r}))$  – залежне від координати хвильове число ферміївського електрона. Таке “квазіоднорідне” наближення справедливе, якщо виконуються нерівності

$$\left| \frac{\nabla n_e(\mathbf{r})}{n_e(\mathbf{r})} \right|, \quad \left| \frac{\nabla^2 n_e(\mathbf{r})}{\nabla n_e(\mathbf{r})} \right| \ll k_F(n_e(\mathbf{r})). \quad (3.16)$$

У цьому разі функціонал  $G[n_e]$  можна розкласти у так званий градієнтний ряд:

$$G[n_e] = \int \left[ g + g_2^{(2)} |\nabla n_e|^2 + g_4^{(2)} (\nabla^2 n_e)^2 + \right. \\ \left. + g_4^{(3)} \nabla^2 n_e |\nabla n_e|^2 + g_4^{(4)} |\nabla n_e|^4 + \dots \right] d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

в якому всі коефіцієнти  $g_m$  є функціями  $n_e(\mathbf{r})$ . Їх можна визначити з умови одночасного виконання плавності й малості варіацій густини  $n_e(\mathbf{r})$ . Величина  $g_2$  є поправкою Вейцзеккера–Кіржніца:

$$g_2 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{72n_e(r)}. \quad (3.18)$$

Усі інші градієнтні доданки ряду (3.17) остаточно визначив С. Ходж. Під час проведення якісних оцінок характеристик поверхні, в принципі, можна обмежитися першою градієнтною поправкою.

**Удосконалені методи Томаса–Фермі та Хартрі–Фока.** Практично МФГ застосовують у вигляді модифікованих методів Томаса–Фермі і Хартрі–Фока (або Кона–Шема) при описі багаточастинкових систем. Перший із них полягає в розв’язанні рівнянь Ейлера–Лагранжа. В цій схемі спочатку варто виписати дію системи, що збігається з функціоналом  $\Omega_{v-\mu_e}[n_e, n_i]$ , а лагранжіан  $L$  електронної системи, наприклад, у моделі йонного желе (jellium model) з урахуванням першої градієнтної поправки при  $T=0$  має вигляд

$$L = \frac{e}{2} \phi(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] + g(n_e) + g_2 |\nabla n_e|^2 - \mu_e n_e - \mu_i n_i, \quad (3.19)$$

де  $n_e(\mathbf{r})$ ,  $n_i(\mathbf{r})$  і  $\nabla n_e(\mathbf{r})$  мають зміст *узагальнених координат і швидкостей*. Тоді з

$$\frac{\partial L}{\partial n_e} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla n_e} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial n_i} = 0$$

впливають шукані рівняння:

$$\mu_e = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial g}{\partial n_e} + \frac{\partial g_2}{\partial n_e} (\nabla n_e)^2 - 2g_2 \left( \nabla^2 n_e + \frac{2}{r} \nabla n_e \right), \quad (3.20)$$

$$\mu_i = -eZ\phi(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Інший шлях розв'язання задачі зводиться до мінімізації хартрі-фоківської енергії. За аналогією з виразом (3.5) з умови мінімуму енергії отримуємо рівняння

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (3.22)$$

де

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (3.23)$$

– обмінно-кореляційний потенціал (енергія),  $E_{xc} = E_{ex} + E_{cor}$ , а  $T_s$  – кінетична енергія невзаємодіючого електронного газу. Рівняння (3.20) і (3.22) варто розв'язувати разом з рівнянням Пуассона (3.4). У квантовомеханічній версії це аналогічно самоузгодженому розв'язку системи одночастинкових хвильових рівнянь

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

де

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = +e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad n_e(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\psi_j(\mathbf{r})|^2.$$

Ці рівняння разом з виразом (3.4) утворюють систему так званих рівнянь Кона–Шема. Їх розв'язок дає докладнішу та істинну інформацію, ніж (3.22), однак є громіздким, тому під час дослідження поверхневих властивостей рідких металів використовують наближення, які базуються на модернізованому методі Томаса–Фермі. Отримати точний розв'язок рівняння (3.20) неможливо, оскільки неможливо встановити весь градієнтний ряд, тому зазвичай обмежуються другим або четвертим порядком розкладання. Розв'язуючи рівняння (3.24), кінетичну енергію електронів завжди враховують точно.



### 3.2. Моделі металу

**Функціонал густини** [19, 20, 23, 34]. Енергію основного стану  $E$  і електронну концентрацію  $n_e(\mathbf{r})$  системи електронів і ядер можна визначити самоузгодженим розв'язанням рівнянь Кона–Шема

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u([n_e]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_e]; \mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \theta(\mu - \varepsilon_j), \quad (3.26)$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \langle \psi_j | \nabla^2 | \psi_j \rangle \theta(\mu - \varepsilon_j) + \int n_e(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int n_e(\mathbf{r}) u([n_e]; \mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n_e] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{e^2 \tilde{Z}_\alpha \tilde{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (3.27)$$

де  $\tilde{Z}_\alpha$  – заряд ядра і

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_\alpha \frac{e^2 \tilde{Z}_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (3.28)$$

$$u([n_e]; \mathbf{r}) = \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'. \quad (3.29)$$

Конфігурація ядер  $\mathbf{R}_\alpha$  має відповідати мінімуму  $E$ .

**Псевдопотенціал** [34]. Завдяки переходу до функціонала густини багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної. Подальше спрощення досягається введенням псевдопотенціалу. Валентні кон-шемівські орбіталі, що мають вузли, зумовлені ортогональністю до сильно локалізованих хвильових функцій внутрішніх станів, замінюються валентними псевдоорбіталами, що ідентичні істинним орбіталам зовні остова і швидко загасають всередині нього. Тоді потенціал зовнішнього поля  $v(\mathbf{r})$  у виразі (3.28) можна замінити електрон-йонним псевдопотенціалом

$$\sum_\alpha \left[ \frac{-eZ_\alpha}{r} + p_\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right], \quad (3.30)$$

де  $p_\alpha(r)$  – його короткодіяна відштовхувальна компонента. Тепер валентність  $Z_\alpha$  замінює заряд ядра  $\tilde{Z}_\alpha$  у виразі (3.27), і роль остова в (3.25) – (3.27) значно знижується.

У найпростішому випадку за версією Ашкрофта

$$p(r) = \begin{cases} +Ze/r, & (r < r_c), \\ 0, & (r > r_c) \end{cases} \quad (3.31)$$

і в теорію вводиться єдиний параметр для кожного металу – радіус остова  $r_c$  псевдопотенціалу.

**Модель желе.** Псевдопотенціальна теорія заміняє реальні йони на псевдойони. У свою чергу, модель желе заміняє псевдойони однорідним позитивно зарядженим фоном концентрації

$$n_+(\mathbf{r}) = \bar{n}_e \theta(\mathbf{r}), \quad (3.32)$$

де функція  $\theta(\mathbf{r})$  дорівнює одиниці всередині і нулю поза поверхнею, яку містить об'єм  $\Omega$ :

$$\bar{n}_e \Omega = N_e, \quad (3.33)$$

де  $N_e$  – кількість валентних електронів у нейтральній системі.

Потенціал (3.28) або (3.30) варто замінити на

$$- \int \frac{e^2 n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}', \quad (3.34)$$

а останній доданок у виразі (3.27) – на

$$\frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{n_+(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'. \quad (3.35)$$

В такому формулюванні – це найпростіша самоузгоджена модель, яка взагалі має зміст: вона нехтує йонною структурою за винятком дальньої дії притягання. Н. Ленг і В. Кон використовували модель желе як перший крок на шляху створення теорії металевої поверхні [33].

Хоча в моделі желе пояснюється багато якісних особливостей реальних металів, кількісно вона описує лише один метал – Na. Це зумовлено тим, що об'ємна енергія (3.8) – (3.9) має бути мінімальною відносно  $r_s$ :

$$\left. \frac{d\varepsilon_J}{dr_s} \right|_{r_s^*} = 0. \quad (3.36)$$

Мінімум буде при значенні  $r_s^* = 4,1a_0$ , близькому до ( $r_s^* = 3,99a_0$ ) для Na. Для інших концентрацій модель желе призводить до таких патологій, як негативна поверхнева енергія для Al ( $r_s = 2,07 a_0$ ), негативною модуль стискання для Cs ( $r_s = 5,63 a_0$ ). Навіть для Na модель желе переоцінює об'ємний модуль стискання приблизно в 3 рази. Проста за структурою, але набагато реалістичніша

модель (стабільного желе) частково виправляє зазначені патології.

**Модель стабільного желе** [19, 20, 23]. Взнявши за основу функціонал моделі желе

$$E_J[n_e] = T_s[n_e] + E_{xc}[n_e] + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[n_e(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})][n_e(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (3.37)$$

введемо два доданки (збурювання), щоб використати концепцію псевдопотенціалу. Перший із них – електростатична енергія

$$\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{n_+(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}', \quad (3.38)$$

яка не впливає на концентрацію електронів. Другий –

$$\int \delta v(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.39)$$

$$\delta v(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{\alpha} \left[ \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + p_\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right] + e^2 \int \frac{n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'. \quad (3.40)$$

Недоліки такої процедури:

- вимога точної конфігурації йонів не виконується;
- нехтують впливом  $\delta v(\mathbf{r})$  на просторовий розподіл  $n_e(\mathbf{r})$ , який може бути істотним поблизу поверхні;
- дещо втрачається універсальність моделі желе, яка потребує тільки одного параметра –  $r_s$ .

Частково недоліки усуваються в моделі стабільного желе. У цій моделі кожен йон в об'ємі центрується в нейтральній сферичній коміріці Вігнера – Зейца (Wigner-Seitz) радіусом  $r_0$ . В коміріці фіктивне електростатичне самовідштовхування однорідного позитивного фону дорівнює  $3(eZ)^2/(5r_0)$ , а середнє для  $\delta v(\mathbf{r})$  легко обчислити:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{e^2}{Z} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 \bar{n}_e \delta v(r) dr = -\frac{3}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \langle p \rangle_{\text{WS}}, \quad (3.41)$$

$$\langle p \rangle_{\text{WS}} = \frac{a}{r_s^3}. \quad (3.42)$$

Отже, енергетичний функціонал стабільного желе має вигляд

$$E_{\text{SJ}}[n_e] = E_J[n_e] - \frac{3}{5} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} \int n_+(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.43)$$

Об'ємна енергія на один електрон

$$\varepsilon_{\text{SJ}} = \varepsilon_{\text{J}} - \frac{9}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_{\text{s}}} + \frac{a}{r_{\text{s}}^3}, \quad (3.44)$$

а параметр відштовхування  $a$  фіксується умовою стабільності:

$$\left. \frac{d\varepsilon_{\text{SJ}}}{dr_{\text{s}}} \right|_{r_{\text{s}}^*} = 0, \quad (3.45)$$

$$a = \left[ \frac{1}{3} r_{\text{s}}^4 \frac{d\varepsilon_{\text{J}}}{dr_{\text{s}}} + \frac{3}{10} e^2 Z^{2/3} r_{\text{s}}^2 \right]_{r_{\text{s}}^*} \quad (3.46)$$

і тому є функцією  $Z$  і  $r_{\text{s}}^*$ .

Підставляючи (3.46) у вирази (3.41) і (3.42), отримаємо для потенціалу

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{r_{\text{s}}}{3} \left. \frac{d\varepsilon_{\text{J}}}{dr_{\text{s}}} \right|_{r_{\text{s}}^*}. \quad (3.47)$$

Він не залежить від  $Z$  і дорівнює нулю при  $r_{\text{s}}^* = 4,1 a_0$ . Електронна концентрація  $n_{\text{e}}(\mathbf{r})$  попередньої моделі желе збурюється зовнішнім потенціалом  $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r})$ , який є постійним всередині фону і дорівнює нулю зовні. Його значення позитивне при  $r_{\text{s}}^* > 4,1 a_0$  і негативне при  $r_{\text{s}}^* < 4,1 a_0$ . Як впливає з (3.43), поверхневі властивості стабільного желе залежать тільки від  $r_{\text{s}}^*$ , тоді як об'ємні залежать також і від  $Z$ .

Останні формули доцільно записати в іншому, еквівалентному, вигляді:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{SJ}} = \bar{\varepsilon}_{\text{J}} + \Delta \bar{\varepsilon}, \quad (3.48)$$

де

$$\Delta \bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\text{M}}(\bar{n}_{\text{e}}) + \bar{w}_{\text{R}}(\bar{n}_{\text{e}}, r_{\text{c}}), \quad \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n}_{\text{e}} \frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}_{\text{e}}} = \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\text{M}} + \bar{w}_{\text{R}}. \quad (3.49)$$

$\varepsilon_{\text{M}}(\bar{n}_{\text{e}}) = -0,9e^2 Z/r_0$  – енергія (Маделунга) точкових іонів з валентністю  $Z$ , які занурені в однорідний негативно заряджений фон,  $\bar{w}_{\text{R}} = 2\pi e^2 \bar{n}_{\text{e}} r_{\text{c}}^2$  – усереднена по комірниці Вігнера – Зейца (радіусом  $r_0 = Z^{1/3} r_{\text{s}}$ ) різниця між псевдопотенціалом іона й електростатичним потенціалом однорідного позитивно зарядженого фону,  $r_{\text{c}}$  – радіус псевдопотенціала Ашкрофта,  $\tilde{\varepsilon}$  – власна електростатична енергія однорідного негативного фону усередині комірки

$$\tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{3} \varepsilon_{\text{M}}. \quad (3.50)$$

### 3.3. Характеристики поверхні

Поверхня металу, характеризується насамперед роботою виходу електронів  $W_e$ , питомою поверхневою енергією  $\sigma$  та поверхневим стресом (або поверхневим натягом)  $\tau$ . Щоб їх визначити, треба знати розподіл електронної густини і самоузгодженого потенціалу поблизу поверхні.

За визначенням,  $W_e$  – є мінімальною роботою, яку необхідно затратити для видалення електрона з металу (рис. 3.1). Її можна подати у вигляді поверхневої та об'ємної складових для системи з неперервним спектром, яка складається із значної кількості електронів:

$$W_e \equiv -\mu_e = -e\bar{\phi} - \frac{\partial g(\bar{n}_e)}{\partial \bar{n}_e} \equiv -\bar{v}_{\text{eff}} - \varepsilon_F, \quad (3.51)$$

де  $\bar{n}_e$ ,  $\bar{\phi}$  і  $\bar{v}_{\text{eff}}$  – значення величин вглибині (bulk) металу подалі від його поверхні.

Питома поверхнева енергія  $\sigma$  – це *незворотна* робота при  $T = 0$  з поділу металу (наприклад, на дві частини) вздовж деякої

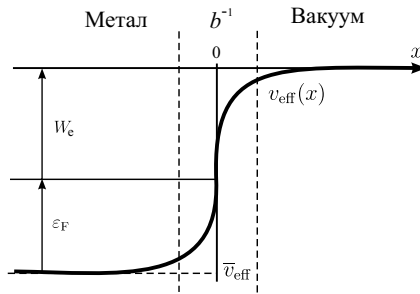


Рис. 3.1. Енергетична діаграма напівнескінченного металу

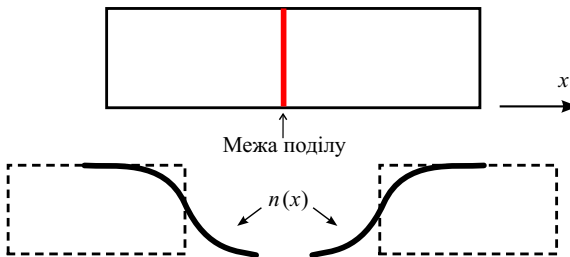


Рис. 3.2. Схема визначення поверхневої енергії

площини. Ця енергія припадає на одиницю площі утворених поверхонь. Якщо обидва фрагменти еквівалентні, то

$$\sigma = \frac{1}{2A} [2E' - E], \quad (3.52)$$

де  $A$  – площа поділу,  $E'$  і  $E$  – енергії відповідно фрагментів і початкового зразка (рис. 3.2).

Поверхневий натяг (або стрес) – це *зворотна* робота зі змінення поверхні (на одиницю), що вже є, [19, 20, 23]

$$\tau = \sigma + A \frac{d\sigma}{dA}. \quad (3.53)$$

При ненульових температурах у цих визначеннях варто замінити енергію на вільну енергію.

Нагадаємо, що стандартна модель желе, запропонована ще Дж. Бардіним для однорідної електронної рідини, має істотні недоліки. Вона в цілому призводить до негативних значень як  $\sigma$  (для  $r_s < 2 a_0$ ), так і модуля стискання  $B$  (для  $r_s > 6 a_0$ ). У цьому сенсі її ще називають моделлю нестабільного желе (НСЖ). Дж. П. Педью і його співавтори запропонували модель стабільного желе (СЖ), таку ж просту, як і попередня, але доповнили її введенням псевдопотенціальної поправки. Результати самоузгоджених обчислень властивостей полікристалів цієї моделі у версії Кона–Шема наведено на рис. 3.3. [19, 20, 23].

### 3.4. Прямий варіаційний метод

**Аналітичне розкладання енергії.** Рівняння Ейлера–Лагранжа чисельно розв'язати дуже складно, тому мінімум енергії  $E[n_e(x)]$  простіше шукати на деякій обмеженій множині пробних функцій. Добре відомо, що при використанні прямого варіаційного методу головним є правильний вибір якісного виду пробної функції, а її ускладнення і введення додаткових варіаційних параметрів сприяє здебільшого лише незначному поліпшенню обчислюваних величин. Однак, розмірні поправки дуже чутливі до варіаційної процедури і до послідовності її виконання.

Однопараметричну функцію (рис. 3.4)  $n_e(x)$  вибирали у вигляді [19, 20, 23]

$$n_e(x) = \bar{n}_e \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}e^{bx}, & x < 0, \\ \frac{1}{2}e^{-bx}, & x > 0. \end{cases} \quad (3.54)$$

Параметр  $b$  характеризує ширину  $b^{-1}$  подвійного зарядженого (поверхневого) шару (див. рис. 3.1),  $\bar{n}_e = n_e(x \rightarrow -\infty)$  – концентрація в глибині металу. Умова *електронейтральності* для плоскої

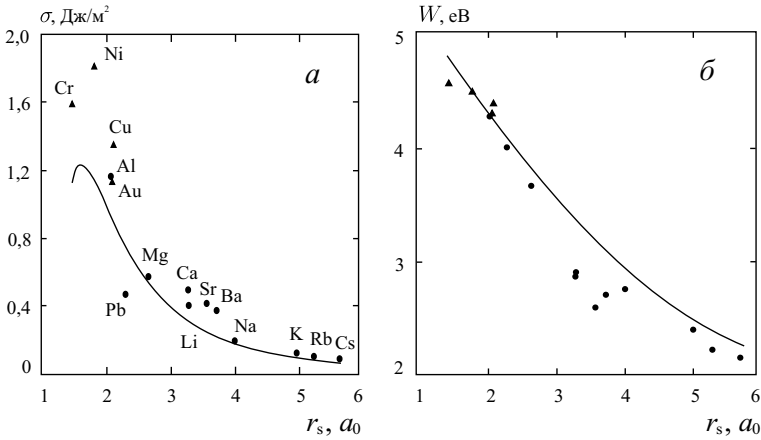


Рис. 3.3. Результати кон-шемівських обчислень питомої поверхневої енергії металів (а) і роботи виходу електронів (б) в моделі стабільного желе (суцільні лінії). Експериментальні значення:  $\blacktriangle$  – перехідні,  $\bullet$  – прості метали

поверхні має вигляд

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [-en_e(x) + e\rho(x)] dx = 0. \quad (3.55)$$

Далі там, де в цьому немає потреби, будемо опускаючи нижній індекс “e”, який стосується електронної підсистеми.

Скористаємося функціоналом у версії (3.7) – (3.9), (3.18) та апроксимацією Пайнса–Нозьера для  $\varepsilon_{\text{cor}}$ , що виявилася зручні-

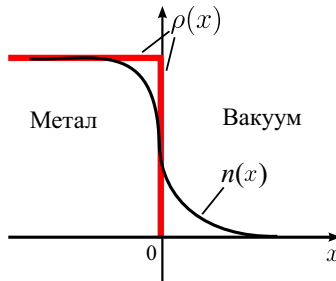


Рис. 3.4. Схематичний розподіл концентрації електронів та йонів поблизу поверхні металу. Розподіл йонів  $n_i(x)$  східчастий.  $\rho(x) = Zn_i(x)$  – розподіл позитивного заряду

шою для аналітичних перетворень, ніж інші відомі апроксимації:

$$\varepsilon_{\text{cor}} = -0,0474 - 0,0155 \ln[k_F(x)] \quad (3.56)$$

(в атомних одиницях Хартрі,  $\hbar = e = m = 1$ ).

Для поверхневої енергії можна записати

$$\sigma_J = \int_{-\infty}^{\infty} [g + g_2(\nabla n)^2 + \frac{e}{2}\phi[n(x) - \rho(x)]]dx - \int_{-\infty}^0 \bar{g} dx. \quad (3.57)$$

За теоремою Хоенберга–Кона *оптимальне* значення варіаційного параметра  $b$  визначається з умови

$$\frac{d\sigma_J(b)}{db} = 0. \quad (3.58)$$

Результат аналітичних обчислень компактно можна записати у вигляді

$$\sigma_J = C_q \frac{\bar{n}^2}{b^3} + C_\Sigma \frac{\bar{n}}{b} + C_g \bar{n} b, \quad C_\Sigma = C_t \bar{n}^{2/3} + C_{\text{ex}} \bar{n}^{1/3} + C_{\text{cor}}, \quad (3.59)$$

де коефіцієнти (в атомних одиницях)  $C_q = 1,561$  і  $C_g = 0,00963$  відповідно характеризують кулонівську і градієнтну компоненту,  $C_t = -1,642$ ;  $C_{\text{ex}} = 0,250$ ;  $C_{\text{cor}} = 0,006587$ . Величина  $b$  є коренем бікватратного рівняння, як це впливає з (3.58) і (3.59):

$$b^2 = \frac{C_\Sigma}{2C_g} \left( 1 \pm \sqrt{1 + \frac{12C_q C_g \bar{n}}{C_\Sigma^2}} \right). \quad (3.60)$$

**Варіаційні обчислення.** Розглянемо, наприклад, внесок у питому поверхневу енергію  $\sigma$  від кінетичної енергії

$$\sigma_t = -1,642 \bar{n}^{5/3} \frac{1}{b}.$$

Знак “мінус”  $\sigma_t$  зумовлений тим, що з виникненням межі поділу (тобто поверхні) частина електронів виходить у вільний простір, а збільшення об’єму, який займають електрони (при збереженні їх кількості), зменшує кінетичну енергію.

Результати обчислень  $b$ ,  $\sigma$  за формулами (3.60) і (3.59) для лужних металів наведено в табл. 3.1. Значення  $\sigma$  значно менші експериментальних.

Роботу виходу електронів з напівнескінченного металу  $W_0 = -\mu_0$  визначали за рівнянням (3.51). Використовуємо варіаційні функції для  $n(r)$ , “оптимальність” яких визначається з умови



(3.58). Виявляється, що хоча функція  $n(x)$  і “оптимальна”, проте вона порушує умову  $\mu_0(x) = \text{const}$ , і залежно від того, наскільки вона близька до істинного розподілу концентрації, ця умова виконується краще або гірше. На рис. 3.5 зображена залежність  $\mu_0(x)$  для функції (3.54) з “оптимальним” значенням параметра  $b$ , який визначається з умови (3.58).

Використаний варіант методу функціонала густини допускає незначну неоднорідність системи. Це означає виконання нерівності  $\xi = 2b^{-1}k_F \gg 1$ , де  $\hbar k_F$  – імпульс ферміївських електронів. За умови застосування тільки першої градієнтної поправки величина  $\xi$  близька до одиниці, що, з загальних позицій, не можна вважати задовільним. Однак ці труднощі, як відомо, характерні для всіх робіт, присвячених дослідженню поверхневих ефектів, і не є перешкодою для їхнього опису. Правильний шлях полягає або в урахуванні більш високих градієнтних поправок, або у використанні результатів розв’язків рівнянь Кона – Шема.

### 3.5. Поверхневий натяг нанокрапельок

Роль поверхневих ефектів у процесах конденсації, випаровування та емісії заряджених частинок зростає зі зменшення розмірів

Таблиця 3.1. Результати обчислень за функцією (3.54).

Величина	Cs	Rb	K	Na	Li
$\bar{n}, a_0^{-3}$	1,33	1,67	1,95	3,77	6,92
$b, a_0^{-1}$	1,36	1,35	1,34	1,30	1,26
$\sigma, \text{Дж/м}^2$	0,0508	0,0621	0,0708	0,1156	0,1438
$W_0, \text{eV}$	2,22	2,31	2,36	2,60	2,80

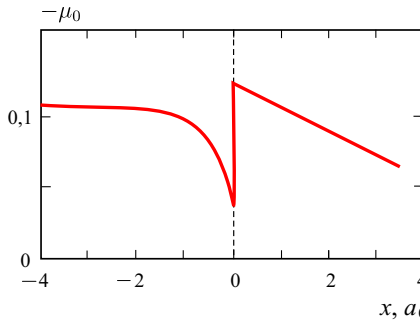


Рис. 3.5. Графічна залежність  $-\mu_0(x)$  (в ат.од.), отримана для натрію з використанням функції (3.54)

кластерів. При цьому характеристики цих ефектів, такі, як коефіцієнт поверхневого натягу, робота виходу електронів та йонів, теплота випаровування самі починають залежати від розміру кластерів. Вільну енергію одиниці сферичної межі поділу двох фаз радіусом  $R$  (кривизни  $C$ ) можна подати в асимптотичному вигляді:

$$\gamma(R) \approx \gamma_0 \pm \frac{\gamma_1}{R} \equiv \gamma_0(1 + \delta_\gamma C), \quad C = \pm \frac{1}{R}, \quad (3.61)$$

де  $\gamma_0$  – поверхнева вільна енергія плоскої поверхні.

Результати дослідження нуклеації в простих рідинах свідчать про те, що при температурах приблизно  $0,9 T_c$ , де  $T_c$  – температура в критичній точці, поверхневий натяг парових бульбашок ( $R \simeq 80 a_0$ ) менше, ніж на плоскій межі приблизно на 6 %. Цей результат підтверджується дослідженнями розривних зусиль під час капілярної конденсації рідини між слюдяними циліндрами і суперечить експериментам з усмоктування органічних рідин у мезопори.

Комп’ютерні експерименти з моделювання крапельок рідини ( $R \simeq 20a_0$ ) у парі доводять, що поверхневий натяг знижується зі зменшенням радіуса поверхні позитивної кривизни.

Р.С. Толмен, Дж.Г. Кірквуд і Ф.П. Бафф за методом подільних поверхонь Гіббса сформулювали наочне визначення величини  $\delta_\gamma$  як відстані між поверхнею “натягу” Гіббса радіусом  $R_G$  і еквімолекулярною поверхнею радіусом  $R$ . Статистичний розрахунок Кірквуда–Баффа дає  $\delta_\gamma C < 0$ , що означає зниження поверхневого натягу крапельки (поверхня “натягу” для  $C = +1/R$  лежить ближче до конденсованої фази, ніж до пари).

Числові розрахунки величин  $\delta_\gamma$  за моделлю Ван-дер-Ваальса для бульбашки у перегрітій рідині ( $C = -1/R$ ) довели, що  $\delta_\gamma$  слабко залежить від температури і позитивна за значенням, тобто еквімолекулярна поверхня розміщується ближче до рідини, ніж поверхня натягу. Це суперечить даним, отриманим за моделлю Кірквуда–Баффа і методу молекулярної динаміки. Водночас результати моделі Ван-дер-Ваальса узгоджуються із строгою моделлю проникних сфер [19, 20, 23].

Спроба домогтися “потрібного” знака зроблена в роботі, де досліджувалися кристалічні кластери аргону “майже сферичної” форми. У наближенні найближчих сусідів для сферичної частинки обчислено повну поверхневу енергію, а потім  $\delta_\gamma$ . Характерно, що “реальний” щільноупакований кластер – це не сфера, а багатогранник. У цьому разі за еквімолекулярну поверхню запропоновано взяти радіус сферичної поверхні, описаної навколо багатогранника. Цей радіус більший від попереднього приблизно на значення середньої відстані між атомами  $r_0$ , тобто вводиться перенормована величина  $\delta'_\gamma \approx \delta_\gamma - 2r_0 < 0$ . Цей прийом рекомендується для розрахунків питомої поверхневої енергії і тиску Лапласа

у твердих кластерах.

Розмірній залежності коефіцієнта поверхневого натягу  $\gamma(R)$  металевих крапельок приділено мало уваги, що, очевидно, пов'язано, по-перше, зі складністю послідовного опису поверхні плазми рідкого металу, а по-друге, з тим, що немає надійних експериментальних даних. У [14] з аналізу швидкості випаровування нанокрапельок, напилених на вуглецеву підкладку, визначено:  $\delta_\gamma = -11,4; -10,4 a_0$  для Pb і Au, відповідно. Л.М. Щербаков і В.М. Самсонов досліджували розмірну залежність кута змочування ультрадисперсних крапельок свинцю на вуглецевій підкладці, отримавши значення  $\delta_\gamma = -2,5 a_0$ . Цей результат підтверджує висновки термодинаміки про наявність негативної за знаком розмірної поправки до поверхневого натягу плоскої поверхні, що свідчить про наявність загального характеру залежності  $\gamma(R)$  у мікроскопічних крапельках простої рідини (з короткодійними силами взаємодії між атомами) і в металевих кластерах (кулонівських системах).

**Визначення енергії утворення вакансії – “бульбашки”.** Розглянемо випаровування металу як процес створення нових поверхонь радіусом  $r_0 = Z^{1/3} r_s$  (для рідин інертних газів  $r_0$  – середня відстань між атомами) і площею  $A = 4\pi r_0^2$ . Тоді теплоту випаровування (енергію сублимації) можна записати так:

$$q(r_0) \equiv A\gamma(r_0) \approx 4\pi r_0^2 \gamma_0 \left(1 + \frac{\delta_\gamma}{r_0}\right). \quad (3.62)$$

Визначимо енергію утворення вакансії  $\varepsilon_{\text{vac}}$  як роботу зі створення бульбашки радіусом  $r_0$  із малої неоднорідності у пружному континуумі [19, 20]

$$\varepsilon_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} 4\pi r^2 P(r) dr. \quad (3.63)$$

Поточний тиск, який треба створювати,

$$P(r) = 2\tau/r, \quad (3.64)$$

де  $\tau$  – поверхневий натяг (стрес) (surface stress). Поверхнева енергія і натяг пов'язані формулою Р. Шатлворта

$$\tau = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}.$$

Позначаючи  $\tau_0$  як натяг плоскої поверхні, отримуємо  $\tau(r) = \tau_0(1 - \delta_\gamma/(2r))$  для поверхні негативної кривизни. Отже, маємо

$$\varepsilon_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} 4\pi r^2 \tau_0 \left(1 - \frac{\delta_\gamma}{2r}\right) dr. \quad (3.65)$$

Використовуючи також гіпотезу Гіббса про збереження незначної неоднорідності радіусом  $a$  у момент зникнення (виникнення) “поверхні натягу”, можна формально покласти  $a = 0$  й отримати

$$\varepsilon_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \tau_0 \left(1 - \frac{\delta_\gamma}{r_0}\right). \quad (3.66)$$

Величину  $\delta_\gamma/r_0$  можна обчислити з рівнянь (3.62) і (3.66), використовуючи експериментальні значення  $q$  (у потрійній точці),  $\varepsilon_{\text{vac}}$  і припускаючи для оцінки рівність  $\tau_0 \approx \gamma_0$ :

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{\beta - 1}{\beta + 1}, \quad (3.67)$$

де  $\beta = q/\varepsilon_{\text{vac}}$ .

Слід зазначити, що ще в роботах Я.І. Френкеля і І. Ленгмюра було помічено, що для деяких матеріалів при низьких температурах виконується співвідношення, складене з експериментальних значень  $\gamma_{\text{expt}}^0$  і  $q_{\text{expt}}$ :

$$\zeta = \frac{4\pi r_0^2 \gamma_{\text{expt}}^0}{q_{\text{expt}}} \approx \text{const}. \quad (3.68)$$

Для деяких елементів значення  $\zeta$  наведено у табл. 3.2, з якої видно, що  $\zeta \approx 2/3$ . Якщо припустити, що  $\gamma_0$  у (3.62) дорівнює експериментально визначеному  $\gamma_{\text{expt}}^0$ , то згідно з даними табл. 3.2 рівність (3.68) виконується при

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{1}{2}. \quad (3.69)$$

Перевіримо це співвідношення.

Останній стовпчик у табл. 3.2 свідчить про високу чутливість  $\delta_\gamma/r_0$  до точності вимірювання  $\varepsilon_{\text{vac}}$ . Однак з огляду на умовний характер оцінок, величина  $\delta_\gamma/r_0$  приблизно дорівнює  $1/2$  для наведених у таблиці металів. Значення  $\delta_\gamma \approx 1,78$  і  $2,70 a_0$  для Na і Cs узгоджується за знаком і величиною з результатами обчислень методом функціоналу густини [19, 20]. Отже, отримано *позитивне за знаком* значення  $\delta_\gamma$ , що відповідає нерівності  $\gamma(R) > \gamma_0$  для крапельок. Однак експерименти для крапельок стверджують зворотнє ( $\gamma(R) < \gamma_0$ ).

Дійсно, реакція досліджуваної системи на зменшення розміру крапельок відповідає відомому *принципу Ле-Шательє*. З урахуванням розмірної залежності  $\gamma(R)$  різницю тисків для крапельки можна подати у вигляді  $2\gamma(R)/R$ , де фігурує не  $\gamma_0$ , а  $\gamma(R) < \gamma_0$ . Отже, зменшення  $\gamma(R)$  порівнянно з  $\gamma_0$  протидіє зростанню капілярного тиску, зумовленого зменшенням розміру крапельки, тобто диспергуванням середовища.

Таблиця 3.2. Напівемпіричні оцінки  $\zeta$  і  $\delta_\gamma/r_0$ . (Експериментальні значення величин  $q$ ,  $\gamma^0$ ,  $\varepsilon_{\text{vac}}$  узято з [19, 20])

Елемент	$q$ , eВ	$4\pi r_0^2 \gamma_{\text{expt}}^0$ , eВ	$\varepsilon_{\text{vac}}$ , eВ	$\zeta$	$\delta_\gamma/r_0$
Li	1,60	0,75	0,34	0,60	0,65
Na	1,10	0,68	0,42(0,26)	0,63	0,44(0,62)
Cs	0,78	0,52	0,28(0,14)	0,67	0,47(0,70)
Cu	3,40	2,20	1,28	0,64	0,45
Au	3,77	2,43	0,89(0,96)	0,64	0,62(0,59)
Al	3,32	1,79	0,66	0,54	0,67
Pb	2,04	1,38	0,50(0,56)	0,68	0,61(0,57)
Fe	3,50	2,90	1,60	0,69	0,37
Ar	0,0802	0,0529	0,0559	0,66	0,18
Xe	0,156	0,10	0,0107	0,64	0,19

Спосіб усунення парадокса запропоновано В.Фогелсбергером (див. [19, 20]). Він полягає в тому, що реальна поверхня матеріалу не є гладенькою. Рівноважна форма кристала скінченних розмірів чи крапельки при низьких температурах складається з плоских ділянок, ребер, вершин. Це доведено обчисленнями форми поверхні і розподілу міжатомних відстаней у кластерах Na, Cs, Mg. Поверхню частинки можна апроксимувати сферою тільки для певного набору кількості атомів  $N = 13, 55, 147, 309\dots$ , яким відповідають  $m$  “сферичних” атомних шарів:  $m = 1, 2, 3, 4 \dots$  Такі кластери зазвичай зображають опуклими багатогранниками (див. рис. 2.11).

Дійсно, на мікроскопічному рівні розподіл густини зарядів для ядер описує не згладженою функцією, а набором дельта-функцій, тому неможливо з математичною точністю задати положення еквімолекулярної поверхні кластера з довільною кількістю атомів  $N$ . Ця невизначеність має порядок розміру комірки радіуса  $r_0$ , а це пов'язано з тим, що мінімальним об'ємом, для якого можна сформулювати рівняння механіки суцільних середовищ, є об'єм комірки Вігнера–Зейца. З огляду на несферичність поверхні частинки, за радіус поверхні, на якій діє поверхневий натяг, братимемо радіус сфери, описаної навколо кластера:  $R' \approx R + r_0$ , що є цілком розумним у дослідженні залежності крайового кута змочування крапелькою підкладки. При такій формальній зміні  $R$  повна поверхнева енергія частинки не повинна змінюватися:

$$F^s = \gamma(R)A(R) = \gamma(R')A(R'), \quad (3.70)$$

де  $A(R) = 4\pi R^2$ ,  $A(R') = 4\pi R'^2$ ,  $R' = R + r_0$ . Припускаючи, що

$R \gg r_0$ , з (3.70) маємо

$$\gamma(R') = \gamma_0 \left( 1 - \frac{\delta_\gamma}{R} \right) \frac{A(R)}{A(R')} \approx \gamma_0 \left( 1 + \frac{\delta'_\gamma}{R} \right), \quad \delta'_\gamma = \delta_\gamma - 2r_0. \quad (3.71)$$

З урахуванням умови (3.69) дістанемо

$$\delta'_\gamma \approx -\frac{3}{2}r_0, \quad (3.72)$$

що дає:  $\delta'_\gamma \approx -8,2, -6,1, -5,5$  і  $-4,5 a_0$  відповідно для Cs, Na, Pb і Au (тобто  $\gamma(R') < \gamma_0$ ). Таким прийомом досягається зміна знака поправки до поверхневого натягу і спостерігається якісне узгодження з даними експериментів:  $\delta_\gamma = -11,4$  і  $-10,4 a_0$  для частинок Pb і Au;  $\delta_\gamma = -2,5 a_0$  для Pb [14].

### 3.6. Вакансійні стани позитрона і позитронію

Одним із найчутливіших методів діагностики об'ємних дефектів і стану поверхні є метод анігіляції позитронів. Основною характеристикою позитрона є енергія зв'язку і тривалість життя в середовищі [35].

Зазвичай радіоактивний ізотоп випромінює позитрони з енергією близько 1 МеВ. На його шляху встановлюють атенюатор – зразок, в якому позитрон значно втрачає енергію в непружних зіткненнях з атомами, а потім з енергією близько  $10^3$  еВ надходить в досліджуваний метал. Далі, усього за декілька пікосекунд, позитрон термалізується, розсіюючись на фонах. Будучи античастинками, електрон металу і позитрон можуть попарно анігілювати з випусканням  $\gamma$ -квантів. Швидкість анігіляції позитрона в середовищі залежить від концентрації електронів оточення. З аналізу анігіляційних спектрів випливає, що навіть при  $T = 10$  К позитрони в металах термалізовані. Від взаємодії електрона і позитрона можуть також утворюватися зв'язані стани – атоми позитронію (Ps) за аналогією з екситоном, утвореним електроном і діркою. Структура таких утворень аналогічна атомам Гідрогену. Однак зведена маса атома Ps дорівнює приблизно половині електронної маси, тому енергія зв'язку атома позитронію дорівнює  $Ry/2$ , де  $Ry = 13,6$  еВ. Позитрону, який зустрівся з вакансією, може бути енергетично вигідно локалізуватися в ній. Це було вперше експериментально доведено в роботі співробітників Інституту металофізики НАНУ І.Я. Дехтяра, В.С. Михаленкова і Д.А. Левіної. Механізм резонансного розсіювання на моновакансіях забезпечує дуже високі швидкості захоплення, а це сприяє, природно,

до збільшення часу його життя в зразку, що і спостерігається на практиці. Тривалості життя зовні вакансії (де більше електронів навколо позитрона) і у вакансії (де їх менше) співвідносяться приблизно як 2:3.

Важливою характеристикою стану позитрона в металі є його *робота виходу*. Для деяких металів робота виходу вільних (інжекттованих зовні) позитронів  $W_p$  негативна за знаком [19, 20]. Цьому відповідає інтенсивна зворотна емісія інжекттованих позитронів, що спостерігається на практиці. На відстані від поверхні взаємодія позитрона і металу визначається силами зображення. Вдаліні за поверхнею одночастинковий потенціал має асимптоту  $-e^2/(4x)$ , а поблизу від поверхні реалізує потенціальну яму і, відповідно, поверхневі стани для позитрона (рис. 3.6)<sup>1</sup>, на яких він може бути також локалізованим і надалі анігілювати. Вимірення часу життя позитронів, потоку вторинної емісії та роботи виходу дають змогу оцінити дефектний стан речовини.

В експериментах спостерігалось ослаблення інтенсивності позитронів, що емітують унаслідок дифузії з алюмінієвого зразка, який містить дефекти. Пояснити цей ефект можна зміною знаку роботи виходу позитрона внаслідок його локалізації в приповерхневій вакансії, звідки він тунельним переходом може опинитися вже в поверхневому стані і там анігілювати.

Робота виходу локалізованого у вакансії позитрона  $W_p^{\text{vac}}$  відрізняється від  $W_p$  на значення енергії зв'язку позитрона у вакансії  $E_b$

$$W_p^{\text{vac}} = W_p + E_b. \quad (3.73)$$

Якщо  $W_p < 0$ , то може змінитися знак роботи виходу,  $W_p^{\text{vac}} > 0$  (рис. 3.6). До металів з негативними значеннями  $W_p$  належать, наприклад, мідь, алюміній, залізо, молібден, нікель, хром, титан. Для них з аналізу енергетичного спектра зворотної емісії отримано значення  $W_p < 0$ .

Одним із каналів фіксації зворотної емісії позитронів є реестрація “емісії” атомів позитронію. С. Ходжем (див. [19, 20]) доведено неможливість утворення Ps в об'ємі металу. Атоми Ps утворюються на хвості електронного розподілу за поверхнею. Робота виходу атома Ps залежить від того, вільний позитрон у металі ( $W_{Ps}$ ) чи локалізований ( $W_{Ps}^{\text{vac}}$ ). За циклом Борна, для того щоб “вийняти” із металу атом позитронію, потрібно витягти електрон і позитрон окремо, а потім об'єднати їх в атом:

$$W_{Ps} = W_e + W_p - \frac{Ry}{2}, \quad W_{Ps}^{\text{vac}} = W_{Ps} + E_b, \quad (3.74)$$

<sup>1</sup>Якщо уявити антиметал, в якому замість електронів – антиелектрони, що підпорядковуються принципу Паулі й тому мають ті самі багаточастинкові ефекти, що й електрони у звичайному металі, то робота виходу позитронів, наприклад з антинатрію, дорівнюватиме роботі виходу електронів з натрію!

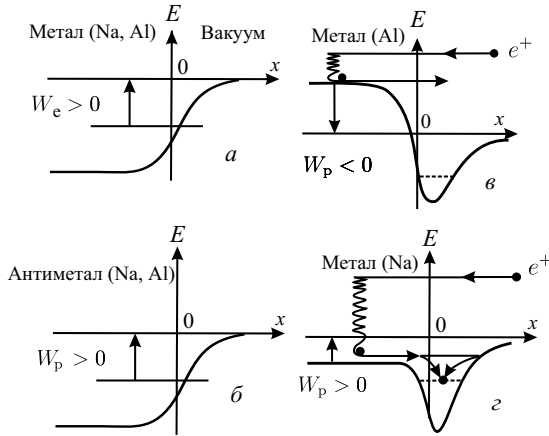


Рис. 3.6. Енергетичні схеми: *a* – для електронів у металах; *б* – для антиелектронів у антиметаллах (робота виходу електронів на рис. *a* дорівнює роботі виходу позитронів на рис. *б*); *в*) – для позитрона інжектowanego в Na ( $W_p > 0$ ); *г*) – для позитрона інжектowanego в Al ( $W_p < 0$ ). У всіх випадках хвости потенціалів вдалені за поверхнею збігаються з потенціалом зображення  $-e^2/(4x)$

де  $W_e$  – робота виходу електрона.

Роботу виходу позитрона можна обчислити, якщо використати метод функціонала густини.

Спочатку обчислимо енергію утворення моновакансії.

**Енергія утворення “порожньої” вакансії.** Із міркувань математичної зручності припустимо, що металевий зразок має форму сфери радіусом  $R$ , в центрі якої знаходиться вакансія радіусом комірки Вігнера – Зейца  $r_0$ . Електронна рідина перебуває в полі йонів, розподіл яких жорстко заданий у вигляді сходинок:

$$n_i(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ \bar{n}_e/Z, & r_0 < r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (3.75)$$

Скористаємося градієнтною версією моделі стабільного желе. Щоб урахувати електронні кореляції, використовували апроксимацію Пайнса–Нозьєра (3.56). Визначимо енергію, необхідну на утворення вакансії, як різницю енергій неоднорідного й однорідного металів:

$$\varepsilon_{vac} = E[n_e(r)] - E[\bar{n}_e\theta(r - r_0)]. \quad (3.76)$$

Вигляд  $n_e(r)$  і величина  $\varepsilon_{vac}$  залежать від того, є вакансія “порожньою” чи “збуреною” локалізованим у ній позитроном.



Не розв'язуючи відповідного рівняння Ейлера для електронного розподілу  $n_e(r)$ , задамо його у вигляді (рис. 3.7)

$$n_e(r) = \bar{n}_e \begin{cases} B_1 \exp [b(r - r_0)], & r < r_0, \\ 1 - B_2 \exp [b(r_0 - r)], & r > r_0, \end{cases} \quad (3.77)$$

де  $b$  – варіаційний параметр, визначений в результаті мінімізації (3.76). З умови збереження повної кількості електронів та умови зшивання в  $r = r_0$  впливає співвідношення між  $B_1$  і  $B_2$ . Визначивши  $\varepsilon_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \sigma$ , умову мінімуму енергії можна записати у вигляді

$$\left. \frac{d\sigma[\bar{n}_e, b, r_0]}{db} \right|_{\bar{n}_e, r_0} = 0, \quad (3.78)$$

де  $\sigma$  – питома поверхнева енергія поверхні негативної кривизни. Значення параметра  $b(r_0)$  для вакансії менше, ніж для плоскої поверхні. Протилежна розмірна залежність  $b(R)$  буде для поверхні позитивної кривизни – сферичного кластера радіусом  $R$ . В цілому для простих металів  $\varepsilon_{\text{vac}}$  є монотонною функцією  $r_s$ , і для лужних металів спостерігається непогане узгодження з експериментальними даними з колекції [36]. Причиною інших розходжень є експонентний (занадто різкий) характер спадання електронного профілю (3.77) в глибину вакансії. Це підтверджує порівняння значень електронної густини (3.77) і кон-шемівського профілю в моделі нестабільного желе в центрі вакансії алюмінію:  $n_e(0)/n_e^{\text{KS}}(0) \approx 1/6$ . Кон-шемівські обчислення в моделі стабільного желе дають  $\varepsilon_{\text{vac}} = 0,34, 1,02$  еВ відповідно для Na, Al.

**Енергія зв'язку позитрона і позитронію.** Щоб визначити роботу виходу позитрона, треба обчислити: енергію металу з позитроном у вакансії  $E_{\text{tot}}^{(1)}$ , енергію металу з “порожньою” вакансією і “вільним” позитроном  $E_{\text{tot}}^{(2)}$  та енергію металевого зразка і пози-

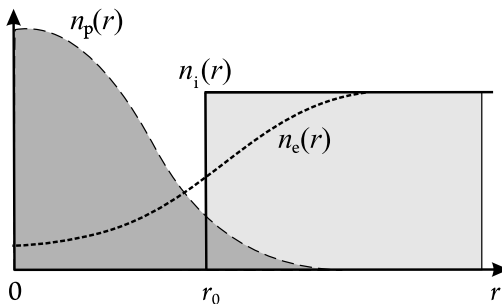


Рис. 3.7. Просторові розподіли: електронного і йонного зарядів, які формують вакансію; позитрона, що локалізується у вакансії

трона, розміщеного на відстані від нього,  $E_{\text{tot}}^{(3)}$ . Тоді:

$$W_p = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(2)}, \quad W_p^{\text{vac}} = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(1)}, \quad E_b = E_{\text{tot}}^{(2)} - E_{\text{tot}}^{(1)}. \quad (3.79)$$

Величину  $E_{\text{tot}}$  визначаємо як

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{SJ}} + E_p, \quad (3.80)$$

де  $E_{\text{SJ}}$  – енергія металу в моделі стабільного желе,  $E_p$  – енергія позитрона. За початок відліку зручно взяти  $E_p^{(3)} = 0$ .

Величину  $E_{\text{SJ}}$  запишемо так:

$$E_{\text{SJ}} = E^{\text{bulk}} + \varepsilon_{\text{vac}}, \quad (3.81)$$

де  $E^{\text{bulk}}$  – енергія, що відповідає енергії “незбуреного” однорідного металу і скорочуватиметься в усіх визначеннях (3.79).

Основному стану позитрона відповідає хвильова функція  $\psi(r)$ . Позначаючи розподіл імовірності позитрона як

$$n_p(r) = |\psi(r)|^2, \quad \int n_p(r) d\mathbf{r} = 1,$$

величину  $E_p$  запишемо в такий спосіб:

$$E_p = \int \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_p} |\nabla\psi(r)|^2 - e\phi(r)n_p(r) + n_p(r)\varepsilon_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[n_e(r), n_p(r)] + E_0\theta(r-r_0)\theta(R-r)n_p(r) \right\} d\mathbf{r}, \quad (3.82)$$

де перший доданок відповідає кінетичній енергії позитрона, другий – електростатичній взаємодії позитрона з металом, третій – внесок позитрон-електронних кореляцій, четвертий член описує некулонівську позитрон-іонну взаємодію в кожній із комірок Вігнера-Зейца (цю величину обчислимо в псевдопотенціальному наближенні),  $\theta(-x)$  – східчаста функція Хевісайда.

Якщо позитрон вільний у межах всього зразка і перебуває на відстані від вакансії, то його хвильова функція (для  $R \rightarrow \infty$ ) є плоскою хвилею. Оскільки об’єм вакансії малий порівняно з об’ємом зразка, другий інтеграл у (3.82) відповідає значенню електричного бар’єра (з протилежним знаком) на межі макроскопічного зразка  $-e\bar{\phi}_0$ , величина якого обчислена для плоскої поверхні. У цьому разі

$$E_p^{(2)} = -e\bar{\phi}_0 + \varepsilon_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[\bar{n}_e, \bar{n}_p] + E_0, \quad (3.83)$$

де  $\bar{n}_e$  – концентрація однорідної електронної рідини:  $\bar{n}_e = 3/(4\pi r_s^3) = k_F^3/3\pi^2$ ,  $\bar{n}_p$  – “концентрація” позитрона в однорідній електронній рідині,  $\bar{n}_p = 3/(4\pi R^3)$ .

Завдяки виразу (3.83) визначення роботи виходу  $W_p$  спрощується:

$$W_p = \varepsilon_{\text{vac}}^{(3)} - \left[ \varepsilon_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)} \right], \quad (3.84)$$

де енергія  $\varepsilon_{\text{vac}}^{(3)} = \varepsilon_{\text{vac}}^{(2)} \equiv \varepsilon_{\text{vac}}$  відповідає “порожній” вакансії. Кореляційний внесок  $\varepsilon_{\text{cor}}^{p-e}[n_e(r), n_p(r)]$  в енергію  $E_p^{(1)}$  має враховувати просторовий розподіл позитрона й електронів у вакансії. В цьому разі дуже зручною для практичного застосування є інтерполяційна формула Р.М. Ніемінена і Е. Боронські (див. [19, 20]) для кореляційного функціонала в наближенні локальної густини.

Припустимо, що основний стан локалізованого у вакансії позитрона описується параметризованою хвильовою функцією

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{a^3}{8\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}ar\right). \quad (3.85)$$

Тоді енергія нульових коливань позитрона дорівнює  $\hbar^2 a^2 / 8m_p$  (далі будемо вважати, що  $m_p = m_e$ ). Розподіл електронів усередині й навколо вакансії задано, як і раніше, у вигляді (3.77). За наявності позитрона у вакансії оптимальні профілі  $n_e(r)$  і  $n_p(r)$  визначаються спільно з умови  $E_{\text{tot}}^{(1)}(\bar{n}_e, a, b) \rightarrow \min$ , причому “нові” значення параметра  $b$  відрізнятимуться від визначених для порожньої вакансії, коли позитрон делокалізований (тобто розміщується на відстані від ями). У виразі для повної енергії від параметрів  $a$  і  $b$  залежить тільки та її частина, яка відповідає області неоднорідності металу (вакансії та енергії позитрона. Ця сама частина буде і в енергії зв'язку позитрона, коли він перебуватиме у вакансії:

$$E_b = \left( \varepsilon_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)} \right) - \left( \varepsilon_{\text{vac}}^{(1)} + E_p^{(1)} \right). \quad (3.86)$$

У таблиці 3.3 наведені результати обчислення роботи виходу вільного позитрона  $W_p$  і  $W_{Ps}$  для семи металів. Робота виходу  $W_p$  складається з декількох членів, різних за знаком, і для деяких металів близьких за величиною, і тому дуже чутлива до обчислення кожного з них. Спрощений опис електронного профілю поблизу меж металу також призводить до похибок в обчисленні  $\phi$ . В цілому досягається узгодження за знаком та значенням теоретичних величин  $W_p$  з існуючими для деяких металів експериментальними даними. Робота виходу позитронію  $W_{Ps}$  не залежить від величини поверхневого бар'єра і повністю визначається об'ємними властивостями металу.

У табл. 3.3 наведено результати розрахунків енергії збуреної позитроном вакансії  $\varepsilon_{\text{vac}}^{(2)}$  і відповідних робіт виходу  $W_p^{\text{vac}}$  та  $W_{Ps}^{\text{vac}}$ .

Таблиця 3.3. Розрахункові/експериментальні значення (в еВ) енергії утворення вакансій, роботи виходу позитронів і атомів позитронію. Експериментальні значення для  $\epsilon_{\text{vac}}$   $W_{\text{p}}$  і  $W_{\text{Ps}}$  див. у [19, 20]

	$\epsilon_{\text{vac}}$	$W_{\text{e0}}$	$\epsilon_{\text{vac}}^{(2)}$	$W_{\text{p}}$	$W_{\text{p}}^{\text{vac}}$	$W_{\text{Ps}}$	$W_{\text{Ps}}^{\text{vac}}$
Na	0,44/0,42	2,96/2,35	0,59	3,66/?	4,77	-0,18/?	0,93
Au	0,53/0,89	3,40/4,30	0,67	0,50/>0	4,28	-2,89/-2,24	0,88
Mg	0,94/0,90	3,57/3,64	1,04	1,76/?	4,26	-1,46/?	1,04
Al	1,31/0,66	3,75/4,25	1,44	-0,60/-0,19	3,55	-3,65/-2,78	0,50
Mo	0,51/?	3,60/4,30	1,02	-0,78/-2,4	4,34	-4,28/?	0,84
Fe	1,01/1,60	3,74/4,31	1,07	-1,44/-1,3	3,47	-4,49/?	0,41
Ni	0,93/?	3,84/4,50	1,02	-0,36/-0,9	4,32	-3,61/-2,63	1,07

Локалізований позитрон стимулює додаткове затікання електронної рідини всередину вакансії (зменшується параметр  $b$ ), тим самим як би збільшуючи енергію утворення вакансії, тому  $\epsilon_{\text{vac}}^{(2)} > \epsilon_{\text{vac}}^{(1)} = \epsilon_{\text{vac}}^{(3)}$ . При порівнянні значень  $W_{\text{p}}$  і  $W_{\text{p}}^{\text{vac}}$  очевидна зміна знаку роботи виходу позитрона при його емісії з вакансії для металів з  $W_{\text{p}} < 0$ . Для позитрона в цих металах теорія дає енергію зв'язку  $E_{\text{b}} > |W_{\text{p}}|$  (див. (3.73)). Для атомів позитронія спостерігається  $W_{\text{Ps}} < 0$ ,  $W_{\text{Ps}}^{\text{vac}} > 0$  для всіх досліджених металів.

Час життя позитрона  $\tau$  у вакансії обернено пропорційний швидкості анігиляції  $\lambda$ . Загальноприйнятий спосіб обчислення  $\lambda$  дає  $\tau = 414$  пс у Na і 196 пс в Al.

Всі роботи з дослідження позитронів у вакансії припускають метал жорстким, тобто який не піддається деформації. Оцінимо можливість «розбухання» вакансії, тобто зміну її радіуса  $\Delta r_0$ :

$$\frac{\Delta r_0}{r_0} = \frac{P}{3B_0}.$$

Визначаючи тиск  $P$  позитрона на стінки вакансії як похідну його кінетичної енергії за параметром  $1/a$ , отримуємо

$$\Delta r_0 = \frac{\hbar^2 a^3}{48m_{\text{p}}\pi r_0 B},$$

де  $B$  – об'ємний модуль стискання масивного металу. Для алюмінію і натрію отримуємо  $\Delta r_0 = 0,06$  і  $0,19 a_0$ , відповідно, що складає значну величину – відсотки від  $r_0$ .

В одній з робіт (див. [19]) досліджувався вплив релаксації атомів поблизу вакансії на енергію зв'язку в ній позитрона. Для молекули тільки врахування релаксації (без врахування тиску позитрона на атоми стінки вакансії) істотно знизило енергію зв'язку: з 3,44 до 2,38 еВ.

### 3.7. Тензоемісійний ефект у металевих зразках

В ультрадисперсних системах, таких як дисперговані або острівцеві плівки, під час взаємодії кластерних і електронних пучків можливі процеси, що руйнують (дроблять) металеві частинки. В процесі встановлення механічної або термодинамічної рівноваги в таких середовищах ще до завершення релаксаційних процесів частинки перебувають у напруженому стані, який визначає їхні емісійні властивості. Якщо механічні напруження в часточці (стрес) перевищують границю її міцності, то вона починає дробитися. Таке дроблення може виникнути й у процесах їхнього взаємного зарядження, наприклад, у кластерній плазмі чи тонких плівках. Інший наочний приклад – кулонівська нестійкість заряджених кластерів.

На цей час накопичився певний обсяг експериментальних досліджень залежності роботи виходу  $W$  від деформації. Слід зазначити, що її вивчення має важливі технічні застосування. Наприклад, за цією залежністю можна оцінити параметри напруженого стану металу: значення залишкових механічних напружень, дислокаційну структуру і т. ін. Також хімічна активність поверхні чутлива до її деформації. Активність визначається значеннями поверхневої енергії або стресу, тому побудова теорії цих величин дуже важлива для моделювання адсорбції і десорбції.

Робота виходу електрона сильно залежить від стану поверхні, а точніше, від електронної будови приповерхневих шарів атомів, які фактично здійснюють емісію електронів. Це підтверджують емпіричні й напівемпіричні залежності між роботою виходу і фізико-хімічними властивостями твердого тіла. Проте численні дослідження поверхні не дають відповіді на запитання про характер впливу механічних напружень на роботу виходу. Щоб пояснити анізотропну польову або термоелектронну емісію вводять навіть таке поняття, як *локальна* робота виходу.

Ранні експериментальні дослідження сили, яка діє на електрон або позитрон, що перебуває всередині металевій труби в гравітаційному полі Землі, поставили питання про вплив деформації металу на значення роботи виходу електрона. Прямі вимірювання, що ґрунтуються на *методі Кельвіна*, довели зменшення/збільшення контактної різниці потенціалів ( $\Delta\varphi$ ) розтягнутих/стиснутих металевих зразків. В одному з експериментів металевий хрестоподібний ротор обертався так, що прискорення кінців його досягало 10  $g$ . За рахунок відцентрової сили металевий ротор неоднорідно деформувався по довжині і тому виникала контактна різниця потенціалів між віссю ротора і його кінцями. В іншій роботі було відзначено зміну емісійних властивостей диспергової металевій

плівки під час її деформації на вигин. Методом динамічного конденсатора виміряли також зміну  $W$  (як зміну  $\Delta\varphi$  !!!) в зразках Al, Cu, Au, латуні й сталі при їхньому розтяганні і стисканні. В усіх зразках в зоні пружних деформацій “робота виходу” зменшувалася під час стискання і зростала під час розтягання приблизно на  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  еВ/МПа.

Безпосередньо вимірювали залежність  $\Delta\varphi$  у процесі одноосової деформації плоских алюмінієвих і нікелевих зразків, а роботу виходу обчислювали (як це прийнято в методі Кельвіна)

$$\Delta W_{\text{Kel}} \equiv W(u_{xx}) - W(0) = -e\Delta\varphi(u_{xx}) \quad (3.87)$$

за відомим з літератури значенням роботи виходу для недеформованого золотого еталона. В ході експериментів вимірювання деформації  $u_{xx}$  і  $\Delta\varphi$  здійснювалося одночасно.

На рис. 3.8, а представлено дані, що ілюструють вплив активного розтягання зразків на роботу виходу електронів. Залежність механічного напруження від деформації  $\Pi(u_{xx})$  при цьому має звичайний характер. Для пружнодеформованих зразків характерні немонотонні залежності з тенденцією до зростання  $W_{\text{Kel}}(u_{xx})$ . Ці осциляції, ймовірно, пов’язані з неоднорідністю деформування в мікрооб’ємах металу. Після переходу в зону непружних деформацій ( $u_{xx} \approx 3\%$  для Al і  $u_{xx} \approx 1\%$  для Ni) робота виходу при активному розтяганні починає зменшуватися відповідно до виразу (3.87), як це раніше і спостерігалось. При активному просуванні в пластичну область поверхня є джерелом вакансій, діючи як “вакансійний насос”. Вплив дефектів поверхні на роботу виходу досить докладно досліджено. Вплив пружної деформації на роботу виходу електронів називають *тензоемісійним ефектом* [19, 20].

Несподівані, на перший погляд, результати мають на увазі відповідне збільшення/зменшення роботи виходу при одноосовому розтяганні/стисканні металевого зразка внаслідок традиційного визначення за (3.87) для методу Кельвіна. З другого боку, робота виходу при зменшенні концентрації електронів в об’ємі металу має зменшуватися, як це спостерігається при переході від Na до Cs у групі лужних металів (див. рис. 3.3). Отже, експерименти очікують від мікроскопічної теорії відповіді на два важливих запитання:

- чи відповідає зміна  $\Delta\varphi$  зміні роботи виходу?
- який знак будуть мати деформаційні градієнти поверхневої енергії і роботи виходу для металевого зразка, розтягнутого або стиснутого уздовж деякого напрямку?

Перше запитання пов’язане із зсувом локальної електронейтральності в металі, внаслідок чого геометрична поверхня металевого зразка **не є** екіпотенціальною. Друге запитання стосується загального положення теорії пружності: зміна загальної енергії твердого тіла пропорційна квадрату відносної деформації. Отже,

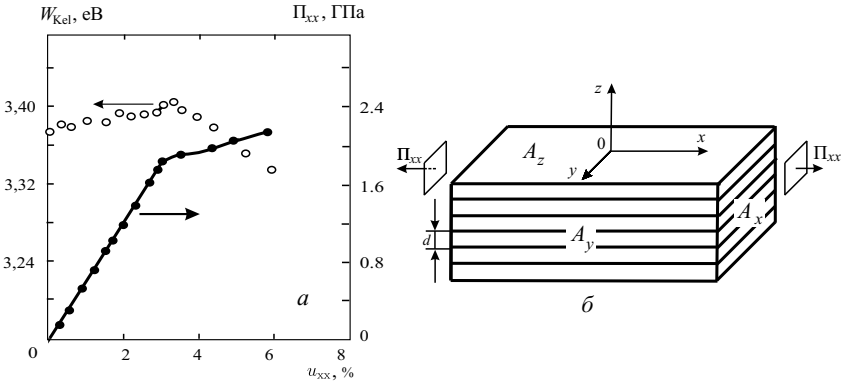


Рис. 3.8. *a* – Експериментальна залежність механічного напруження  $\Pi_{xx}(u_{xx})$  і роботи виходу електронів  $W_{\text{Kel}}(u_{xx})$ , визначеної за виразом (3.87), для Al. *б* – Схема деформації зразка

енергія має зростати незалежно від знака деформації. З другого боку, експериментально виявлено, що одноосьова пружна деформація металевого зразка в середньому лінійно змінює величину  $\Delta\varphi$ . Тому класична теорія пружності не завжди дає правильні результати, принаймні для диференціальних характеристик поверхні. Поставлені запитання важливі й, коли визначають поверхневий натяг (чи поверхневий стрес) макроскопічних зразків і малих частинок.

Вимірювання похідної від поверхневого натягу твердого тіла за електричною змінною (так званий “естанс”) побічно доводить, що відмінність поверхневого стресу від поверхневої енергії незначна. Проте різні розрахунки, зокрема й з перших принципів, демонструють істотне розходження між цими двома величинами. Як простий спосіб оцінки цього розходження порівнюємо енергію когезії  $\varepsilon_{\text{coh}}$  й енергію утворення вакансії  $\varepsilon_{\text{vac}}$  (див. п. 3.5, 3.6).

Енергію когезії (“роботу виходу” атома) та енергію утворення вакансії визначають, відповідно незворотна і зворотна робота, яка потрібна для утворення нової сферичної поверхні того самого радіуса  $r_0$ , що й комірка Вігнера–Зейца.

$$\varepsilon_{\text{coh}} \approx 4\pi r_0^2 \sigma_0 (1 + \delta/r_0),$$

де  $\sigma_0$  – питома поверхнева енергія плоскої поверхні,  $\delta/r_0$  – розмірна поправка до неї для поверхні позитивної кривизни  $1/r_0$  (див. п. 3.5, де  $q = \varepsilon_{\text{coh}}$ ).

Зворотну роботу з утворення вакансії можна визначити як роботу, необхідну для “видування” маленької бульбашки:

$$\varepsilon_{\text{vac}} \approx 4\pi r_0^2 \tau_0 (1 - \delta/r_0),$$

де  $\tau_0$  – стрес плоскої поверхні. Комбінуючи ці вирази, отримаємо

$$\tau_0 \approx \sigma_0 \frac{1 + \delta/r_0}{1 - \delta/r_0} \frac{\epsilon_{vac}}{\epsilon_{coh}}. \quad (3.88)$$

Обчислення за методом Кона-Шема дають  $\delta/r_0 \simeq 0,40$  і  $0,52$  для Na і Al. Ці значення добре узгоджуються зі значенням  $\delta/r_0 = 1/2$ , отриманим на основі напівемпіричного правила Френкеля-Ленгмюра, а відношення експериментальних значень  $\epsilon_{vac}/\epsilon_{coh}$  дорівнює приблизно  $1/2$  і  $1/3$  відповідно. Звідси випливає, що  $\tau_0$  приблизно дорівнює чи трохи менше від  $\sigma_0$ .

Експериментальні дані й численні модельні уявлення поверхні недеформованих напівнескінченних кристалів дали змогу дійти висновку: для менш щільно упакованих граней робота виходу більша. Ці результати дозволили покласти в основу подальшого аналізу ідею про виникнення певного напрямку у випадку пружної деформації, що еквівалентно створенню штучної анізотропії у зразку. При цьому змінюються щільність упакування атомних площин, відстань між ними і концентрація електронного газу. Отже, необхідно використовувати складнішу модель, що враховує, з одного боку, дискретність і структуру кристалічної ґратки, а з другого – є досить простою за типом желеподібних моделей.

**Про “анізотропію” роботи виходу.** Важливо зазначити, що в усіх експериментах маємо справу зі *скінченними* зразками. Широко побутує думка: хімічний потенціал електронів у кристалі металу залежить від індексів кристалографічної грані, тобто має “тензорний” характер. Однак, якщо в ізолюваному кристалі грані нееквівалентні, то між ними виникає різниця потенціалів, від чого електрони перетікають з однієї грані на іншу [37]. Внаслідок цього поблизу кристала виникає макроскопічне неоднорідне по-

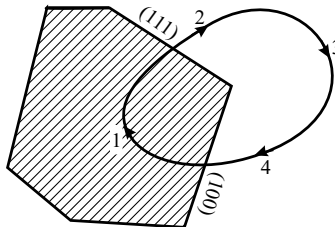


Рис. 3.9. Ілюстрація енергетичного циклу Борна: робота по переміщенню внутрішнього електрона з рівня Фермі на нескінченність шляхом 1 – 2 – 3 і повернення його в початковий стан шляхом 3 – 4 – 1 (тобто через дві різні площини поверхні зразка) повинна дорівнювати нулю. Це буде неможливим, якщо роботи виходу через ці площини будуть відрізнятись одна від одної



ле. Тому на відстанях, набагато менших за розміри монокристала поблизу кожної грані, емісія електронів залежить від координатного профілю поверхневого потенціалу, а не від роботи виходу (див. рис. 3.9, а також рис. 5.2).

Зазначимо, що робота виходу  $W$ , як і потенціал іонізації  $IP$ , є характерною всією зразка в цілому, і ніякого “тензорного” характеру мати не може згідно з визначенням, даним Дж. Бардіним, як різниці між енергією Фермі і вакуумним рівнем енергії. Ця різниця енергій не залежить ні від координати, ні від напрямку, і цілком ілюструється визначенням  $IP = W + e^2/2C$  (див. 4.22). Зразок довільної форми можна побудувати за допомогою елементарних актів нуклеації, додаючи окремі атоми один за одним. Іонізації на кожній стадії нуклеації відповідає  $IP$  одного атома, димера, тримера і т. д., а для надзвичайно великого зразка з великою електричною смністю – робота виходу.

**Опис деформації поверхні.** Уявімо гіпотетичний кристал, що має форму прямокутного паралелепіпеда (рис. 3.8, б).

Припустимо, що в недеформованому стані всі його грані еквівалентні. При одноосовій деформації чотири його бічні грані залишаються завжди еквівалентними одна одній, але стають нееквівалентними двом боковим торцям. Умову електронейтральності для зразка, розтягнутого чи стиснутого вздовж осі  $x$ , можна записати у вигляді

$$\int dx \int dy \int [n_e(x, y, z) - Zn_i(x, y, z)] dz = 0, \quad (3.89)$$

де  $-en_e(\mathbf{r})$  – просторовий розподіл електронного заряду ( $-e$ ). Розподіл йонного заряду моделюється східчастою функцією:

$$Zn_i(\mathbf{r}) = \bar{n}_e \theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

де  $\mathbf{r}'$  – радіус-вектор точок поверхні;  $Z$  – валентність.

За визначенням, робота виходу електронів із грані напівнескінченного кристала в моделі стабільного желе (3.49) визначають так:

$$W_{\text{face}} = -e\bar{\phi} - \frac{d}{d\bar{n}_e} (\bar{n}_e \varepsilon_J) - \langle \delta v \rangle_{\text{face}}. \quad (3.90)$$

Перші два члени цього виразу є функціями тільки  $\bar{n}_e$  і  $Z$ . Останній член, що є різницею  $\delta v(\mathbf{r})$  між псевдопотенціалом йонної ґратки та електростатичним потенціалом позитивного фону, усередненим по комірці Вігнера–Зейца, дає змогу встановити різницю між гранями кристала.

Для деформованого металу будемо враховувати *еквівалентність*  $y$ - і  $z$ -напрямків, а також однорідну анізотропію вздовж осі  $x$ . При цьому створюється ілюзія того, що значення робіт виходу

з обмеженого зразка будуть різними для  $x$ - і  $z$ -напрямоків. Цей висновок неправильний. Він пов'язаний із значно поширеною точкою зору: “анізотропія” роботи виходу зумовлюється різною електронною густиною на різних гранях кристала. Однак робота виходу електронів (скалярна величина) визначається різницею рівнів енергії стаціонарних станів, тому не може залежати від напрямку в просторі і є константою для певного металевого зразка. З огляду на обмеженість зразка, висновки, зроблені Р. Смолуховським, Д. Ленгом і В. Коном (див. [19, 20, 38]), є коректними лише для зразка, усі грані якого однаково упаковані. Наприклад, для кристала кубічної симетрії зразок повинен мати форму паралелепіпеда, а грані – однакові індекси.

Делікатність задачі полягає у використанні добре і звично визначених величин для безмежних плоских поверхонь з різним атомним упакованням (наприклад, вираз (3.90) – до скінченних тіл). Отже, “уявна” різниця значень робіт виходу  $W_x - W_z$  уздовж напрямків осей  $x$  і  $z$ , визначена за допомогою співвідношення (3.90), має дорівнювати нулю внаслідок однакового відліку енергій для всіх ділянок поверхні. Нерівність

$$A_x \ll A_z, A_y, \quad (3.91)$$

де  $A_x, A_y, A_z$  – площі граней макроскопічного зразка,  $A_y = A_z$ , зумовлюють те, що додатковий (що перетікає з грані на грань) заряд на кожен грань (пропорційний її площі) нехтовно малий на більшій грані.

Умови (3.91) означають, що бічні грані слабко збурені електронами, що перетікають, тому вимірювання роботи виходу на цих гранях близьке до вимірювання, виконаного для напівнескінченного зразка. *Істинне* значення роботи виходу можна виміряти методом Кельвіна, як не дивно, на ділянках поверхні, що прилягають до ребер. Тут змінюється знак “надлишкового” заряду. За фотоємісійним методом вимірювання роботи виходу, як це впливає зі співвідношення (3.91), реєстрація електронів має здійснюватися на відстані, що набагато перевищує лінійні розміри зразка. Іншими словами, якщо енергія фотона не досить велика, то електрон, що залишив метал, не видаляється на “нескінченність”, а переходить з однієї грані на іншу по великій орбіті.

На підставі висловлених міркувань можна розрахувати стандартним способом (3.90) характеристики найбільших граней (верхньої чи нижньої на рис. 3.8, б) деформованого металевого кристала.

**Модель деформованого металу.** Будемо вважати деформацію  $u_{xx}$  заданою і розглядати полікристал як сукупність деякої кількості простих кристалів. Тоді задачу якісно можна бути звести до розрахунку розтягання чи стискання окремого монокристала.

Виразимо спочатку середню електронну густину в металі через деформацію. Для цього розглянемо недеформовану кубічну комірку з ребром  $a_0$  і об'ємом

$$\Omega_0 = a_0^3 \equiv 4\pi r_0^3/3. \quad (3.92)$$

Для комірки, деформованої уздовж осі  $x$ , можна записати

$$\Omega = a_x a_y^2 \equiv 4\pi a b^2/3, \quad (3.93)$$

де  $a_x$  і  $a_y = a_z$  – сторони елементарного паралелепіпеда,  $a$  і  $b$  – довжини півосей еквівалентного сфероїда, отриманого обертанням навколо осі  $x$ . Можна також записати

$$a_x = a_0 (1 + u_{xx}) \quad \text{і} \quad a_z = a_0 (1 + u_{zz}) = a_0 (1 - \nu u_{xx}), \quad (3.94)$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона для полікристала,  $\Omega/\Omega_0 - 1 = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$ . З виразів (3.92) – (3.94) випливає

$$a = r_0 (1 + u_{xx}) \quad \text{і} \quad b = r_0 (1 - \nu u_{xx}). \quad (3.95)$$

Відстань між площинами ґратки, перпендикулярними до осей  $y$  і  $z$ ,

$$d_u = d_0 (1 - \nu u_{xx}), \quad (3.96)$$

де  $d_0$  – значення для недеформованої ґратки (табл. 3.4). Зі співвідношень (3.92) – (3.95) випливає, що середня концентрація

$$\bar{n} = \bar{n}_0 \Omega_0/\Omega = \bar{n}_0 [1 - (1 - 2\nu) u_{xx}] + O(u_{xx}^2), \quad (3.97)$$

або електронний параметр

$$r_{\text{su}} = r_{\text{s0}} [1 + (1 - 2\nu) u_{xx}]^{1/3}. \quad (3.98)$$

Далі використовуємо рівняння (3.48)–(3.50).

Таблиця 3.4. Залежність відстані між площинами  $d_0$  від кристалографічної орієнтації грані.  $\bar{n} = 4Z/a^3$  – для ГЦК і  $\bar{n} = 2Z/a^3$  – для ОЦК ґратки, відповідно

Грань	ГЦК	ОЦК
100	$a/2$	$a/2$
110	$a/(2\sqrt{2})$	$a/\sqrt{2}$
111	$a/\sqrt{3}$	$a\sqrt{3}/4$

Для ідеального металу  $\nu = 1/2$ , і тиск дорівнює нулю. Це означає, що зовнішня сила змінює не об'єм, а лише форму комірки або зразка.

Далі можна використовувати залежність стабілізаційного потенціалу від типу грані

$$\langle \delta v \rangle_{\text{face}} = \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} - \left( \frac{\varepsilon_{\text{M}}}{3} + \frac{\pi \bar{n}}{6} d_u^2 \right). \quad (3.99)$$

**Поверхневий стрес.** Повну енергію обмеженого кристала можна подати у вигляді суми об'ємної  $E^b$  і поверхневої енергій  $E^s$ , де

$$E^s = \sigma_y 4A_y + \sigma_x 2A_x. \quad (3.100)$$

Тут  $\sigma_y$  і  $\sigma_x$  – питомі поверхневі енергії відповідно бічних граней і основи. В недеформованому стані  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \equiv \sigma$ , а внаслідок деформації поверхнева енергія (3.100) змінюється на

$$dE^s = 4A_y \left( \sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta} + 2A_x \left( \sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta}, \quad (3.101)$$

де індекси  $\alpha, \beta$  позначають напрямки в площині грані,  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронеккера. За цією моделлю безпосередньо обчислюється

$$\tau_{xx} = \sigma + d\sigma/du_{xx} \quad (3.102)$$

(див. обговорення нижче). Для подальшого аналізу результатів зручно замість (3.90) розглядати еквівалентний запис

$$W_{\text{face}} = -\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} - \varepsilon_{\text{F}}. \quad (3.103)$$

Об'ємне значення ефективного потенціалу  $\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} < 0$  дає повну висоту бар'єра на межі метал – вакуум і енергію Фермі  $\varepsilon_{\text{F}} > 0$ .

**Результати кон-шемівських розрахунків.** Для перевірки теорії попереднього розділу розв'язано рівняння Кона–Шема за моделлю стабілізованого желе. Результати обчислень наведено на рис. 3.10.

У межах малих деформацій  $-0,01 \leq u_{xx} \leq +0,01$  для Ni та  $-0,03 \leq u_{xx} \leq +0,03$  для Al, Au, Cu, Ti зміни поверхневих характеристик залишаються лінійними. Позитивна/негативна деформація  $u_{xx}$  означає зменшення/збільшення середньої концентрації електронів  $\bar{n}$ , розтягання/стискання верхньої грані зразка, тобто зменшення/збільшення щільності пакування атомів на цій стороні і міжплощинної відстані в напрямку, перпендикулярному до осі  $z$ . В процесі деформації спостерігається лінійне збільшення поверхневої енергії. Це означає, що величина  $d\sigma/du_{xx}$  позитивна і для  $u_{xx} > 0$ , і для  $u_{xx} < 0$ . Рівняння (3.101) дає поверхневий стрес

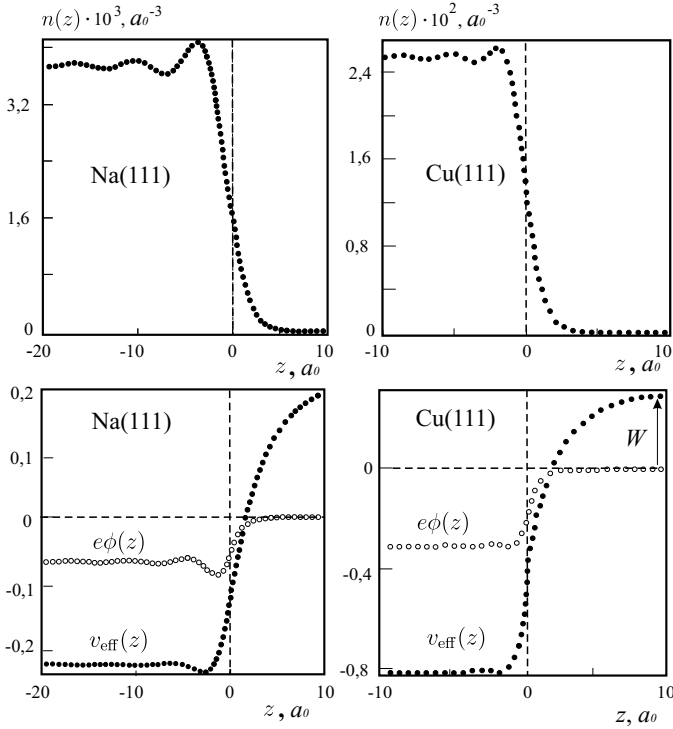


Рис. 3.10. Результати самоузгоджених обчислень електронного профілю і потенціалів для двох металевих поверхонь (111). Енергетичні величини наведені в рідбергах

$\tau_{xx}$  дещо більший, ніж  $\sigma(u_{xx} = 0)$ . Для  $u_{xx} > 0$  величина  $\tau_{xx}$  також дещо більше, ніж для  $u_{xx} < 0$ .

Диференціали площин мають вигляд:

$$d_y = (1 - \nu)A_y du_{xx} \quad \text{і} \quad dA_x = -2\nu A_x du_{xx}. \quad (3.104)$$

Це означає, що при  $u_{xx} > 0$  площа  $A_y$  збільшується, а  $A_x$  зменшується. Підставляючи (3.104) у (3.101), отримуємо

$$\tau_y = \sigma_y + \frac{1}{1 - \nu} \frac{d\sigma_y}{du_{xx}}, \quad \tau_x = \sigma_x - \frac{1}{2\nu} \frac{d\sigma_x}{du_{xx}}. \quad (3.105)$$

З (3.105) випливає нерівність  $\tau_x$  і  $\tau_y$  при  $\nu < 1/2$ .

Отримані результати узгоджуються з оцінкою  $\tau < \sigma$ , даною за виразом (3.88), а також з результатом

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{3\nu - 1}{1 - \nu},$$

що впливає з теорії пружності. При  $\nu = 1/2$  ця формула дає  $\tau/\sigma = 1$  і  $\tau < \sigma$  при  $\nu < 1/2$ . Зазначимо, що, обчислюючи  $\tau_{zz}$  і  $\tau_{yy}$  для зразка, розтягнутого вздовж осі  $x$ , ми повинні використовувати  $d\sigma/du_{xx}$ , взяте для  $u_{xx} < 0$ , тоді як для стиснутого зразка – для  $u_{xx} > 0$ . Причина в тому, що з розтяганням уздовж напрямку  $x$  зразок стискається в ортогональних напрямках.

Робота виходу убуває лінійно із зростанням  $u_{xx}$  і відносною зміною, меншою ніж 1 %. Виявилось, що домінуючою причиною такого зменшення  $W$  є змінення  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ . В цілому, під час розтягання  $\Delta W$  визначається негативними змінами у значеннях обмінно-кореляційної  $v_{xc}$  та електростатичної  $e\phi$  компонент ефективного потенціалу  $v_{\text{eff}} = v_{xc} + e\phi + \langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ , а також позитивною зміною величини  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ . Першорядну роль відіграє зміна  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ , тоді як зміна енергії Фермі зовсім незначна.

На перший погляд, розрахована зміна роботи виходу під час деформації суперечить експериментальним результатам: робота виходу зростає/убуває при розтяганні/стисканні зразка. Цей висновок спочатку зроблено на підставі аналізу результатів вимірювання  $\Delta\varphi$  і застосування формули (3.87). Виявилось, що ця суперечність удавана. Справа в тому, що методом Кельвіна фіксуються зміни потенціалу поверхні, тому трактування таких вимірень має будуватися не на зміні роботи виходу, а на аналізі зміни ефективного потенціалу  $v_{\text{eff}}$  поблизу поверхні під впливом деформації. Метод Кельвіна фіксує потенціал за геометричною поверхнею тіла на уявній площині, щодо якої будується електростатичне зображення (image plane), тобто в координаті  $z = z_0 > 0$  (нагадаємо, що  $z = 0$  – координата верхньої грані). На відміну від роботи виходу  $W$  (в яку  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$  дає прямиий внесок, оскільки його значення відмінне від нуля тільки всередині зразка), ефективний потенціал у точці  $z = z_0$  “відчуває деформацію” за допомогою процедури самоузгодження у розв’язанні рівнянь Кона–Шема. Обчислення, виконані для Al (111) при  $u_{xx} = 0, \pm 0,03$ , дали дуже цікавий результат

$$\frac{\Delta v_{\text{eff}}(z = z_0)}{\Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty)} \simeq -3.$$

Виявляється, в процесі деформації положення дна потенціалу в об’ємі і його значення за поверхнею зсуваються в протилежні боки по шкалі енергій.

Для полікристалічних зразків Al, що піддаються деформації  $u_{xx} = 0,03$ , значення  $\Delta\varphi$  складає  $(-0,025 \pm 0,002)$  В. Як експеримент, так і обчислення  $\Delta v_{\text{eff}}(z_0)/e$  дають негативну за знаком різницю значень поверхневого потенціалу ( $\Delta\varphi < 0$ ). Це означає, що загальноприйнятий спосіб вимірювання

$$\Delta W = -\Delta\varphi(u_{xx}) \equiv -\Delta v_{\text{eff}}(z_0) > 0$$

дає неправильний результат! Оскільки полікристалічний зразок можна уявити як сукупність довільно орієнтованих монокристалів, отримані значення слід усереднити, щоб порівняти з експериментом. Якісна відповідь при цьому не зміниться, оскільки виявлені ефекти однакові для різних кристалографічних граней і металів.

Результати відповідають прямому спостереженню зсуву значення контактного потенціалу: значення ефективного потенціалу поза гранями зразка зсувається в бік негативних/позитивних значень, якщо прикладено силу, яка розтягає/стискає. Результат не залежить від сорту металу і кристалографічного напрямку: зміна значення роботи виходу має ту саму тенденцію, що і зміна  $\Delta\varphi$ . Отже, результати, наведені на рис. 3.11, демонструють, що робота виходу зменшується із зростанням  $u_{xx}$ , а вимірення, виконані методом Кельвіна, дають не зміну роботи виходу під дією пружної деформації, а зміну ефективного потенціалу поверхні.

З'ясуємо можливі причини спостережуваної анізотропії електронної емісії з різних граней монокристала.

Густина струму з нагрітого зразка

$$j = CT^2 \exp\{-W/k_B T\}, \quad (3.106)$$

де константа  $C$  слабо залежить від сорту металу. Експерименти свідчать про анізотропний характер польової емісії. Пояснення зводяться до введення, безперечно, зручного поняття “анізотропії” роботи виходу (наприклад, при дослідженні поверхні тунельним мікроскопом<sup>2</sup>), що не має такої властивості принципово. Можливо, “анізотропія” виявляється завдяки ефекту Шоттки, різного для різних ділянок неоднорідної поверхні. Наприклад, цим можна пояснити спостереження “різної” роботи виходу для бічних поверхонь і торців одношарових нанотрубок.

Робота виходу нанотрубки є важливим параметром у разі використання вуглецевих нанотрубок в електронних польових емітерах. У літературі наводяться різні значення цього параметра для нанотрубок різної структури в широкому діапазоні від 1,0 до 6 еВ. Ці вимірення виконано під час досліджень емісійних характеристик нанотрубок. Недавно виміряно роботи виходу для одношарових нанотрубок методом фотоелектронної спектроскопії. Роботу виходу автори оцінювали порівнянням спектрів вторинних фотоелектронів для графіту і нанотрубок. Виявилось, що робота виходу одношарових нанотрубок перевищує відповідне її значення для графіту і становить 4,8 еВ. Отриманий в експерименті результат стосується скоріше бічної поверхні, тоді як для електронної емісії істотним є значення роботи виходу з торця.

<sup>2</sup>Встановлено, що збурювання поверхні, внесені сканувальним тунельним мікроскопом, призводять навіть до відриву атомів.

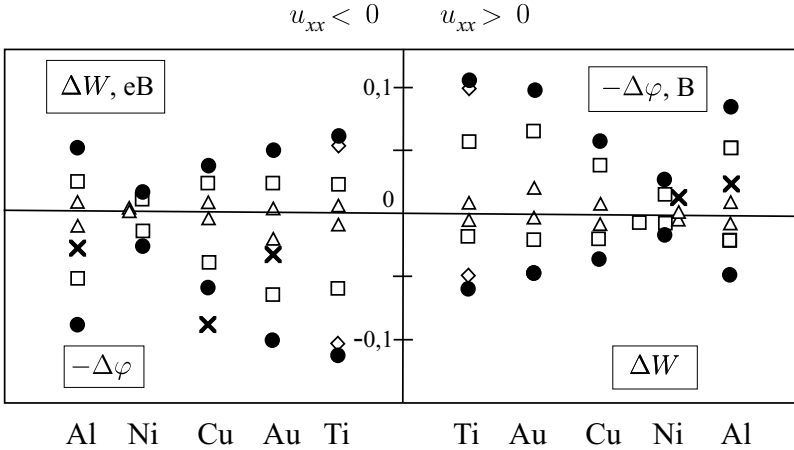


Рис. 3.11. Результати обчислень зміни роботи виходу і контактної різниці потенціалів. Ліва і права частини рисунка відповідають максимальним значенням стискання  $u_{xx} < 0$  і розтягання  $u_{xx} > 0$ , відповідно:  $\square$  – ГЦК (100),  $\triangle$  – ГЦК (110),  $\bullet$  – ГЦК (111),  $\diamond$  – ГЦК (0001). Експериментальні величини  $\Delta\varphi$  (позначені як  $\times$ ) для стиснутих ( $u_{xx} = -0,03$ ) полікристалічних зразків Au, Cu, Al та для розтягнутих зразків Al ( $u_{xx} = +0,03$ ) і Ni ( $u_{xx} = +0,01$ )

**Зауваження.** Для скінченних кристалів крайові ефекти зумовлюють насамперед еквіпотенціальність поверхні. За визначенням потенціалу йонізації обмеженого зразка електрон потрібно віддалити на нескінченну від нього відстань. З цього погляду його  $IP$  (як “гігантської молекули”) не повинен залежати від напрямку “виходу” електрона через поверхню, оскільки кластер можна уявити “точкою”, яка, однак, має внутрішню структуру. У цьому разі тензоємісійна частина  $IP$  залежить переважно від зміни електронної густини в об’ємі кластера, яка визначається різницею потенціалів. Тому під час ізотропного розширення, тобто зі зменшенням електронної густини, робота виходу зменшується, як це і спостерігається під час переходу від металу до металу лужної групи, наприклад від Na до Cs.

Оцінемо однозаряджені кластери Al згідно з виразом

$$IP = W(u_{xx}) + e^2/2R = W(0) + \Delta W(u_{xx}) + e^2/2R, \quad (3.107)$$

де  $R$  – радіус сфери об’єму, еквівалентного вихідному кристалу. Виявляється, що під час ізотропного розширення розмірний кулонівський і тензоємісійний ефекти (при  $u_{xx} = +3\%$ ) компенсують один одного, якщо кількість атомів у кластері  $N \simeq 300$ , а при стисканні вони, навпаки, підсилюють один одного.



Кластери (часточки) можуть деформуватися під час напилювання на підкладину або в процесі взаємного зарядження в ультрадисперсній системі при вирівнюванні їхніх хімічних потенціалів завдяки електростриктиції. У наступному параграфі досліджимо питання про граничні заряди, які можуть містити металеві частинки і які визначають їх “кулонівський вибух”.

### 3.8. Контакт метал–діелектрик

У зв'язку з перспективним розвитком нанотехнологій, наприклад формування нанокластерів на металевих плівках з діелектричним покриттям і створення на цій основі молекулярних транзисторів, а також з діагностикою таких структур проблема взаємозалежності поверхневого натягу, роботи виходу і вимірюваної контактної різниці потенціалів є актуальною.

Модель деформованої поверхні і схема деформації (див. рис. 3.8, б) докладно наведено у попередньому параграфі. Тут зупинимося тільки на необхідних деталях, які виникають переважно через наявність діелектричного покриття.

Як правило, напівнескінченний метал описують електронним профілем  $n(\mathbf{r})$  і ефективним потенціалом  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , які змінюються лише в напрямку, перпендикулярному до досліджуваної грані поверхні. Загальноприйнятий підхід припускає використання періодичних граничних умов в  $x$  і  $y$  напрямках. Отже, передбачається наявність кристалографічних площин, перпендикулярних лише до  $z$  напрямку. В цьому разі система рівнянь Хартрі–Фока–Кона–Шема має вигляд

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + v_{\text{eff}}[z, n] \right] \psi_k(z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k(z), \quad (3.108)$$

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\bar{k}_F} (\bar{k}_F^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2 dk. \quad (3.109)$$

Ефективний потенціал

$$v_{\text{eff}}[z, n(z)] = e\phi(z) + v_{\text{xc}}(z) + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \theta(-z) \quad (3.110)$$

записано у наближенні локальної густини. Електростатичний потенціал

$$\phi(z) = \phi(\infty) - 4\pi e \int_z^\infty dz' \int_{z'}^\infty \frac{[n(z'') - \rho(z'')]}{\epsilon(z'')} dz'' \quad (3.111)$$

знайдено інтегруванням рівняння Пуассона з граничною умовою  $\phi(z) \rightarrow 0$  при віддаленні від металу. Функція  $\epsilon(z)$  дорівнює одиниці усередині металу і дорівнює  $\epsilon$  за поверхнею, де  $\epsilon$  – діелектрична стала покриття. Розподіл іонного заряду моделюється ступінчастою функцією  $\rho(z) = \bar{n}\theta(-z)$ . Незалежний від координат член  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$  (3.110) дозволяє розрізнити різні грані кристала.

Хвильові числа змінюються в інтервалі  $(0, \bar{k}_F)$ . Щоб самоузгоджити розв'язок системи рівнянь (3.108), (3.109), (3.111) і визначити  $n(z)$  і  $\phi(z)$  використовують ітераційну процедуру.

**Процедура самоузгодження.** Початкове наближення для розв'язання рівняння (3.111) вибрано у вигляді однопараметричної пробної функції

$$n^{(i-1)}(z) = \bar{n}f(z), \quad f(z) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(z/L), & z < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-z/L), & z > 0, \end{cases} \quad (3.112)$$

оптимальність якої встановлюється умовою  $\gamma(L, [\bar{n}]) \rightarrow \min$  для поверхневої енергії при заданому значенні  $\bar{n}$  ( $L$  – варіаційний параметр). Для такої функції електростатичний потенціал одержується підстановкою (3.112) у рівняння Пуассона і наступним інтегруванням:

$$\phi^{(i-1)}(z) = -4\pi\bar{n}L^2 f(z), \quad (3.113)$$

де  $i$  – номер ітерації. Потім одновимірне рівняння Пуассона переписується у вигляді

$$\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} - q^2\phi(z) = -\frac{4\pi e}{\epsilon(z)}[n(z) - \bar{n}\theta(-z)] - q^2\phi(z). \quad (3.114)$$

Доданок  $q^2\phi$  введено як збурення.

Рівняння (3.114) розв'язують методом Лагранжа. Розв'язок має вигляд

$$\phi_1^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^0 U_1 e^{-q|z-z'|} dz' + C_1 e^{qz} + C_2 e^{-qz}, \quad z \leq 0, \quad (3.115)$$

$$\phi_2^{(i)}(z) = \int_0^{\infty} U_2 e^{-q|z-z'|} dz' + C_3 e^{qz} + C_4 e^{-qz}, \quad z \geq 0, \quad (3.116)$$

де

$$U_1 = \frac{2\pi e}{q} [n^{(i-1)}(z') - \bar{n}] + \frac{q}{2} \phi^{(i-1)}(z'), \quad (3.117)$$

$$U_2 = \frac{2\pi e}{q} \frac{n^{(i-1)}(z')}{\epsilon} + \frac{q}{2} \phi^{(i-1)}(z'). \quad (3.118)$$

Невідомими залишаються константи  $C_{1,2,3,4}$ . Граничні умови

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_1^{(i)}}{dz} \Big|_{z=0} &= \epsilon \frac{d\phi_2^{(i)}}{dz} \Big|_{z=0}, & \phi_1^{(i)} \Big|_{z=0} &= \phi_2^{(i)} \Big|_{z=0}, \\ \frac{d\phi_1^{(i)}}{dz} \Big|_{z=-\infty} &= 0, & \frac{d\phi_2^{(i)}}{dz} \Big|_{z=+\infty} &= 0 \end{aligned} \quad (3.119)$$

дають систему з чотирьох рівнянь (3.119), розв'язок якої має вигляд

$$C_1 = \frac{2\epsilon}{\epsilon + 1} \int_0^b U_2 e^{-qz'} dz' + \int_a^0 U_1 e^{qz'} dz', \quad (3.120)$$

$$C_2 = e^{2qa} \int_a^0 U_1 e^{-qz'} dz', \quad C_3 = e^{-2qb} \int_0^b U_2 e^{qz'} dz', \quad (3.121)$$

$$C_4 = \frac{2}{\epsilon + 1} \int_a^0 U_1 e^{qz'} dz' + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \int_0^b U_2 e^{-qz'} dz', \quad (3.122)$$

де  $a$  і  $b$  – нижня і верхня межі інтегрування за  $z$ . Результат спрощується, оскільки  $C_2 \rightarrow 0$  при  $a \rightarrow -\infty$  і  $C_3 \rightarrow 0$  при  $b \rightarrow \infty$ . Зручно прийняти  $q = k_{\text{F}}$ .

При  $\epsilon = 1$  формули (3.115) і (3.116) можна переписати так

$$\phi^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ e^{-\bar{k}_{\text{F}}|z-z'|} \frac{2\pi e}{k_{\text{F}}} [n^{(i-1)}(z') - \rho(z')] + \frac{\bar{k}_{\text{F}}}{2} \phi^{(i-1)}(z') \right\} dz'. \quad (3.123)$$

[До виразу (3.123) зводиться також самоузгоджена схема обчислення, яка використана при обчисленні енергії зв'язку позитрона у вакансії металу [35].]

Вважаючи значення електростатичного потенціалу далеко за межами металу рівним нулю,  $\phi(+\infty) = 0$ , можна обчислити роботу виходу електронів в  $z$  напрямку і компоненту поверхневого натягу (3.102), (3.103).

**Результати обчислень.** Виходячи з реалістичної товщини діелектричних покриттів або оксидів на металевій поверхні і швидкого убування електронного розподілу поза металом, можна знехтувати ефектом товщини цього покриття, мінімальна товщина якого має бути набагато більшою за мономатеріальний шар діелектрика. Тому товщина діелектрика передбачається нескінченно великою. У нашій моделі передбачається також, що покриття має такі самі пружні властивості, як і метал. Зазначено, що вода ( $\epsilon = 81$ ) в каналах нанометрових розмірів поводить майже як тверде тіло.

Ефект діелектричного покриття на поверхні зводиться до витягання “хвоста” електронного розподілу й ефективного потенціалу за поверхню металу (рис. 3.12). На межі металу і покриття

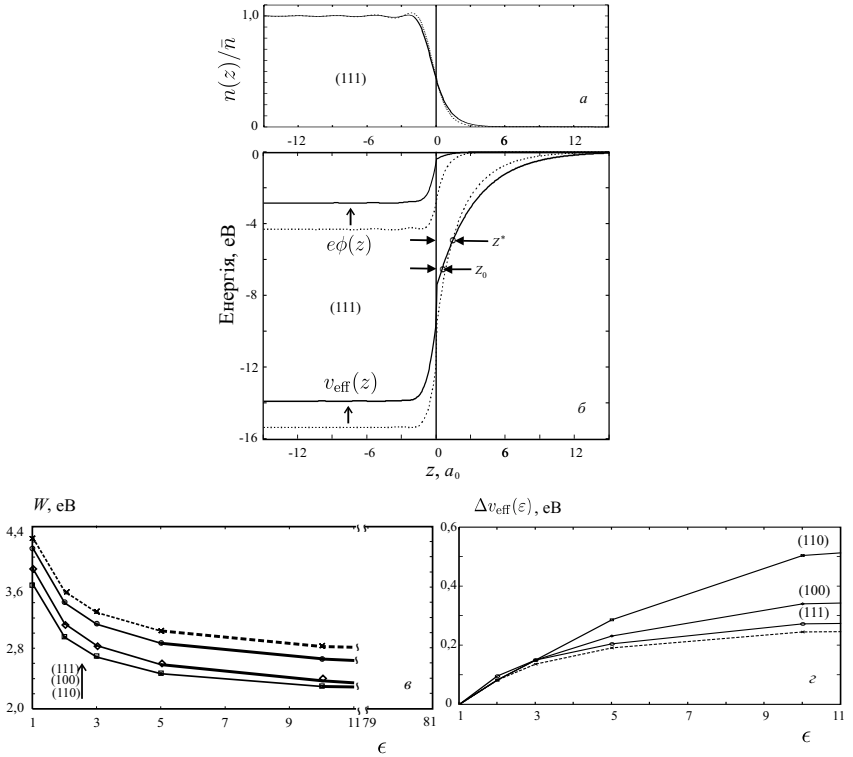


Рис. 3.12. Результати самоузгоджених обчислень для Cu [39]: а – електронного профілю  $n(z)$ ; б – потенціалів  $v_{\text{eff}}(z)$  і  $\phi(z)$  для грані (111), вкритої діелектриком:  $\epsilon = 10$  (суцільні лінії) і  $\epsilon = 1$  (пунктирні лінії), в – залежності роботи виходу від  $\epsilon$  для граней (суцільні лінії) і полікристалічних поверхонь (штрихова лінія); г –  $\Delta v_{\text{eff}}(\epsilon) \equiv v_{\text{eff}}(z_0, \epsilon) - v_{\text{eff}}(z_0, \epsilon = 1)$  на площині уявного зображення

бачимо стрибок похідної електростатичного потенціалу  $d\phi(z)/dz$ , який зникає, якщо діелектрична стала покриття дорівнює одиниці. Розрахунки виконано для  $\epsilon = 1, \dots, 5, 10$  і 80. При цьому із збільшенням  $\epsilon$  зменшується глибина потенційної ями (зменшується  $|\bar{v}_{\text{eff}}|$ ), в якій перебувають електрони в металі. Внаслідок цього зменшується робота виходу електронів (див. рис. 3.12). Залежність  $W(\epsilon)$  прагне до “насичення”. Обчислення особливо трудомісткі для площини (110) ГЦК і (0001) гексагональної ґратки через незначну міжплощинну відстань  $d$ , від якої залежить стабілізаційний потенціал  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ .

Деформаційний градієнт роботи виходу за наявності діеле-

тричного покриття фактично не залежить від  $\epsilon$ . Ефект покриття із збільшенням  $\epsilon$  зводиться до зсуву вниз за шкалою енергії всіх кривих  $W(u_{xx})$  за наявності деформації.

Одержані результати якісно узгоджуються з експериментами, у яких спостерігалось зниження роботи виходу внаслідок наявності пасивного діелектрика: Kг на поверхні W(112) (див. рис. 6.1 в книзі [40]), парафіну і поліетилену на Al або Zn [39]. Проте, якщо відбувається реакція окиснення на поверхні (цинк у вологому повітрі), то вимірювання потенціалу Вольта демонструє підвищення роботи виходу відповідно до формули

$$\varphi = \frac{W - W_{\perp}}{-e}, \quad (3.124)$$

методу Кельвіна,  $W_{\perp}$  – робота виходу електронів із зонда. Тоді зміна Вольта потенціалу внаслідок збурення поверхні (зарядка, деформація або покриття діелектриком) визначається як

$$-e\Delta\varphi = \Delta W. \quad (3.125)$$

Заміна вологого повітря сухим в експерименті зумовлює протилежну зміну потенціалу Вольта. Можна зробити припущення, що крім окиснення поверхні пари води приносять негативний заряд. Цей заряд спочатку частково стікає в метал, а після утворення оксиду залишається в тонкому шарі води на поверхні, а потім видалається сухим повітрям разом з водою.

Замість (3.125) ми використовуємо

$$\Delta\varphi = \Delta v_{\text{eff}}(z_0, \epsilon, u_{xx})/e. \quad (3.126)$$

Для різних граней різних металів  $z_0 \simeq 1 a_0$ . Після обчислень  $v_{\text{eff}}(z)$  для Cu (111), виконаних при  $\epsilon = 1$  і  $u_{xx} = 0, +4\%$ , дістали співвідношення  $\Delta v_{\text{eff}}(z = z_0, u_{xx}) \equiv v_{\text{eff}}(z_0, +4\%) - v_{\text{eff}}(z_0, 0) = \alpha \Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty, u_{xx})$ , де  $\alpha \simeq -1, 4$ . Нагадаємо, що

$$\Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty, u_{xx}) \simeq \Delta W.$$

Зміни  $\Delta\varphi$  (рис. 3.12) і  $\Delta W$  відрізняються як знаком, так і абсолютним значенням.

Як впливає з рис. 3.12,  $e$  така площина  $z = z^*$ , на якій різниця  $v_{\text{eff}}(z^*, \epsilon) - v_{\text{eff}}(z^*, \epsilon = 1)$  занулюється. Внаслідок того що  $z^*$  і  $z_0$  близькі один до одного, а реальна поверхня далека від ідеальної, в експериментах з вимірювання потенціалу Вольта можливі протилежні за знаком значення  $\Delta\varphi$ , що і спостерігається в експериментах.

Для кількісного порівняння з експериментальними здобуті значення роботи виходу для різних площин слід усереднити, оскільки

ки полікристалічний зразок вважають сукупністю довільно орієнтованих монокристалітів. Якісна відповідь при цьому не зміниться, оскільки деформаційні градієнти мають один і той самий знак для різних кристалографічних граней металів.

Спостережений неоднорідний розподіл потенціалу Вольта на поверхні напружених плоских і зігнутих *скінченних* зразків мовби ілюструє на нееквіпотенціальність металеві поверхні. Еквіпотенціальність поверхні відповідно до класичної електродинаміки, ймовірно, забезпечується на набагато більшій відстані, ніж зазор між зондом і поверхнею.

### Задачі

1. Визначити роботу виходу електронів і поверхневу енергію металу прямим варіаційним методом. Використувати модель желе та атомну систему одиниць (див. с. 25).

*Розв'язання.* Варіаційний метод полягає в заданні профілю електронної концентрації поблизу поверхні  $n(x)$  параметричним рівнянням (3.54) із варіаційним параметром  $b$ , а потім у наступній мінімізації поверхневої енергії  $\sigma_J(b)$  (3.59) по цьому параметру.

У моделі стабільного желе (Stabilized Jellium model) поверхнева енергія є

$$\sigma_{SJ} = \sigma_J + \langle \delta V \rangle_{WS} \int_{-\infty}^0 [n(x) - \bar{n}] dx, \quad \langle \delta V \rangle_{WS} = -\bar{n} \frac{d\varepsilon_j(\bar{n})}{d\bar{n}},$$

де  $\varepsilon_j = g_j/\bar{n}$  – енергія на один електрон.

Потім шукаємо мінімум залежності  $\sigma_{SJ}(b)$  при заданому  $\bar{n}$ . Увага: значення  $b^*$ , які відповідають мінімуму енергії, різняться у цих моделях (J і SJ)!!!

Якщо визначити роботу виходу  $W$  як мінімальну, необхідну для видалення електрона з об'єму металу на нескінченність, то з урахуванням поверхневого й об'ємного компонентів її можна записати в моделі желе:

$$W_J = -\bar{\varphi} - \frac{d\bar{g}}{d\bar{n}}.$$

Для електростатичного потенціалу маємо:

$$\bar{\varphi}(x) = -4\pi\bar{n}/b^{*2}.$$

У моделі стабільного желе:

$$W_{SJ} = W_J - \langle \delta V \rangle_{WS}.$$

Тут використовуємо те значення  $b^*$ , яке відповідає цій моделі (SJ).

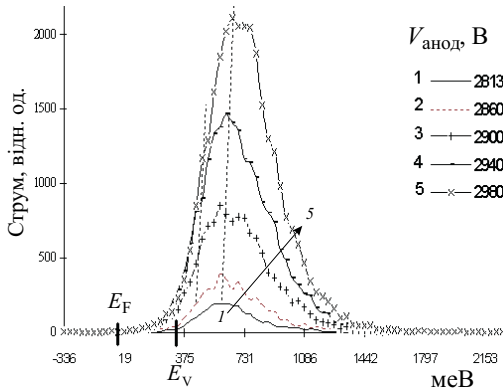


Рис. 3.13. Енергетичний спектр електронів при польовій емісії з площини (111) Ge для різних значень напруги [41]

2. У процесі розвитку нових технологій постало питання про створення нових ефективних напівпровідникових емітерів. В експериментальних роботах показано, що струм польової емісії утворюють електрони із валентної зони, й іноді в емісії беруть участь поверхневі стани, розміщені в забороненій і валентній зонах напівпровідника. У роботі [41] експериментально досліджено енергетичний розподіл електронів із польового емітера із монокристала  $n$ -GaAs, вкритого тонким шаром власного оксиду, а також енергетичний розподіл електронів з площини (111) монокристала германію при польовій емісії і залежність енергетичних спектрів від напруженості зовнішнього поля (рис. 3.13). Головний пік відповідає енергіям, нижчим від стелі валентної зони.

Дати інтерпретацію експериментам.

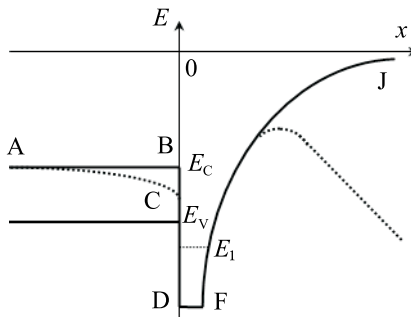


Рис. 3.14. Енергетична схема поблизу поверхні матеріалу

Таблиця 3.5. Дані, які використано для розрахунків, а також результати обчислень.

Матеріал	$E_C$ , eВ	$E_V$ , eВ	$\epsilon$	$E_1$ , eВ	$x_0, a_0$
Ge	-4,00	-4,75	16,00	-6,590	0,15
GaAs	-4,07	-5,50	12,53	-6,373	0,15

*Розв'язання.* Традиційні обчислення польової емісії зводяться до розрахунку потенціального профілю всередині напівпровідника за наявності зовнішнього поля [40]. При цьому не звертається увага на наявність вузької потенціальної ями, утвореної потенціалом зображення (що залежить від діелектричної проникності  $\epsilon$ ) поблизу поверхні. Компонента імпульсу електрона квантується вздовж нормалі до поверхні (вісь  $x$ ), а паралельно поверхні (площина  $yx$ ) спектр значень компонент імпульсу – неперервний. На рис. 3.14 зображено потенціальну схему, яка добре відповідає  $T = 0$ , коли напівпровідник перетворюється на діелектрик. Аналогічну картину спостерігають у діелектричних кластерах, заряджених електроном або позитроном (п. 5.4).

Треба чисельно розв'язати одновимірне рівняння Шредингера з потенціалом ABDFG (випадок, коли немає поля) для германію та арсеніду галію. Потенціал зображення обрізаний на відстані  $x_0$  від поверхні. Виявлено поверхневу підзону (табл. 3.5), дно якої лежить нижче від стелі валентної зони.

При ненульовій температурі, а також за наявності поля і загну зон потенціального профілю ACDFJ буде сприятливішим для формування зони з дном, ще глибше розміщеним під стелею валентної зони. Отже, наявність поверхневої зони нижче від рівня Фермі й стелі валентної зони якісно пояснює зсув енергетичного спектра емітованих електронів, виявлений у роботі [41].

**3.** Поверхня тонкої монокристалічної плівки сіліцію має орієнтацію (111). Визначити густину електронних станів у такому двовимірному електронному газі. Що зміниться при орієнтації поверхні (100)? Як зміниться відповідь у попередній задачі, якщо емітером буде така плівка? Дати якісну відповідь.

**Основні запитання і завдання**

1. Яка загальна концепція методу функціонала густини неоднорідного електронного газу (концепція Хоенберга–Кона–Мерміна)?
2. У чому полягає удосконалення методів Томаса–Фермі і Хартрі–Фока?
3. Визначте питому поверхневу енергію і роботу виходу електронів.
4. Яка суть моделі желе і моделі стабільного желе?



5. Опишіть суперечності експериментальних і теоретичних досліджень розмірної залежності поверхневого натягу крапельки.
6. Дайте визначення енергії утворення вакансії та теплоти випаровування атомів.
7. Сформулюйте правило Френкеля–Ленгмюра. Дайте визначення способу Фогельсбергера для перевизначення еквімолекулярної поверхні крапельки.
8. Дайте визначення роботи виходу позитрона з металу. Вкажіть відмінності від роботи виходу електронів.
9. У чому полягає суть позитронної діагностики?
10. У чому полягає проблема вимірювання методом Кельвіна роботи виходу електронів?
11. Поясніть помилковість поняття анізотропії роботи виходу.
12. Опишіть залежність роботи виходу електронів від деформації металу і діелектричного покриття поверхні.

## Розділ 4.

# Характеристики кластерів

Відомо, що вимірювання потенціалу йонізації IP (Ionization Potential) і енергії прилипання електронів EA (Electron Affinity) демонструють немонотонну залежність від кількості атомів, з яких складається металевий кластер [3, 19, 20]. Це робить актуальним дослідження еволюції енергетичних властивостей обмежених систем залежно від їх розміру і форми поверхні.

### 4.1. Сучасні методи обчислення енергетичних властивостей кластерів

На перший погляд, за відсутності поля рідкі часточки повинні мати сферичну форму. Однак у металевих часточок сферична форма є нестійкою, оскільки поверхнева енергія часточок сферичної форми має особливості, пов'язані з високим ступенем виродження електронних рівнів. Дійсно, для рідких металів зазвичай успішно застосовують наближення вільних електронів. Згідно з цією моделлю, кожний електронний рівень є  $2l(l+1)$ -разово виродженим за проекцією моменту  $m$ , а з урахуванням того, що радіус частинки  $R$  перевищує довжину електронної хвилі  $\sim k^{-1}$ , типове орбітальне число  $l$  має порядок  $kR$ . Тому можна зменшити електронну енергію часточки з частково заповненим верхнім рівнем, знизивши симетрію.

Строгі квантово-хімічні розрахунки з урахуванням конфігурації йонної ґратки виконували тільки для дуже малих кластерів (з кількістю атомів  $N \approx 10$ ). Результати розрахунків підтвердили залежність електронної структури від геометрії йонного остову.

Однак для великих  $N$  розв'язання багатоцентрної задачі з точним урахуванням взаємного розміщення йонів потребує використання наближених методів теорії багатьох тіл, які б адекватно описували основні властивості кластерів.

Однією із основних моделей, використовуваних для розрахунків електронних властивостей металевих кластерів, є модель желе. Суть цієї моделі полягає в тому, що кластер, який містить  $N$  атомів, розглядається як система двох квазінезалежних підсистем: системи валентних електронів і системи позитивних йонів остову. Узагальнені валентні електрони рухаються в усередненому полі, створеному всіма йонами кластера. У першому наближенні можна не враховувати складної йонної структури, замінивши позитивні йони остову усередненим фоном заряду, вважаючи його розподіл  $n(\mathbf{r})$  однорідним і сферично-симетричним. Основним спрощувальним припущенням у цьому разі є використання адиабатичного наближення, згідно з яким ядра атомів, з яких складається кластер, можна вважати нерухомими.

Незважаючи на зроблені спрощення для проведення розрахунків, модель все ще залишається дуже складною, оскільки потребує розв'язання багатоелектронного рівняння Шредингера. Наступним кроком до спрощення моделі є розгляд одноелектронної задачі з ефективним одноелектронним потенціалом, який обирають так, щоб урахувати максимальну кількість експериментальних параметрів (варіанти методу Хартрі–Фока). Цей підхід має аналог у ядерній фізиці, коли багаточастинковий потенціал замінюють на ефективний одночастинковий в оболонковій моделі атомного ядра.

За моделлю желе виконано численні розрахунки електронної структури металевих кластерів, зокрема з урахуванням взаємодії між валентними електронами [4]. Ці розрахунки в рамках моделі желе вперше дали змогу пояснити той факт, що найстійкішими є кластери лужних металів з магічною кількістю атомів, при якій енергія зв'язку кластера зростає. Ці магічні числа, що дорівнюють  $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90$ , відповідають заповненню електронних оболонок [6]:  $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}$ , де числа  $1, 2, \dots$  позначають радіальне квантове число  $n_r$ , букви  $s, p, d, f, g, h$  відповідають орбітальним числам  $l = 0, 1, 2, \dots$ , а числа над буквами – це можлива кількість електронів в оболонці. При цьому виявилось, що основні властивості металевих кластерів задовільно описуються сферичною моделлю йонного остову, хоча форма багатьох із них і відрізняється від сферичної.

Важливим етапом у теоретичному дослідженні кластерних структур є вибір конфігурації рівноважного основного стану системи. Щоб урахувати цю обставину, в модель желе вводять складну функцію розподілу густини позитивного заряду. Параметри цієї функції змінюють, щоб визначити функцію, відповідну міні-

муму повної енергії кластера.

Для перевірки результатів розрахунків треба знайти асимптотичну поведінку досліджуваних величин при великих радіусах кластерів. Для цього використовують теорему Купменса (див., наприклад, книгу [33]).

**Теорема Купменса.** Розглянемо велику систему, в якій усі власні функції  $\psi_j$ , що відповідають енергії  $\varepsilon_F$  вищого зайнятого одночастинкового стану, є делокалізованими. Доведемо, що різниця енергій  $N$ - і  $(N + m)$ -частинкового стану ( $m \ll N$ ) у першому порядку за  $m$  дорівнює  $m\varepsilon_F$ .

Згідно з варіаційним принципом

$$E_v[n'_e(\mathbf{r})] = T_s[n'_e(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n'_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n'_e(\mathbf{r})n'_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n'_e(\mathbf{r})] \quad (4.1)$$

і

$$\frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(r)} = \mu_e, \quad (4.2)$$

де  $\mu_e$  – константа (хімічний потенціал), яка не залежить від координати  $\mathbf{r}$ . Покладемо

$$\delta n_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=N+1}^{N+m} |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (4.3)$$

де  $m \ll N$ , оскільки всі  $\psi_j$  делокалізовані, тому величина  $\delta n_e(\mathbf{r})$  є незначною. Тоді

$$\begin{aligned} \delta E_v[n_e(\mathbf{r})] &= T_s[n_e(\mathbf{r}) + \delta n_e(\mathbf{r})] - T_s[n_e(\mathbf{r})] + \\ &+ \int \delta n_e(\mathbf{r}) \left[ v(\mathbf{r}) + \int \frac{en_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_e(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} = \sum_{i=N+1}^{N+m} \varepsilon_j = m\varepsilon_F. \end{aligned}$$

Згідно з виразом (4.3)

$$\int \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = m,$$

і з рівності (4.2) маємо результат:

$$\mu_e = \varepsilon_F < 0.$$

Тут  $\varepsilon_F$  відлічують від вакуумного рівня, як і  $\varepsilon_j < 0$ .

Розмірні залежності потенціалу йонізації, енергії прилипання і поверхневої енергії визначають, як правило, чисельними методами. На рис. 4.1 наведено потенціальні профілі і спектри нейтральних і одноразово йонізованого кластерів натрію, розраховані

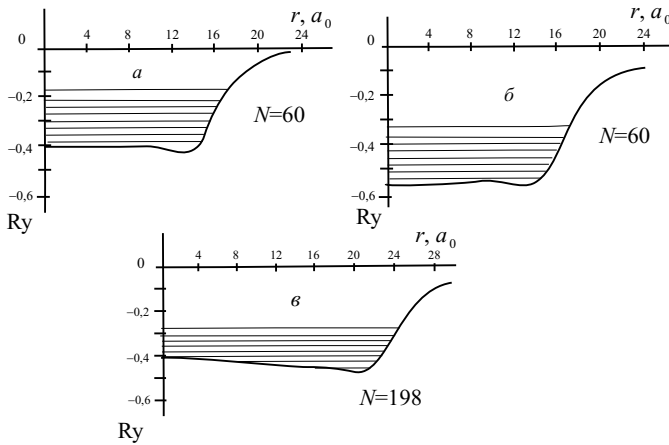


Рис. 4.1. Результати кон-шевівських розрахунків спектра і потенціального поля в кластерах Na: а –  $\text{Na}_{60}$ , б –  $\text{Na}_{60}^+$ , в –  $\text{Na}_{198}$

В. Екардтом методом Кона–Шема. Зсув одноелектронного потенціала для  $\text{Na}_{60}^+$  порівняно з  $\text{Na}_{60}$  є досить близьким до  $e^2/R$ .

Однак для великих металевих кластерів можливим є аналітичне вирішення задачі. В цьому разі розмірний ефект потенціалу йонізації є переважно класичним. Що стосується розмірного квантування рівнів, яке визначає специфіку електронних станів у малих часточках, то спостерігається слабке квантування  $\delta\varepsilon_F \ll |\mu_e|$ , де  $\delta\varepsilon_F$  – середня відстань між енергетичними рівнями поблизу ферміївського.

## 4.2. Функціональний розклад енергії зарядженого кластера

Розглянемо ізольований нейтральний металевий кластер, який складається з  $N_e/Z = N_i = N$  – атомів, повна енергія якого дорівнює  $E_{N_e}$  ( $Z$  – валентність металу). Будемо вважати, що кластер має сферично симетричну форму і радіус  $R$ . Зарядка, як результат додавання або видалення  $\Delta N_e$  електронів змінюють енергію кластера

$$\Delta E(\Delta N_e) = E_{N_e \pm \Delta N_e} - E_{N_e}.$$

Зокрема,  $\Delta E(-1)$  визначає перший потенціал іонізації IP, а  $\Delta E(+1)$  – енергію прилипання електронів до кластера, отже,

$$\text{IP} = \Delta E(-1) = E_{N_e-1} - E_{N_e}, \quad \text{EA} = \Delta E(+1) = E_{N_e+1} - E_{N_e}.$$

Для плоскої поверхні  $IP = EA = W_{e0} = -dE/dN_e$ ,  $W_{e0}$  – робота виходу електронів з плоскої поверхні. Для обмеженої системи  $IP$ ,  $EA$  і  $W_{e0}$  є різними величинами.

Виведемо вираз для енергії зарядженого кластера. Для цього розглянемо не дуже великі заряди:

$$\frac{|\Delta N_e|}{4\pi R^2 L} \ll \bar{n}_e. \quad (4.4)$$

Це означає малість концентрації незкомпенсованого заряду, зосередженого всередині тонкого шару завтовшки  $L$  ( $L \approx b^{-1}$  на рис. 3.1, див. також п. 3.4), порівняно з концентрацією власних електронів часточки.

Позначимо через  $E_{N_e}[n_e^0(\mathbf{r})]$  функціонал енергії нейтральної металеві часточки, яка містить  $N_e$  електронів:

$$E_{N_e}[n_e^0(\mathbf{r})] = T_s[n_e^0(\mathbf{r})] + E_{xc}[n_e^0(\mathbf{r})] + E_q[n_e^0(\mathbf{r})], \quad (4.5)$$

де  $T_s$ ,  $E_{xc}$  – функціонали кінетичної й обмінно-кореляційної складових повної енергії виродженого електронного газу.  $n_e^0(\mathbf{r})$  – профіль концентрації електронів провідності, який відповідає нейтральній часточці. Він підпорядковується умові електронейтральності

$$\int n_e^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e.$$

Складова  $E_q$  являє собою електростатичну енергію взаємодії електронів та іонів (внесок Хартрі):

$$E_q[n_e^0(\mathbf{r})] = \frac{e}{2} \int \phi(\mathbf{r}) [n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.6)$$

де  $n_i(\mathbf{r})$  – концентрація іонів (концентрація позитивного заряду дорівнює концентрації іонів, помноженій на валентність  $Z$ ). Використаємо модель желе, в якій іони замінено позитивним фоном однорідного позитивного заряду густиною  $Zn_i(\mathbf{r})$ . Електростатичний потенціал системи  $\phi(\mathbf{r})$  визначимо рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e [n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad (4.7)$$

при цьому

$$\phi(\mathbf{r}), \nabla \phi(\mathbf{r})|_{r \gg R} \rightarrow 0.$$

Для однорідної системи  $E_q$  дорівнює нулю. Під радіусом  $R$  часточки слід розуміти радіус “еквімолекулярної” роздільної поверхні Гіббса.

Інтегруванням (4.7) отримаємо:

$$\phi(\mathbf{r}) = e \int \frac{[n_e^0(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.8)$$

Підставимо вираз (4.8) в (4.6):

$$E_q = \frac{e^2}{2} \iint \frac{[n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})][n_e^0(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (4.9)$$

За наявності на часточці надлишкового заряду  $-e\Delta N_e$  електронна густина змінюється на  $\delta n_e(\mathbf{r})$

$$n_e(\mathbf{r}) = n_e^0(\mathbf{r}) + \delta n_e(\mathbf{r})$$

за умови

$$\int \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Delta N_e. \quad (4.10)$$

Для розрахунку  $\Delta E(\Delta N_e)$  скористаємося розкладанням енергетичного функціонала  $E_{N_e}[n_e^0]$  в ряд за малим параметром

$$\frac{\delta n_e(\mathbf{r})}{n_e^0(\mathbf{r})} \ll 1, \quad (4.11)$$

тобто

$$\frac{\Delta N_e}{N_e} \ll 1.$$

Розкладання енергії часточки з  $\Delta N_e$  недостатніми електронами має вигляд:

$$\begin{aligned} E_{N_e - \Delta N_e}[n_e(\mathbf{r})] &= E[n_e(\mathbf{r})] \Big|_{n_e=n_e^0} + \int \frac{\delta g[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \frac{1}{2!} \int \left( \frac{\delta^2 g_s[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} + \frac{\delta^2 g_{xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} \right) \Big|_{n_e=n_e^0} (\delta n_e(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} + \\ &+ \frac{e^2}{2} \iint \frac{\delta n_e(\mathbf{r}) \delta n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + O(\Delta N^3/N^3), \quad (4.12) \end{aligned}$$

де  $g, g_s, g_{xc}$  – об'ємні густини відповідно повної, кінетичної й обмінно-кореляційної енергій. У цьому виразі другий доданок можна записати так:

$$\begin{aligned} &\int \left( \frac{\delta g_s[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta g_{xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \right) \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \frac{e^2}{2} \iint \frac{\delta n_e(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = \\ &= \int \underbrace{\left( \frac{\delta g_s[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta g_{xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + e\phi(\mathbf{r}) \right)}_{\delta E/\delta n_e = \mu_e} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mu_e \Delta N_e. \quad (4.13) \end{aligned}$$

З класичної електродинаміки відомо, що макроскопічний надлишковий заряд, поміщений на металеву кулю, розтікається по її поверхні, не проникаючи в глиб кулі. Останній доданок у виразі (4.12) фактично є електростатичною енергією “самодії” надлишкового заряду  $-e\Delta N_e$ . В електростатиці його визначають сумою

$$\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\Delta N_e} \phi_k(-e_k) \Rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,p=1 \\ k \neq p}}^{\Delta N_e} \frac{e_k e_p}{C} = \frac{(-e\Delta N_e)(-e\Delta N_e)}{2C},$$

де  $C$  – ємність кластера. Чи є правомірним цей результат для одиничних зарядів?

Спочатку зсув електронної концентрації запишемо у вигляді

$$\delta n_e(r) = A\delta_D(r - R), \quad (4.14)$$

де  $\delta_D$  – діраківська (Dirac) дельта-функція  $\int dr \delta_D(r) = 1$ . Враховуючи сферичну симетрію задачі, запишемо умову нормування

$$4\pi A \int_0^\infty r^2 \delta_D(r - R) dr = \Delta N_e,$$

з якої знаходимо

$$4\pi R^2 A = \Delta N_e \Rightarrow A = \frac{\Delta N_e}{4\pi R^2}.$$

Фактично  $A$  відповідає поверхневій густині заряду.

Підставляючи вираз (4.14) в останній доданок формули (4.12) і враховуючи, що  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \vartheta}$ , отримаємо

$$\frac{A^2 e^2}{2} R^2 8\pi^2 \{|R + R| - |R - R|\} = \left(\frac{\Delta N_e}{4\pi R^2}\right)^2 e^2 8\pi^2 R^3 = \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}. \quad (4.15)$$

Оцінимо внесок доданків, які залишилися і виразі (4.12):

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} (\delta n_e(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} &= 4\pi A^2 R^2 \frac{\delta^2 g[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)} \Bigg|_{r=R} \simeq \\ &\simeq \frac{(\Delta N_e)^2 4\pi R^2}{16\pi^2 R^4} \frac{1}{2} \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)} \sim \frac{(\Delta N_e)^2}{8\pi R^2}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Видно, що порівняно з електростатичною поправкою (4.15) при  $R \rightarrow \infty$  ці члени вищого порядку мализни, тому їх внеском можна знехтувати. Отже, вираз (4.12) наближено можна записати так:

$$E_{N_e - \Delta N_e} \simeq E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}. \quad (4.17)$$



Використання зсуву електронної концентрації у вигляді (4.14) зручне з математичного погляду, але має недоліки: на поверхні  $r = R$  порушується нерівність (4.11). Більш реалістичним може бути вибір  $\delta n_e(r)$  у вигляді прямокутного “сплеску”:

$$\delta n_e(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r \leq L - r, \\ \varrho, & L - r \leq r \leq R, \\ 0, & R > 0, \end{cases} \quad (4.18)$$

де  $\varrho$  – концентрація однорідного електронного газу у вузькому шарі (завширшки  $L$ ) поблизу поверхні, в якому розподілено надлишковий заряд. Тоді з виразу (4.18) і умови нормування (4.10) випливає, що

$$\varrho = \frac{\Delta N_e}{V(-3y + 3y^2 - y^3)}, \quad (4.19)$$

де  $V = 4\pi R^3/3$ ,  $y = L/R \ll 1$ . Підставляючи вираз (4.19) в (4.18), а потім в останній доданок (4.12), отримуємо

$$\frac{e^2}{2} \iint \frac{\delta n_e(\mathbf{r})\delta n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = \frac{(e\Delta N_e)^2}{2R} \left(1 + \frac{L}{3R} + O\left(\frac{L^2}{R^2}\right)\right). \quad (4.20)$$

З порівняння виразів (4.15) і (4.20) можна зробити висновок, що головні розмірні поправки принципово не залежать від значення параметра  $L/R \ll 1$ , тому отриманий результат є вільним від помилок варіаційного методу. Фактично це відповідає теоремі Купменса [33]: власні значення (одноелектронні енергії) ефективно-го гамільтоніана є потенціалами йонізації в наближенні заморожених орбіталей, тобто вважається, що внаслідок йонізації електронної оболонки видаляється один електрон разом з його одноелектронною хвильовою функцією, тоді як інші одноелектронні стани залишаються незмінними.

Однак енергію зарядженого кластера в наближенні  $L/R \ll 1$  можна записати в тому самому вигляді, що і (4.17). Беручи до уваги залежність хімічного потенціалу нейтральної часточки від радіуса і враховуючи вплив діелектричного середовища на електростатичну складову, вираз (4.17) перепишемо так:

$$E_{N_e - \Delta N_e} \simeq E_{N_e} + \mu_e(R, \epsilon)\Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R\epsilon}. \quad (4.21)$$

Тут величина  $\epsilon$  – діелектрична стала середовища, в якому перебуває кластер. Діелектрична проникність усередині кластера збігається з діелектричною сталою металу  $\epsilon_{\text{met}}$  (в ідеальному випадку  $\epsilon_{\text{met}} = 1$ ).

Використовуючи отриманий вираз (4.21), *перший потенціал іонізації*<sup>1</sup> кластера IP (адиабатичний) і *енергію прилипання електрона* EA можна визначити за рівняннями

$$\begin{aligned} IP &= E_{N_e+\Delta N_e-1} - E_{N_e+\Delta N_e} = -\mu_e(R, \epsilon) + \frac{e^2}{2R\epsilon}, \\ EA &= E_{N_e+\Delta N_e} - E_{N_e+\Delta N_e+1} = -\mu_e(R, \epsilon) - \frac{e^2}{2R\epsilon}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

При цьому завжди виконується співвідношення

$$IP - EA = e^2/C. \quad (4.23)$$

Таке визначення IP і EA справедливе лише у квазікласичному наближенні, для якого  $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$ , де  $-\mu_{e0} = W_{e0}$  – робота виходу електрона з плоскої поверхні,  $\mu_{e1}/R$  – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини для сфери радіуса  $R = N^{1/3}r_0$ ,  $r_0$  – середня відстань між іонами. Для досліджуваних металів  $\mu_{e1} \simeq 1,9 \text{ eV} \cdot a_0$  [19, 20].

Дж. П. Педью запропонував альтернативне визначення потенціалу іонізації кластера у вигляді

$$IP = W_{e0} + \frac{e^2}{2(R + \delta)}, \quad (4.24)$$

де  $R$  – радіус іонного желе,  $(R + \delta)$  – ефективний радіус електронної хмари,  $\delta \sim 1 - 2 a_0$ . Очевидно, що така процедура є перевищенням точності такого наближення: врахування малої величини у знаменнику означає початок підрахунку поправки  $\sim 1/R^2$ . Такий запис враховує лише хартрівський (електростатичний) внесок, але не враховує внески від кінетичної та обмінно-кореляційної енергії [19, 20]. Незважаючи на це, формулу (4.24) широко використовують для інтерпретації експериментів.

У квантовому варіанті слід врахувати, що іонізація електрона відбувається з верхнього зайнятого рівня  $\epsilon^{\text{HO}}$  (Highest Occupied Level), тоді як у разі прилипання електрон займає нижній незайнятий рівень  $\epsilon^{\text{LU}}$  (Lowest Unoccupied Level). Тому потенціал іонізації і енергію прилипання, згідно з теоремою Купменса, шукаємо у вигляді

$$IP = -\epsilon^{\text{HO}} + \frac{e^2}{2C}, \quad EA = -\epsilon^{\text{LU}} - \frac{e^2}{2C}. \quad (4.25)$$

У загальному випадку значення енергій, які відповідають цим рівням, не збігаються.

<sup>1</sup>Потенціали іонізації вищих порядків, пов'язані із зарядженням, розглянуто у наступних підрозділах.

Для кластерів малих розмірів квантування спектра буде істотним, тому застосування квазікласичного наближення буде недостатнім. Щоб використати вираз (4.25), треба знати енергетичний спектр, для кластерів різної геометрії.

Розраховані спектри необхідно порівнювати з експериментальними (див. рис. 2.4 і 4.2). На цих рисунках максимальні значення ІР відповідають магічним кластерам – кластерам, у яких заповнені електронні оболонки.

### 4.3. Енергетичний спектр електронів

Для того щоб визначити енергетичний спектр, потенціальний профіль електронів кластера моделюємо прямокутною потенціальною ямою (particle-in-a-box model) так, щоб її глибина всередині кластера

$$U_0 = -W_{e0} - \varepsilon_{F0}, \quad (4.26)$$

а за його межами дорівнювала нулю. Відлік енергії здійснюється від рівня електрона у вакуумі, тому  $U_0 < 0$ .  $\varepsilon_{F0}$  – енергія Фермі вродженої електронної рідини (тут відраховується від дна ями  $U_0$ )

$$\varepsilon_{F0} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \bar{n}_e)^{2/3},$$

де  $m_e$  – маса електрона,  $\bar{n}_e = 3/(4\pi r_s^3)$ ,  $r_s$  – середня відстань між електронами у металі. Вираз (4.26) відповідає положенню дна зо-

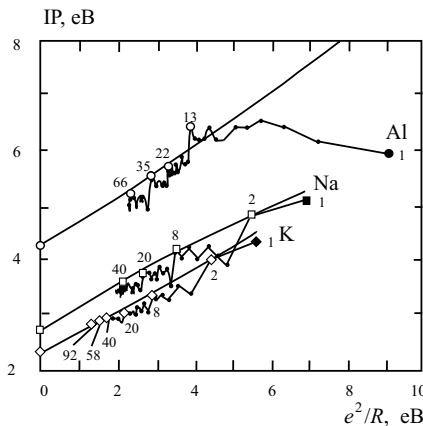


Рис. 4.2. Експериментальні розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів Na, K і Al [3]

ни провідності в напівнескінченному металі. Розмірною залежністю положення дна ями нехтуємо. Ширину потенціальної ями задаємо геометричними розмірами модельного кластера. Металевий кластер можна розглядати, з одного боку, як молекулу, а з другого – статистично, як дві підсистеми: йонну та електронну.

Сучасні методи обчислювальної фізики, зокрема й *ab initio*, дають змогу більш-менш точно визначати вид потенціального поля в металевих кластерах. Виявляється, що розрахований профіль електронного розподілу осцилює і не обривається поблизу поверхні, як у прямокутному потенціалі. Однак, застосовуючи теорію збурень, якісно можна довести, що при “закругленні” країв ями всі енергетичні рівні зсуваються вниз. Незважаючи на простоту, модель прямокутної ями успішно використовували для дослідження електронних властивостей нескінченних і напівнескінченних кристалів, тонких плівок і кластерів простих металів. До переваг такої моделі належать простота і наочність.

Внаслідок мінімізації поверхневої енергії вільна металева часточка намагається набрати сферичну форму. Однак рівноважну форму кластера можна (не завжди!) апроксимувати сферою тільки при повному заповненні електронної оболонки. В разі її часткового заповнення має відбуватися еліпсоїдна деформація [3]. Крім того, навіть для магічних сферично симетричних кластерів при ненульових температурах з’являються частково заповнені (незамкнуті) електронні оболонки і система втрачає сферичну симетрію.

На форму зв’язаних кластерів впливають також навколишнє середовище і метод отримання, прикладом чого є наявність на підкладках, виготовлених з одного матеріалу, кластерів золота різної форми. У реальних умовах нерівноважна форма можлива завдяки тому, що час релаксації до рівноважної форми набагато перевищує решту характерних часів. В такому разі можна говорити про часткову термодинамічну рівновагу часточки при її заданій формі, тому досить часто використання симетрії нижчої, ніж сферична, дає краще узгодження з експериментом. Найпростішою, з математичного погляду, є прямокутна симетрія.

### 4.3.1. Кластер-паралелепіпед

Уявімо кластер у вигляді паралелепіпеда об’ємом  $L_x \times L_y \times L_z$ . Для такої геометрії доцільно використати декартову систему координат. Формальне розв’язання задачі для такої ями наведено у п. 1.3 формулами (1.37) – (1.45).

Енергетичні спектри металевих кластерів розглянемо на прикладі кластерів одновалентного золота [42] ( $W_{e0} = 5,13$  eV,  $r_s = 3,01 a_0$ ,  $a_0$  – борівський радіус).

На рис. 4.3 наведено розрахований енергетичний спектр кластера-куба  $\text{Au}_{39}$  зі стороною  $L = r_s(4\pi ZN/3)^{1/3}$ ,  $Z$  – валентність. Тут слід зазначити деякі особливості розрахунку спектра за виразом (1.17). Результуючий терм є комбінацією розв’язків трьох одно-вимірних задач, і виникає потреба у відборі тих комбінацій, які реалізують мінімальні значення енергії цього терма.

Уже для сотні атомів обчислення за наближеними виразами (1.44) і (1.45) дають досить задовільні результати. Однак через їх неточності виникає інша систематика рівнів, ніж та, яку реалізують розв’язки (1.17). Однієї з ілюстрацій цього для значення  $N$  поблизу  $N = 95$  є відмінності спектрів (рис. 4.4). Наприклад, в ямі скінченної глибини (рис. 4.4, а) рівень ( $jsi = 333$ ) виявляється розміщеним поблизу рівня ( $jsi = 115$ ), тоді як у разі використання теорії збурень (рис. 4.4, б) ці рівні вироджуються в один. Подібна проблема зникає, якщо скористатися теорією збурень, адаптованою для випадку наявності двох близько розміщених енергетичних рівнів.

### 4.3.2. Сферично симетричні кластери

Формальне розв’язання задачі для такої ями наведено у п. 1.3 формулами (1.47) – (1.54).

Розраховані енергетичні спектри для сферичних кластерів наведено на рис. 4.5. Енергетичні рівні, розраховані за допомогою теорії збурень (1.54), лежать вище від рівнів, розрахованих за допомогою виразу (1.53). Відмінність між рівнями зростає із збіль-

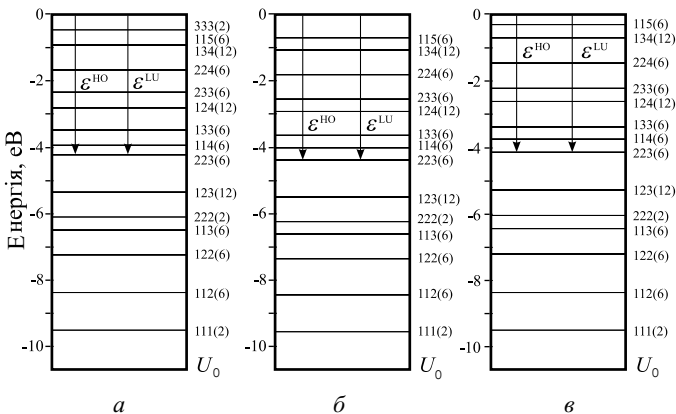


Рис. 4.3. Енергетичні спектри кластера-куба  $\text{Au}_{39}$  з немагічною кількістю атомів  $N = 39$ , розраховані за виразами: а – (1.17); б – (1.44); в – (1.45). У дужках наведено числа заповнення енергетичних рівнів

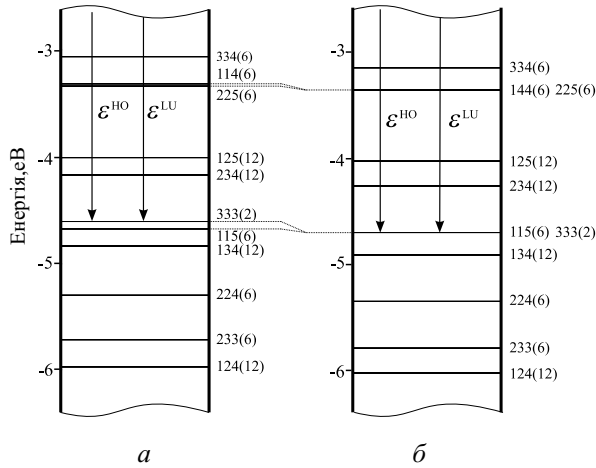


Рис. 4.4. Частини енергетичних спектрів немагічного кластера-куба  $Au_{95}$ , розраховані за виразами:  $a$  – (1.17);  $b$  – (1.44)

шенням орбітального квантового числа.

Розподіляючи електрони за рівнями, знаходимо верхній зайнятий  $\epsilon^{HO} < 0$  і нижній незайнятий  $\epsilon^{LU} < 0$  рівні. У сферичному кластері  $Au_{39}$  ці рівні збігаються. Адже при  $T \rightarrow 0$  на енергети-

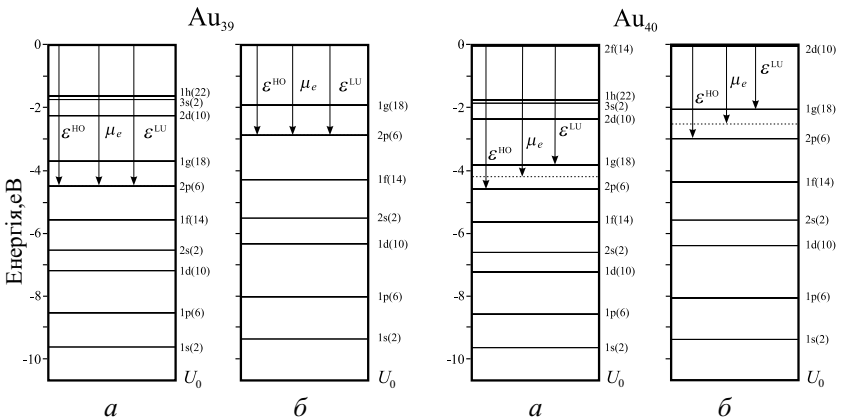


Рис. 4.5. Енергетичні спектри немагічного  $Au_{39}$  і магічного  $Au_{40}$  кластерів-сфер, розраховані за виразами:  $a$  – кінцева яма (1.53);  $b$  – теорія збурень (1.54); пунктирна лінія демонструє положення хімічного потенціалу  $\mu_e$  при  $T \rightarrow 0$ . Букви  $s, p, d, f, g, h$  відповідають орбітальним квантовим числам  $l = 0 \dots 5$

чному рівні  $2p$ , число заповнення якого дорівнює 6, розміщується 5 електронів. Отже, рівень  $2p$  зайнятий не повністю.

**Магічні числа** є фундаментальною характеристикою металевих кластерів. Магічне число кластера відповідає загальній кількості валентних електронів, при якій повністю заповнена верхня енергетична оболонка кластера, що робить його стабільнішими порівняно з кластерами, верхні оболонки яких залишаються частково незаповненими (за аналогією із заповненням оболонок протонами і нейтронами в атомному ядрі). Кластери з частково зайнятою зовнішньою оболонкою будемо називати *немагічними*.

У кластері  $\text{Au}_{40}$  валентні електрони повністю заповнюють рівень  $2p$ , тому він буде магічним і стійкішими порівняно з  $\text{Au}_{39}$  і  $\text{Au}_{41}$ . Якщо до такого кластера додати ще один атом, його електрон буде вже займати наступний,  $1g$  рівень. У цьому разі між рівнями  $\varepsilon^{\text{HO}}$  і  $\varepsilon^{\text{LU}}$  буде енергетична щілина.

Табл. 4.1 демонструє відмінність значень  $\varepsilon^{\text{HO}}$ , отриманих за описаною методикою для сферичних кластерів  $\text{Na}_N$ , від результатів, в яких енергетичний спектр електронів розраховували в самоузгодженому сферичному потенціалі, форма якого далека від прямокутної. Видно, що розбіжність не перевищує значень близько 0,3 еВ. Значення  $N$ , при яких кластер стає магічним, близькі до експериментальних значень [3], а значення стаціонарних електронних станів чергуються як корені сферичної функції Бесселя із зростанням їхніх значень і повністю повторюють це чергування в більш складних моделях:

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 2f^{14} 1i^{26} 3p^6 1j^{30} 2g^{18} 3d^{10} 4s^2 \dots$$

Таблиця 4.1. Енергії  $\varepsilon^{\text{HO}}$  розраховані: В. Екардтом для сферичних кластерів  $\text{Na}_N$  (другий рядок) і кубів (третій рядок)

$N$	20	34	40	58	68	90	92	106	132
$-\varepsilon^{\text{HO}}$ , еВ	2,77	3,07	2,71	3,10	2,68	3,12	2,67	3,09	2,81
$-\varepsilon^{\text{HO}}$ , еВ	2,49	2,76	2,45	2,77	2,42	2,77	2,78	2,41	2,77

### 4.3.3. Кластери дископодібної форми

Формальне розв'язання задачі для такої ями наведено у п. 1.3 формулами (1.55) – (1.59).

Розраховані спектри для кластерів дископодібної форми при  $H = 2R$  наведено на рис. 4.6. Спектри, розраховані за допомогою теорії збурень, зсунуті вниз відносно спектрів, розрахованих за рівнянням (1.59) не за теорією збурень. Крім того, децю змінюється систематика термів. Наприклад, у кластері  $\text{Au}_{39}$  рівень

( $nti = 211$ ) лежить між рівнями (113) і (140), якщо яма скінченної глибини, і між рівнями (131) і (122) – якщо яма нескінченної глибини.

Порівняємо спектри кластерів різної форми. Найменша відстань між енергетичними рівнями спостерігається у разі циліндричної симетрії, найбільша – для сферичних кластерів. Це пов'язано з тим, що ступінь виродження енергетичних рівнів зростає зі збільшенням порядку симетрії (від циліндричної до сферичної). Зі збільшенням розміру кластерів різниця в систематиці рівнів стає менш помітною через збільшення густини станів.

#### 4.4. Електрична ємність кластерів різної форми

Електричну ємність кластерів сферичної форми визначають тривіально:  $C = \epsilon R$ , де  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища, у якому перебуває сфера. При визначенні ємності кластерів кубічної і циліндричної форми виникають складнощі, які пов'язані з негладенькою поверхнею. Апроксимуємо ємність таких кластерів ємністю еліпсоїда, виходячи з умови  $L_x L_y L_z = 4\pi abc/3$  – для кластера-паралелепіпеда і  $\pi R^2 H = 4\pi abc/3$  – для кластера-циліндра, де  $a, b, c$  – півосі еліпсоїда. Доцільним буде наближення,

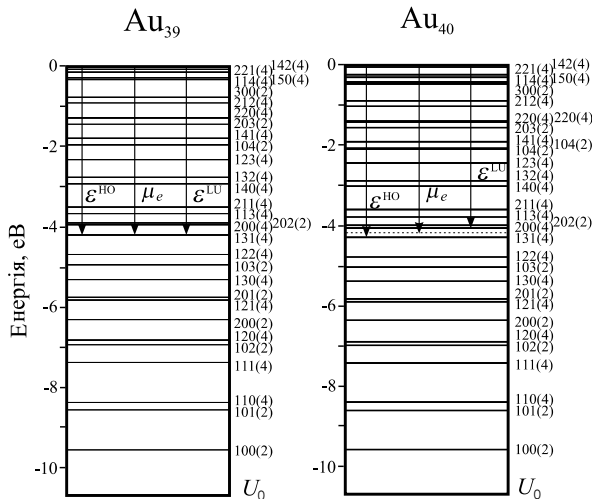


Рис. 4.6. Енергетичні спектри немагічного  $Au_{39}$  і магічного  $Au_{40}$  кластерів-дисків, розраховані для ями кінцевої глибини за виразом (1.59)



в якому енергетичний спектр розрахуємо, як і раніше, для куба, сфери і циліндра.

Ємність сплюсненого еліпсоїда обертання – сфероїда ( $a = b > c$ ) і витягнутого сфероїда ( $a > b = c$ ) визначаємо за виразами (2.8) і (2.9). Виконуючи в цих виразах перехід  $b \rightarrow a$ , отримуємо формулу для ємності сфери  $C = \epsilon R$ .

Застосовуючи описану модель, розглянемо, як змінюється ємність кластера - диска в процесі змінення його форми від сильно сплюсненої до сильно витягнутої, маючи, таким чином, на початку диск одноатомної товщини, а в кінці – одноатомну нитку. Об'єм кластера протягом такої еволюції залишається незмінним. З рис. 2.10 видно, що розмірна залежність ємності  $C$  кластера-циліндра  $Au_{248}$  від висоти  $H$  (півосі  $a$  еквівалентного сфероїда) має мінімум у точці, яка відповідає еквівалентній сфері; в граничних випадках диска і нитки ємності приблизно в 2 і 5 разів, відповідно, більші.

## 4.5. Еволюція потенціалу іонізації зі зміною форми кластера

Спершу розглянемо аналітичні наближення попереднього розділу на прикладі кластерів тривалентного алюмінію ( $W_{e0} = 4,25$  eВ,  $r_0 = 2,99 a_0$ ). На рис. 4.7 наведено розраховані розмірні залежності потенціалів іонізації (4.25) кластерів  $Al_N$  кубічної форми. При цьому використовували спектри, розраховані за виразами (1.17), (1.44) і (1.45). На вставці продемонстровано ситуацію, коли застосування теорії збурень призводить до пропуску близько розміщених один до одного енергетичних рівнів, що, в свою чергу, позначається на поведінці IP.

Розмірні залежності  $IP(N)$  і  $EA(N)$  кластерів  $Na_N$  ( $W_{e0} = 2,75$  eВ,  $r_0 = 3,99 a_0$ ) сферичної і циліндричної форм наведено на рис. 4.8. Для кластерів-кубів ці залежності носять аналогічний характер, а амплітуда їх осциляцій лежить посередині між залежностями для кластерів-циліндрів і кластерів-сфер.

Навіть для великих кластерів значення потенціалу йонізації істотно відрізняється від роботи виходу з об'ємного матеріалу, причому це не пов'язано з квантуванням рівнів, оскільки зі збільшенням розміру вплив квантових осциляцій ( $\Delta\epsilon \propto N^{-2/3}$ ) зменшується значно швидше, ніж вплив електростатичної поправки ( $\propto N^{-1/3}$ ). Квазікласичні залежності (4.22) лежать дещо вище від залежностей (4.25), розрахованих з урахуванням дискретності спектру. На підставі порівняння з точнішими самоузгодженими розрахунками можна зробити висновок, що ця відмінність пов'язана з використанням моделі прямокутного потенціального ящика.

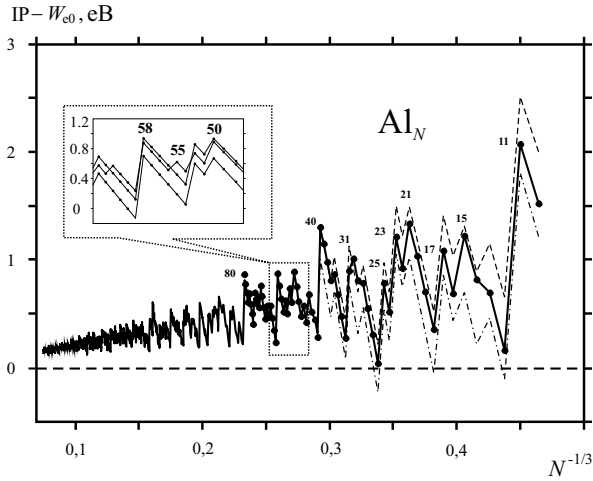


Рис. 4.7. Розмірна залежність потенціалу іонізації (4.25) кластерів-кубів  $Al_N$ : суцільна лінія – розв’язок (1.17), штрихова – (1.44), штрихпунктирна – (1.45). Зверху проставлено кількість атомів у кластері

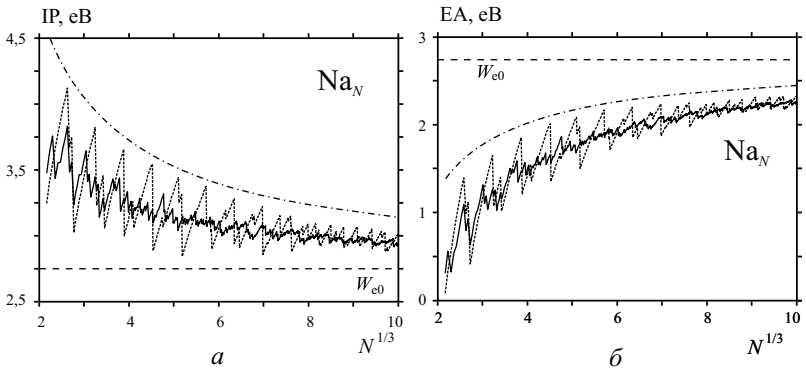


Рис. 4.8. Розмірна залежність потенціалу іонізації (а) кластерів  $Na_N$  і енергії прилипання електронів (б) (4.25): циліндрична (суцільна лінія) і сферична симетрії (штрихова лінія). Штрих-пунктирні лінії – квазікласичні залежності (4.22)

Розрахунки, виконані для діапазону  $N = (10 \dots 1000)$ , переконають, що навіть для надто великих кластерів впливом квантування нехтувати не можна. Осциляції  $IP$  і  $EA$  відповідають заповненню енергетичних рівнів. Амплітуда квантових розмірних осциляцій пов’язана з дискретністю енергетичних рівнів поблизу

$\varepsilon^{\text{HO}}$  і змінюється в межах від 0,1 до 1,2 еВ. Максимуми ІР (мінімуми ЕА) відповідають повному заповненню чергового терма. Отже, кластери з магічною кількістю атомів характеризуються більш високим іонізаційним потенціалом, ніж кластери, що за кількістю атомів близькі до магічних. Потенціал іонізації асимптотично наближається до роботи виходу електронів з напівнескінченного металу  $W_{e0}$  згори, тоді як енергія прилипання наближається до неї знизу.

На наступному етапі досліджували поведінку потенціалу йонізації під час змінення форми кластера. Передбачали, що форма кластера – паралелепіпеда змінюється від сильно сплюснутої до сильно витягнутої так, що на початку мали пластинку одноатомної товщини  $L \equiv L_x$ , а в кінці – одноатомну нитку завдовжки  $L$ . Об'єм кластера на протязі такої еволюції вважали постійним. Інтервал  $L$  розбивали на 1000 проміжків, для кожної геометрії розв'язанням рівняння (1.17) розраховували спектр. У розрахунку потенціалу йонізації (4.25) за емність паралелепіпеда брали емність еквівалентного сфероїда.

Розраховані залежності для кластера натрію наведені на рис. 4.9, а. Штриховою лінією показано дно  $U_0$  і  $W_{e0}$  – роботу виходу електронів з плоскої поверхні. Мінімуму залежності енергії нижнього зайнятого рівня  $\varepsilon_0(L)$  відповідає форма кластера-куба. Аналогічну “еволюцію” для кластерів циліндричної форми продемонстро-

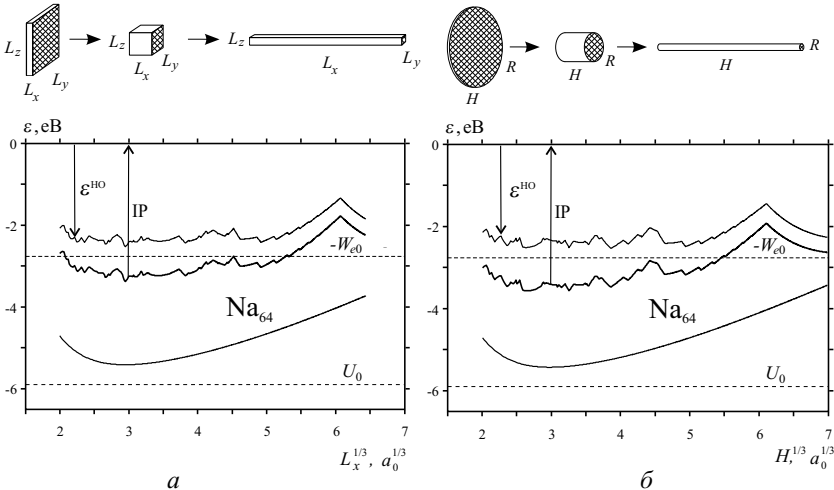


Рис. 4.9. Еволюція розмірної залежності першого потенціалу (4.25) йонізації кластера  $\text{Na}_{64}$  в процесі змінення його форми від пластини до нитки: а – паралелепіпед, б – циліндр

вана на рис. 4.9, б. З рис. 4.10 видно, що при певних значеннях  $H \equiv L$  кластер перестає бути магічним, а різниця  $\varepsilon^{LU} - \varepsilon^{HO} = \Delta\varepsilon$  перестає дорівнювати нулю.

Еволюцію потенціалу іонізації кластерів  $Al_{1000}$  різної форми ілюструє рис. 4.11. Як і в попередньому випадку, на всьому діапазоні  $L$  виконується нерівність  $-\varepsilon^{HO} \equiv W_e < W_{e0}$ . Крім того, з рисунка видно, що є такі інтервали  $L$ , для яких виконується

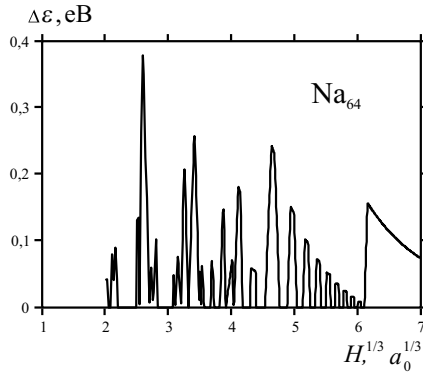


Рис. 4.10. Змінення величини  $\Delta\varepsilon$  в процесі еволюції форми кластера-диска  $Na_{64}$  від пластини до нитки

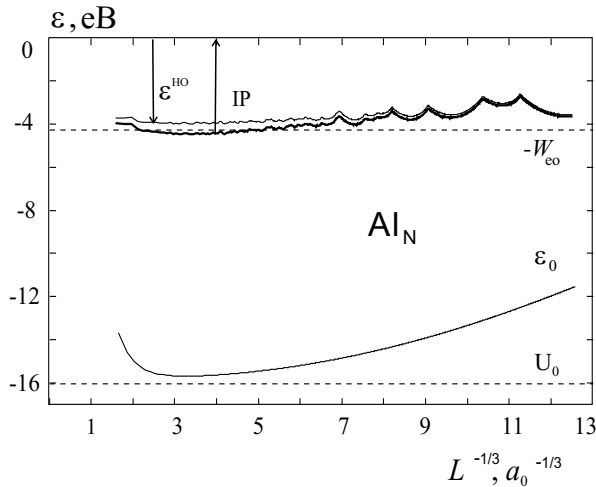


Рис. 4.11. Еволюція розмірної залежності першого потенціалу (4.25) йонізації кластера-диска  $Al_{1000}$  в процесі еволюції його форми від пластини до нитки

досить неочікувана нерівність  $IP < W_{e0}$ . Вона, здавалося б, суперечить добре відомому емпіричному факту: робота виходу  $W_{e0}$  для лужних металів дорівнює приблизно половині  $IP$  окремого атома (див. рис. В.3). З огляду на це вважають, що  $IP$  довільного кластера (незалежно від форми його поверхні) змінюється в межах  $W_{e0} < IP(N) < IP(1)$ . Проте конкуренція розмірної складової в  $W_e(L)$  і доданку  $e^2/(2C)$  у виразі (4.25) може дати протилежну нерівність. Отже, залежно від форми низькорозмірної системи потенціал іонізації може наближатися до  $W_{e0}$  як згори, так і знизу.

Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу впливають на різноманітні характеристики малих часточок: роботу виходу, швидкості хімічних реакцій, силу струму, що протікає через них тощо. Наслідком розмірної залежності хімічного потенціалу є також кооперативний ефект, суть якого полягає у взаємному зарядженні часточок різних розмірів, якщо середовище, яке розділяє часточки, допускає перехід зарядів з однієї часточки на іншу.

## 4.6. Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу електронів

**Необмежений металевий зразок** [37]. При точних розрахунках необхідно враховувати відмінність хімічного потенціалу  $\mu$  від його значення  $E_F$  для нульової температури<sup>2</sup>.

Визначимо температурну залежність хімічного потенціалу із виходу для концентрації електронів

$$\bar{n} = \int_{-\infty}^{\infty} D_{3D}(E) f(E) dE, \quad f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (4.27)$$

де  $D_{3D}(E) = m_e \sqrt{2m_e E} / (\hbar^3 \pi^2)$  – густина рівнів в розрахунку на одиницю об'єму при  $E > 0$  ( $D_{3D}(E) = 0$  при  $E < 0$ ). Майже при всіх температурах, які представляють інтерес при вивченні металів,  $T$  набагато менша за температуру Фермі ( $\sim 10^4$  K). Оскільки  $D_{3D}(E)$  змінюється не дуже швидко в інтервалі  $\sim k_B T$  поблизу  $\mu$ , то температурну залежність інтегралу можна розрахувати, застосувавши розкладання Зоммерфельда:

$$D_{3D}(E) = \frac{dZ(E)}{dE}, \quad Z(E) = \int_{-\infty}^E D_{3D}(E') dE', \quad (4.28)$$

<sup>2</sup>Тут  $\mu > 0$  враховується від дна зони провідності

Після інтегрування частинами в (4.27) отримуємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_{3D}(E)f(E)dE = \int_{-\infty}^{\infty} Z(E) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE. \quad (4.29)$$

Розкладемо  $Z(E)$  в ряд Тейлора поблизу  $E = \mu$ , вважаючи, що важливі лише декілька перших членів розкладу:

$$Z(E) = Z(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(E - \mu)^n}{n!} \right] \left[ \frac{d^n Z(E)}{dE^n} \right]_{E=\mu}. \quad (4.30)$$

Після підстановки (4.30) в (4.29) перший доданок дає  $Z(\mu)$ , оскільки

$$\int_{-\infty}^{\infty} (-\partial f / \partial E) dE = 1.$$

Окрім того, оскільки  $\partial f / \partial E$  – парна функція від  $(E - \mu)$ , вклад в (4.29) дають лише доданки з парним  $n$  в (4.30). Враховуючи (4.28), знаходимо

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} D_{3D}(E)f(E)dE = \\ & = \int_{-\infty}^{\mu} D_{3D}(E)dE + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(E - \mu)^{2n}}{(2n)!} \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} D_{3D}(E) \Big|_{E=\mu}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Після підстановки  $(E - \mu)/(k_B T) \equiv x$  отримуємо

$$\int_{-\infty}^{\mu} D_{3D}(E)dE + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} D_{3D}(E) \Big|_{E=\mu}, \quad (4.32)$$

де  $a_n$  – числа, що визначаються дзета-функціями Рімана  $\zeta(2n)$ :

$$a_n = \left( 2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n), \quad \zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n, \quad (4.33)$$

де  $B_n$  – числа Бернуллі:  $B_1 = 1/6$ ,  $B_2 = 1/30$ ,  $B_3 = 1/42$ , ... Якщо обмежитись значенням  $n = 1$ , вираз (4.27) можна записати як

$$\bar{n} = \int_0^{E_F} D_{3D}(E)dE + \left[ (\mu - E_F) D_{3D}(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'_{3D}(E_F) \right]. \quad (4.34)$$

Оскільки  $\bar{n}$  не залежить від температури, то вираз (4.34) зводиться до рівняння

$$0 = (\mu - E_F)D_{3D}(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'_{3D}(E_F),$$

яке визначає відхилення хімічного потенціалу  $\mu$  від  $E_F$ :

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'_{3D}(E_F)}{D_{3D}(E_F)}.$$

Остаточно [37]

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (4.35)$$

Розрахунки для магічних і немагічних кластерів з дискретним спектром показують, що ця температурна залежність є слабкою, але *знакозмінною*.

**Кластери атомів метала.** У малих кластерах внаслідок дискретності електронного спектра з визначенням положення хімічного потенціалу виникають проблеми. За аналогією з масивними металами за хімічний потенціал кластера зазвичай беруть верхній заповнений енергетичний рівень [2]. Проте, на відміну від масивних металів, в кластерах між верхнім заповненим і нижнім порожнім енергетичними рівнями є енергетична щілина, яка визначає “напівпровідникові властивості” кластера. Варто зазначити, що при нерівноважній формі кластера хімічний потенціал має фізичний сенс лише за умови, що час релаксації його форми набагато більший за інші характерні часи.

Кількість електронів у кластері  $N_e$ , з одного боку вважаємо заданою. З другого боку,  $N_e$  визначається сумою діраківських дельта-функцій  $2\sum_p \delta_D(\varepsilon - \varepsilon_p)$  за всіма заповненими станами з урахуванням дворового спінового виродження. Тоді хімічний потенціал електронів квантово-розмірної часточки  $\mu_e$  можна визначити з умови нормування

$$\sum_{p=1}^{\infty} f(\varepsilon_p - \mu_e) = N_e, \quad (4.36)$$

де під знаком суми є всі *одночастинкові стани*;  $N_e$  – повна кількість термалізованих (з урахуванням надлишкових або недостатніх) електронів провідності в кластері. Тоді

$$f(\varepsilon_p - \mu_e) = \{1 + \exp[(\varepsilon_p - \mu_e)/(k_B T)]\}^{-1}. \quad (4.37)$$

Хімічний потенціал кластерів обчислюємо, визначаючи енергетичний спектр і чисельно розв'язуючи рівняння (4.36). На рис.

4.5, 4.6 зображено положення рівня  $\mu_e$  для кластерів  $Au_N$ . Розрахований рівень хімічного потенціалу при  $T \rightarrow 0$  виявляється розміщеним посередині між верхнім зайнятим і нижнім незайнятим станами:

$$\mu_e = (\varepsilon^{\text{HO}} + \varepsilon^{\text{LU}})/2.$$

Отже, для кластерів з магічною кількістю атомів ( $\varepsilon^{\text{LU}} \neq \varepsilon^{\text{HO}}$ ) рівень  $\mu_e$  не збігається з реальним рівнем і розміщується в забороненому проміжку між термами. Енергія Фермі кластера, що складається з немагічної кількості атомів, збігається з верхнім зайнятим енергетичним рівнем, тобто  $\varepsilon^{\text{LU}} = \varepsilon^{\text{HO}} = \mu_e$ .

Розмірну залежність  $\mu_e(N)$  сферичних кластерів  $Au_N$  наведено на рис. 4.12. З підвищенням температури ця характеристика “розмивається”, причому зі збільшенням розміру кластера стають щільніше упакованими, а електрони починають переходити із заповнених рівнів на порожні при нижчих температурах. На вставці рисунка наведено розмірну залежність  $IP(N)$  при  $T = 800$  К. Видно, що температура впливає на значення потенціалу йонізації  $IP$ . Виконуючи точніші розрахунки, слід враховувати, що із зростанням температури кластер починає деформуватися.

З рис. 4.13 видно, що при різних значеннях  $N$  поведінка тем-

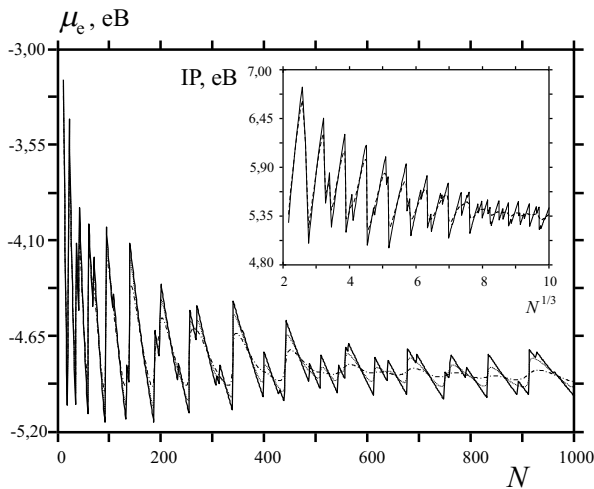


Рис. 4.12. Розмірна залежність хімічного потенціалу сферичних кластерів  $Au_N$  при різних температурах:  $T = 0$  К – суцільна лінія;  $T = 300$  К – штрихова;  $T = 800$  К – штрихпунктирна лінія ( $\mu_e < 0$ ). На вставці наведено залежність  $IP(N) > 0$  при температурі  $T = 0$  К (суцільна лінія) і  $T = 800$  К (штрихова лінія)



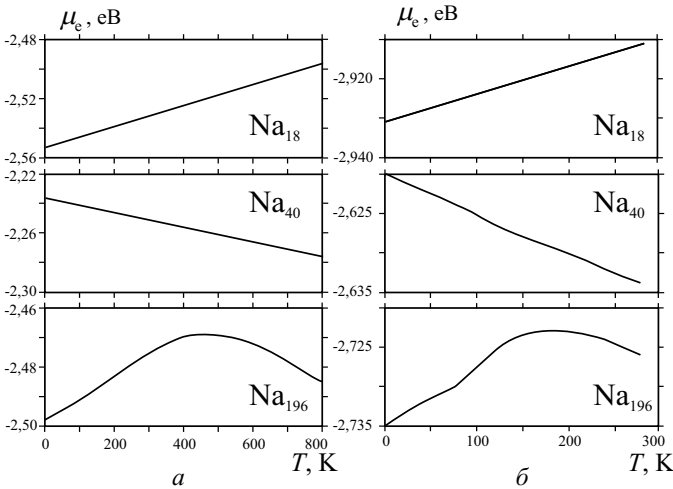


Рис. 4.13. Температурні залежності хімічного потенціалу сферичних кластерів Na: *a* – розраховані за виразом (4.36); *б* – самоузгоджений розрахунок в моделі “желе”

пературної залежності енергії Фермі значно відрізняється (цікаво порівняти<sup>3</sup> з формулою (4.35)). Подібний характер залежностей  $\mu_e(N, T)$  отримано методом Кона–Шема для сферичних кластерів  $\text{Na}_N$ . Для кластера  $\text{Na}_{18}$  рівень хімічного потенціалу зростає практично лінійно, тоді як для  $\text{Na}_{40}$  він, навпаки, спадає. У кластері  $\text{Na}_{196}$  температурний градієнт хімічного потенціалу змінює свій знак. Така відмінна поведінка для кластерів різного розміру пояснюється різною систематикою рівнів. Зростання температури сприяє переходу електронів із заповнених рівнів на найближчі порожні, при цьому  $\mu_e$  змінює положення. Відмінності від розрахунків пояснюються використанням прямокутного потенціалу.

Отже, можна зробити висновок, що температурна залежність хімічного потенціалу “притягується” до енергетичного рівня з меншим значенням орбітального числа  $l$ . Отримані результати узагальнюють цей висновок для кластерів довільної форми: *температурна залежність хімічного потенціалу зсувається до рівня з меншим числом заповнення.*

У кластерах циліндричної форми енергетичні рівні розміщені щільніше, ніж у сферичних кластерах, що робить характер температурної залежності хімічного потенціалу ще складнішим. Якщо два рівні виявляються близько розміщеними один до одного, то хімічний потенціал перетинає реальний енергетичний рі-

<sup>3</sup>Це треба робити з урахуванням відліку енергії:  $U_0 - \mu$  (4.35)

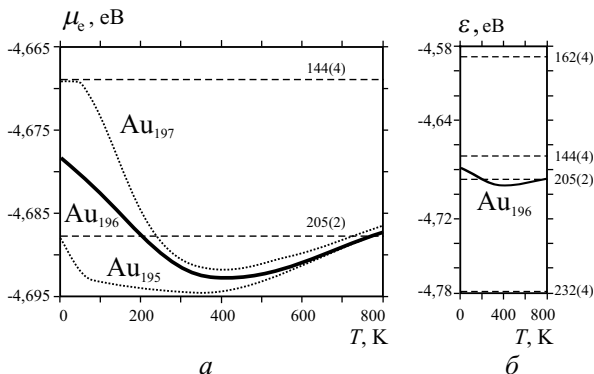


Рис. 4.14. Температурні залежності хімічного потенціалу циліндричних кластерів Au – *a*; частина енергетичного спектру циліндричного кластера Au<sub>196</sub> поблизу хімічного потенціалу – *б*

вень (рис. 4.14). У кластерах Al<sub>*N*</sub> енергетичні рівні розміщуються на більших відстанях один від одного, ніж у кластерах Na і Au, тому температурна залежність кластерів Al виявляється майже лінійною. Незважаючи на складний характер температурної залежності хімічного потенціалу кластерів, абсолютна зміна його положення виявляється незначною і зі зростанням розміру кластера температурні зміни швидко зменшуються.

### Задача

1. Визначити енергію квантів світла для переходів електрона у ямі-кубі з 1-го рівня на 9-й, з 7-го на 8-й, з 5-го на 4-й. У яких випадках світло поглинається електроном, а в яких випромінюється? Використати модель ями з нескінченно високими стінками (див. розд. 1). Довжина ребра куба – 0,5 нм.

### Основні запитання і завдання

1. За яких умов можна провести функціональне розкладання енергії зарядженого кластера за варіаціями електронної густини?
2. Визначте потенціал йонізації кластера і енергію прилипання електронів (скористайтесь інформацією розд. 2 про вертикальний і адиабатичний потенціали йонізації). Чи залежить систематика електронних рівнів у кластері від форми його поверхні? Наведіть приклади.
4. Чи залежить електрична ємність кластера від форми його поверхні? Наведіть приклади.
5. Чи відрізняються температурні залежності хімічних потенціалів електронів у металах і напівпровідниках?

## Розділ 5.

# ЗАРЯДНІ І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В КЛАСТЕРНИХ СИСТЕМАХ

Розділ присвячено дослідженню властивостей ізольованих заряджених металевих кластерів та їх поведінки в композитах і плазмі. Приведено аналітичну теорію розмірноюзалежної кулонівської нестійкості позитивно і негативно заряджених металевих кластерів. Модель бере до уваги тип частинок (йону або електрону), які розряджають кластер. Наведені кількісні оцінки ефекту електрострикції малих металевих часточок в діелектричному середовищі, який виникає внаслідок їхнього взаємозарядження через вирівнювання хімічних потенціалів електронів.

### 5.1. Кулонівський вибух заряджених кластерів

*Постановка задачі.* Мас-спектрометричні дослідження процесів зарядження в кластерних пучках яскраво демонструють розмірний ефект кулонівської нестійкості заряджених металевих кластерів з певною кількістю атомів (див. п. 2.3).

Експеримент В.А. де Хіра [2], в якому досліджували явище кулонівського вибуху заряджених кластерів  $Pb_N$  полягав у наступному. При вильоті із сопла з надзвуковою швидкістю насичена пара  $Pb$  розширювалась і охолоджувалась, внаслідок чого

відбувалася конденсація атомів у кластери. Під час взаємодії кластерного пучка з пучком високоенергетичних електронів кластери йонізувались і втрачали електрони. Потім струмінь іонізованої пари потрапляє у мас-аналізатор. Вимірювали залежність інтенсивності сигналу від часу (рис. 5.1). По суті, вимірювали залежність кількості заряджених кластерів від їхніх розмірів (маси). З рис. 5.1 випливає, що критичний розмір кластера (критична кількість атомів, яку він може містити), починаючи з якого двозарядні кластери стають стійкими і спостерігаються в мас-аналізаторі. Це є прямим свідченням наявності критичного надлишкового заряду, який може містити часточка.

Неослабна цікавість до кулонівської нестійкості кластерів підтверджується значною кількістю публікацій з цієї проблематики [19, 20]. Активно досліджували ізотропну й анізотропну релеевську нестійкість, динаміку кулонівського вибуху кластерів, зокрема й під дією сильного лазерного випромінювання та з урахуванням самостискання.

Вперше критерій нестійкості зарядженої сферичної краплі сформулював Релей. Нестійкість виникає при такому значенні надлишкового заряду  $Q$ , при якому сфера деформується у сфероїд, а потім розпадається. У цьому підході сфероподібна форма краплі відповідає екстремуму суми її електростатичної і поверхневої енергій

$$U = \frac{Q^2}{2C} + \tau A,$$

де  $C$  – електрична ємність краплі,  $A$  – площа її поверхні,  $\tau$  – поверхневий натяг.

Критичний заряд визначали з умови  $X = 1$ , де  $X$  – відношення електростатичної енергії до подвоєної поверхневої енергії

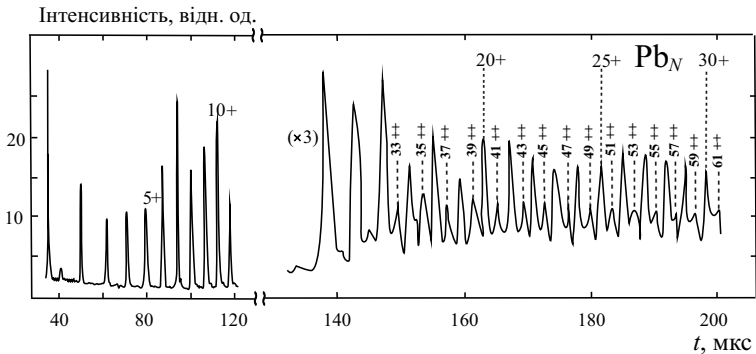


Рис. 5.1. Типовий мас-спектр кластерів Pb. Над піками проставлено кількість атомів в одно- і двозарядних кластерах  $Pb_N$

краплі (див. п. 2.3). Цей критерій ( $X = 1$ ) вперше підтвердили експериментально для мікронних частинок етиленгліколю ( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Результат Релея для краплі у вакуумі виражається формулою (2.12).

Тип частинок, що визначає знак заряду в критерії Релея, невизначений, а крапля металу може містити надлишкову кількість або електронів  $\Delta N_R^e = |Q_R|/e$ , або іонів  $\Delta N_R^i = |Q_R|/Ze$ ,  $Z$  – валентність,  $e$  – елементарний позитивний заряд.

Визначення критичного заряду кластерів за допомогою самоузгоджених схем розрахунку пов'язано зі складнощами під час обчислень. Щоб визначити критичний заряд кластерів, скористаємося аналітичними виразами, отриманими в попередньому розділі.

**Заряджені кластери. Квазікласичне наближення** [32]. Розглянемо нейтральний кластер, що містить  $N_e/Z = N_i = N$  атомів. Ще раз перепишемо енергію кластера (4.21), зарядженого  $|\Delta N_e|$  електронами:

$$E_{N_e+\Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2C}. \quad (5.1)$$

Кластер утримуватиме  $\Delta N_e$  “зайвих” електронів у тому разі, якщо його стану з кількістю електронів  $N_e + \Delta N_e$  відповідатиме менша потенціальна енергія, ніж стану з  $N_e + \Delta N_e - 1$  електронами. Візьмемо за *критичну* кількість електронів  $\Delta N_e^*$ , для яких реакція

$$M_{N_i}^{(\Delta N_e^*)-} \rightleftharpoons M_{N_i}^{(\Delta N_e^*-1)-} + e^-$$

стає зворотною:

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e+\Delta N_e^*-1} - E_{N_e+\Delta N_e^*} \equiv IP^* \rightarrow 0, \quad (5.2)$$

тобто потенціал йонізації  $IP^* > 0$  такого кластера близький до нуля. Слід зазначити, що наявність ще одного надлишкового електрона стає можливою лише в метастабільному стані, оскільки енергія прилипання електрона виявляється меншою від нуля

$$EA^* = E_{N_e+\Delta N_e^*} - E_{N_e+\Delta N_e^*+1} < 0, \quad (5.3)$$

причому співвідношення (4.23) справедливе і для цього випадку, тобто

$$IP^* - EA^* = e^2/C. \quad (5.4)$$

З виразів (5.2) і (5.3) отримуємо потенціал йонізації

$$IP(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e - 1) \quad (5.5)$$

та енергію прилипання

$$EA(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e + 1) \quad (5.6)$$

кластера, зарядженого  $\Delta N_e$  електронами. Якщо  $\Delta N_e = 1$  і  $2$ , то ці вирази характеризують, відповідно, перший і другий потенціали йонізації та енергію прилипання.

Якщо  $\Delta N_e > \Delta N_e^*$ , то частинка перезаряджена. Від вільних станів надлишкові електрони відокремлені бар'єром і можуть перебувати у зв'язаному стані деякий час. Тривалість життя кожного з них визначатиметься конкретними умовами в нерівноважній системі.

Розглянемо не дуже великі надлишкові заряди (4.4). У разі виконання цієї умови або  $|\Delta N_e| \ll N_e$  перебудова енергетичного спектра, зумовлена зарядом  $-e\Delta N_e$ , зводиться насамперед до його електростатичної самодії.

Використовуючи рівняння (5.2) і (5.1), для критичного надлишкового електронного заряду отримаємо

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (5.7)$$

де  $W_{e0} = -\mu_{e0}$  – робота виходу електрона з плоскої поверхні,  $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$ ,  $\mu_{e1}/R$  – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини для сфери радіусом  $R = N^{1/3}r_0$ ,  $r_0$  – середня відстань між іонами.

Зміна знаку енергії прилипання електронів можна інтерпретувати як *кулонівську “блокаду”* для наступних надлишкових електронів. Фотоелектронно-спектрометричні дослідження вільних кластерів чітко продемонстрували *кулонівські “сходинки”* при послідовній іонізації  $Al_{2000}^-$  до  $Al_{2000}^{2+}$ , а також  $Al_{32000}^-$  до  $Al_{32000}^{5+}$ .

Слід зазначити, що критичний заряд навіть для частинок, які утримують понад тисячу атомів, не перевищує декількох одиниць. Це пов'язано з тим, що надлишковий електронний заряд ефективно розподіляється по поверхні кластера, внаслідок чого виникає сильне кулонівське відштовхування між окремими частинами заряду (“самодія” надлишкового заряду). Цього не відбувається при утворенні негативних іонів окремими атомами і молекулами, в яких надлишковий електрон не колективізується.

Розглянемо позитивно заряджений кластер атомів металу, який містить  $N_e = ZN_i$  електронів і  $N_i + \Delta N_i$  іонів. Це аналогічно випадку, коли крапля з  $N_i$  іонами містить  $\Delta N_e < 0$  (недостатніх) електронів. При цьому  $|\Delta N_e|$  має бути кратним  $Z$ .

Енергію зарядженого кластера  $E_{N_i+\Delta N_i}$  можна пов'язати з повною енергією нейтрального кластера:

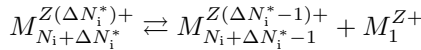
$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \quad (5.8)$$

Як і в рівнянні (5.1), основну залежність від  $R$  дає член, який описує розштовхування надлишкового заряду  $+eZ\Delta N_i$ . Насправді йони малорухливі, а розштовхування позитивного заряду імітується перерозподілом рухомої електронної підсистеми.

Зміна енергії, пов'язана з відривом одного з іонів

$$\Delta E(\Delta N_i) = E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} = -\mu_i - \frac{e^2 Z^2}{2C}(2\Delta N_i - 1). \quad (5.9)$$

Кластер із зарядом  $+eZ\Delta N_i$  буде стабільним, якщо  $\Delta E(\Delta N_i) > 0$ . Назвемо *критичною* кількість іонів  $\Delta N_i^*$ , для яких реакція



стає оборотною. В цьому разі для критичного заряду маємо

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \quad (5.10)$$

де  $W_{i0} = -\mu_{i0}$  – робота виходу йона з плоскої поверхні. Для сфери радіусом  $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3}r_0$ , використовуючи правило сум [19], можна записати

$$\mu_{i1} = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \quad (5.11)$$

де  $\sigma_0$  – питома поверхнева енергія,  $\bar{n}$  – концентрація електронів. Для досліджуваних металів  $\mu_{e1} \simeq 1,9 \text{ eV} \cdot a_0$  [19, 20].

Роботу виходу йона за допомогою *циклу Борна* (рис. 5.2) можна виразити через потенціал іонізації окремого атома  $\text{IP}(\zeta)$ , енергію когезії  $\varepsilon_{\text{coh}0}$  і роботу виходу електрона  $W_{e0}$ :

$$W_{i0} = \varepsilon_{\text{coh}0} + \sum_{\zeta} \text{IP}(\zeta) - \zeta W_{e0}, \quad (5.12)$$

де  $\zeta$  – ступінь іонізації атома,  $\zeta \leq Z$ .

Щоб знайти роботу виходу йона  $W_{i0}$ , треба виділити у вакууму нейтральний атом із металу (затрачується енергія роботи виходу атома  $\varepsilon_{\text{coh}0}$ ), потім атом йонізується (затрачується енергія йонізації  $\text{IP}(1)$ ). Тепер ми маємо у вакуумі електрон і йон. Потім електрон переносимо у метал (виділяється енергія, яка дорівнює роботі виходу електрона  $-W_{e0}$ ). У вакуумі залишається тільки йон.

Якщо  $\Delta N_i > \Delta N_i^*$ , то кластер позбавляється зайвого йону, переходячи в стан з меншою енергією. При такому підході крапля розглядається як двокомпонентна електрон-йонна система з відповідними хімічними потенціалами. Для свинцю  $\varepsilon_{\text{coh}0} = 1,5$ ,  $W_{e0} = 4,0$ ,  $\text{IP}(1) = 7,4 \text{ eV}$ , звідки маємо  $W_{i0} = 4,9 \text{ eV}$ . Для  $R = 12 a_0$

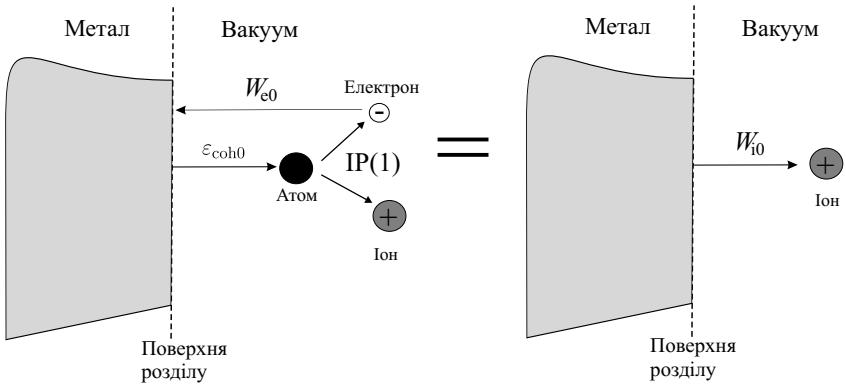


Рис. 5.2. Енергетична схема циклу Борна

критичний заряд дорівнює  $+2,7e$ , що непогано узгоджується як з результатами експериментальних вимірень, так і з складними самоузгодженими розрахунками.

У разі застосування такого підходу припускають, що форма кластера під час його зарядження залишається незмінною. Вирази (5.7) для  $\Delta N_e^*$  і (5.10) для  $\Delta N_i^*$  враховують і розрізняють емісію (прилипання) електрона або йона. Це зумовлено необхідністю витрат енергії на внесення частинки певного типу в кластер і “перерозподілу” її заряду по поверхні. Такий механізм вибуху зарядженого атомного кластера можна розглядати як альтернативу релеевському. Оцінки показують, що  $\Delta N_R > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$ , тобто під час зарядження кластерів має реалізовуватися не релеевська нестійкість, а переважно одночастинкова емісія.

**Критичні розміри заряджених квантових кластерів** [32]. За допомогою мас-спектрометричних досліджень встановлено гранично мінімальні кількості атомів  $N$ , для яких ще можлива наявність стабільних заряджених кластерів золота  $Au_N^{2-}$  ( $N > 27$ ),  $Au_N^{3-}$  ( $N > 58$ ) і срібла  $Ag_N^{2-}$  ( $N > 27$ ) за умови прилипання до них 2-х і 3-х надлишкових електронів. Отже, ця задача обернена щодо розглянутої вище. При заданому  $\Delta N_e^*$  потрібно знайти відповідне критичне значення  $R^*$  (або  $N^*$ ).

Для подальших обчислень використано емпіричні дані:  $W_{e0} = 4,23$  (5,15); 4,23; 2,75; 4,01 eВ,  $r_0 = 3,01$ ; 3,02; 3,99; 2,3  $a_0$ ;  $\tau = 1,134$ ; 0,780; 0,191; 0,465 Дж/м<sup>2</sup> відповідно для Au, Ag, Na і Pb. Для спрощення розрахунків передбачалася рівність питомої поверхневої енергії й енергії поверхневого натягу, значення яких можуть істотно відрізнятись. Формула Релея (2.12) дає значення кількості атомів критичного кластера, приблизно в 4–5 разів менші, ніж отримані експериментально:  $N \approx 9$  і 6 відповідно для



$\text{Au}_N^{3-}$  і  $\text{Ag}_N^{2-}$ . Застосування нашої моделі до цієї задачі з урахуванням дискретності електронного спектра полягає у розв'язанні рівняння

$$\text{IP}^*(\Delta N_e^*, N^*) = -\varepsilon^{\text{HO}}(\Delta N_e^*, N^*) - \frac{e^2}{2C_{\text{eff}}(N^*)}(2\Delta N_e^* - 1) = 0. \quad (5.13)$$

Трактуючи експерименти із зарядження кластерів замість  $C$  ми використовували ефективну ємність  $C_{\text{eff}} = R + \delta$ . Введення у розрахунки малої величини  $\delta$  зумовлено збільшенням радіуса електронної зарядової хмари. Вперше величину  $\delta$  ввели розраховуючи поляризованість і потенціал йонізації (4.24). За результатами обчислень в рамках моделі стабільного желе координат площин уявного зображення для різних кристалографічних поверхонь можна побудувати усереднену залежність  $\delta(r_0) = 1,617 + 0,199(r_0/Z^{1/3} - 2,07)$ ,  $a_0$ .

Слід зазначити, що введення  $\delta$  в рівняння (5.13) не є коректним. Формально ця процедура відповідає врахуванню хартріївської частини  $\delta/R^2$  наступної розмірної поправки розкладання енергії за  $1/R$ . Однак розв'язок рівняння (5.13) є чутливим до цієї величини.

Вираз (5.2) із зазначеною модифікацією для  $\text{IP}(\Delta N_e < 0)$  придатний для опису послідовних актів фотойонізації великих кластерів  $\text{Al}_N$  в широкому діапазоні  $N = (2000 \div 32000)$ . Введення  $C_{\text{eff}} = R + \delta$  лише дещо ослабляє монотонні компоненти розмірних залежностей  $\text{IP}(N)$ .

На рис. 5.3 і 5.4 наведено розмірні залежності  $\text{IP}^*(\Delta N_e^*, N)$ , розраховані за виразами (5.13) і (5.7). Їх перетин з горизонтальною віссю дає значення  $N^*$ , які потрібно було знайти. Як видно з цих рисунків, квазікласична залежність (5.7) і врахування квантування рівнів у рівнянні (5.13) дають краще узгодження з експериментом, ніж формула Релея. Причому форма кластера, в якій розраховували електронний спектр, істотно впливає на величину  $N^*$  не має. Зазначимо, що для  $\text{Au}_N^{3-}$  використовували значення  $W_{e0} = 5,15$  еВ, рекомендоване в роботі [42]. Для  $\text{Au}_N^{2-}$  кластери стабільні з  $N > 20$ . Однак у разі використання іншого значення  $W_{e0} = 4,3$  еВ [38], розв'язок (5.13) дає  $\text{Au}_{27}^{2-}$  і  $\text{Au}_{110}^{3-}$ .

Тепер застосуємо нашу схему обчислень до позитивно заряджених кластерів  $\text{Na}_N^{n+}$  і  $\text{Pb}_N^{m+}$ . В експериментах встановлені числа  $N = 27, 64, 123, 208, 321, 448$  при  $n = 2 \dots 7$  відповідно для натрієвих і  $N = 30, 45, 60-72$  при  $m = 2, 3, 4$  для свинцевих кластерів. У нашій схемі  $N \equiv N_i + \Delta N_i^*$  і  $n \equiv \Delta N_i^*$ . Для розрахунку критичних розмірів кластерів використали формули (5.10) – (5.12), в яких зроблено заміну  $W_{e0} \rightarrow -\varepsilon^{\text{HO}}$ , виключаючи  $\mu_{e1}$ . Для  $\text{Na}$   $\varepsilon_{\text{coh}0} = 1,13$  еВ,  $\text{IP}(1) = 5,14$  еВ, відповідно.

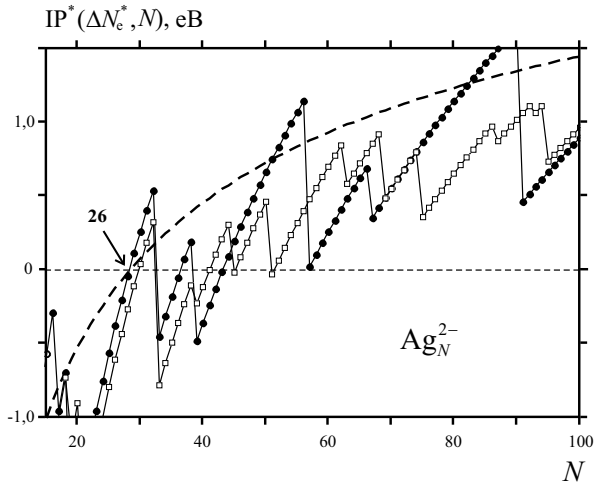


Рис. 5.3. Розмірна залежність другого потенціалу йонізації (5.13) кластерів  $\text{Ag}_N^{2-}$ :  $\square$  – енергетичний спектр, розрахований для кластерів-кубів;  $\bullet$  – спектр сферичних кластерів. Квазікласичну залежність  $IP$  (5.2) позначено штриховою лінією. Стрілка показує на експериментальні критичні значення  $N^*$

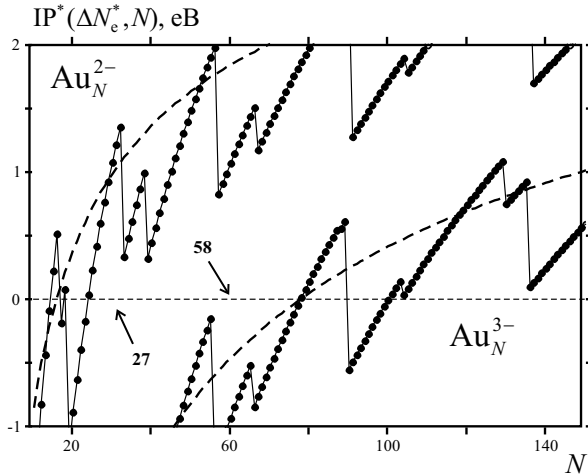


Рис. 5.4. Розмірні залежності другого і третього потенціалів йонізації (5.13) сферичних кластерів відповідно  $\text{Au}_N^{2-}$  і  $\text{Au}_N^{3-}$ . Інші позначення відповідають попередньому рисунку

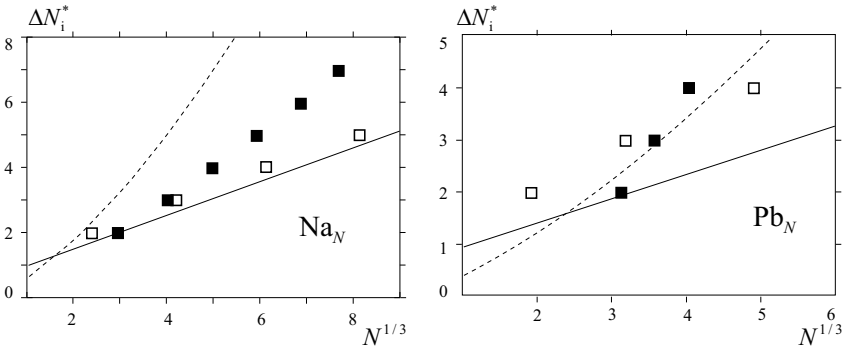


Рис. 5.5. Результати розрахунків для гранично позитивно заряджених кластерів  $\text{Na}_N$  і  $\text{Pb}_N$ . Суцільна лінія – квазікласична залежність (5.10), штрихова – результат Релея,  $\square$  – результат з урахуванням квантування спектра,  $\blacksquare$  – експеримент

Таблиця 5.1. Критичні заряди гранично позитивно заряджених кластерів Na, K, Cs і Pb.

Елемент		$n = 2$	3	4	5
Na	Розрахунок	13	74	237	564
	Експеримент [31]	$27 \pm 1$	$63 \pm 1$	$123 \pm 2$	$206 \pm 4$
K	Розрахунок	23	58	110	176
	Експеримент [31]	$20 \pm 1$	$55 \pm 1$	$110 \pm 5$	
Cs	Розрахунок	22	57	105	168
	Експеримент [31]	$19 \pm 1$	$49 \pm 1$	$94 \pm 1$	$155 \pm 2$
Pb	Розрахунок	7	30	117	182
	Експеримент [31]	$30 \pm 1$	$45 \pm 1$	60–72	

Результати розрахунків [32] критичних розмірів кластерів  $\text{Na}_N^{n+}$  і  $\text{Pb}_N^{n+}$  наведено на рис. 5.5. Аналогічні розрахунки, виконані для деяких інших металів, наведено в табл. 5.1. Для малих кластерів можливим є розвиток подій за схемою Релея, в якій  $|Q_R| \propto N^{1/2}$ . Нестійкість у квазікласичному наближенні дає  $\epsilon Z \Delta N_i^* \propto N^{1/3}$ .

Розраховані значення  $N^*$  критичних кластерів дещо відрізняються від значень, отриманих в експерименті. Відмінність розрахункової та експериментальної залежностей  $\Delta N_i^*(N)$  можна пояснити, припустивши, що заряджені кластери деформуються у сфероїди, змінюючи тим самим вимірність електронного газу. При цьому спектр змінюється не так істотно, як доданок, пов'язаний із зарядженням, завдяки зростанню ємності. Як приклад, на рис. 5.6 наведено розраховані енергетичні залежності для кластерів  $\text{Na}_{64}^{3+}$

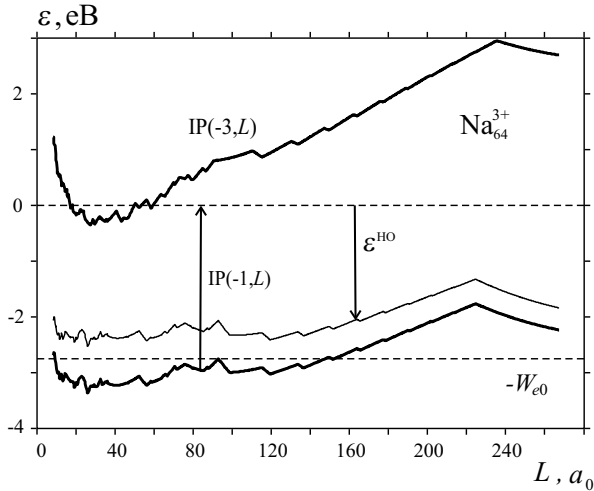


Рис. 5.6. “Еволюція” розмірної залежності енергетичних характеристик кластера-паралелепіпеда  $\text{Na}_{64}^{3+}$

різної форми – “паралелепіпедів” з квадратним поперечним перетином. Перетин з віссю абсцис визначає геометрія кластера, енергетичні характеристики якого відповідають критерію нестійкості (5.10). Як видно з рисунка, можливими є два шляхи реалізації нестійкості: утворення тонкої пластинки (сплющений сфероїд) і нитки (витягнутий сфероїд). Другий варіант є більш фізичним.

Під час розтягання кластера змінюються також його механічні характеристики та енергія когезії. Це доводять експерименти з деформації точкових контактів: зі зменшенням розмірності міцність контактів значно зростає навіть при кімнатній температурі [43]. Цим можна пояснити відмінності розрахункової та експериментальної залежностей  $\Delta N_i^*(N)$ .

Спираючись на проведені обчислення, можна також зробити висновок, що урахування в розрахунках квантування рівнів не може змінити значень критичного заряду кластерів більш ніж на  $\pm 1$ .

## 5.2. Самоорганізація кластерної плазми пари металів

У плазмі, що складається з електронів, атомів та йонів, реалізуються різні міжчастинкові взаємодії. Якщо плазма повністю йонізована, то її стан визначається кулонівськими взаємодіями, специ-

фіка яких полягає в їх дальності. При незначній густині низько-температурну частково йонізовану плазму можна розглядати як суміш ідеальних газів електронів, йонів і атомів. З підвищенням густини середня відстань між частинками зменшується й енергія їхньої взаємодії зростає. Коли середня енергія взаємодії між частинками стає близькою до середньої кінетичної енергії теплового руху їх, властивості плазми помітно змінюються [19, 20]. В слабкоіонізованій густій плазмі концентрація електронів невисока, і відхилення від ідеальності зумовлені насамперед взаємодіями зарядів з нейтральними атомами і міжатомними взаємодіями.

Пара лужних металів на лінії насичення і поблизу неї є сильно неідеальною плазмою. Не дуже близько до критичної точки цю плазму можна вважати слабкоіонізованою. Основною причиною неідеальності у цьому разі є сильна взаємодія між зарядженими і нейтральними частинками. Ця взаємодія сприяє утворенню в плазмі флуктуацій - важких заряджених комплексів - кластерів. Плазму пари металів можна розглядати як суміш газів електронів і кластерів різних зарядів і розмірів. Наявність кластерів у плазмі може істотно впливати на такі її властивості, як електропровідність і термо-Е.Р.С.

Точний опис багатоатомних кластерів є складним завданням. Один із можливих підходів ґрунтується на тому, що кластер уявляємо маленькою рідкою крапелькою. У такій моделі потрібно знати лише основні термодинамічні характеристики. У цьому розділі наведено в загальному вигляді рівняння йонізаційної рівноваги плазми, яка містить заряджені та нейтральні кластери. Далі використовуємо температурну залежність роботи виходу, щоб розрахувати рівноважний склад та електропровідність кластерної плазми пари натрію, калію, рубідію і цезію на лінії насичення.

Пари лужних металів цікаві як яскравий приклад сильно неідеальної плазми. Експериментальні дослідження в цій області були стимульовані як відносною доступністю, пов'язаною з невисокими критичними параметрами лужних металів, так і важливістю технічного застосування. В експериментальній сфері події розвивалися досить драматично, оскільки виявлено аномальні залежності електропровідності від тиску і температури і несподівано великі її абсолютні значення. Так, формули йонізаційної рівноваги Саха і провідності Лоренца дають набагато менші значення електропровідності цезію при  $T = 1800$  К, ніж це спостерігається в експерименті (різниця в п'ять порядків). Зусилля теоретиків були спрямовані на пояснення настільки значного явища. Однак в іншій роботі під час дослідження пари цезію при порівняно невисоких температурах були підозри на вплив паразитних струмів у вимірювальній комірці. Експеримент виконали повторно з модернізованою коміркою, і сумніви підтвердилися. Попередні дані зменшилися на два порядки, проте електропровідність залиша-

лась, як і раніше, високою. І лише врахування впливу кластерів на ступінь іонізації плазми в рамках різних моделей дало можливість зрозуміти причину незвичайно високої провідності пари цезію поблизу лінії насичення.

Загальним для цих робіт є припущення, що концентрація заряджених багатоатомних кластерів з наближенням до лінії насичення зростає. При цьому концентрація позитивно заряджених кластерів значно перевищують концентрацію негативних. Електронейтральність плазми забезпечується відповідним підвищенням концентрації електронів, унаслідок чого зростає провідність плазми. Розходження в моделях виникають при спробах з'ясувати основні характеристики кластерів.

Експериментальне вивчення властивостей *плазми з конденсованою дисперсною фазою* (КДФ) потребує розвитку діагностики обох фаз. Теорія, у свою чергу, має надавати інформацію як про властивості окремої частинки (кластера), так і про властивості системи, як сукупності двох фаз.

Теоретичне вивчення властивостей системи з КДФ є важливою статистичною задачею, де основну роль відіграють прояви індивідуальних властивостей частинок, які містяться в плазмі або краплі. Ефекти, пов'язані з кривизною поверхні малих частинок і залежностями поверхневих властивостей від температури, можуть визначати вигідність утворення в плазмі кластерних компонентів і їхню здатність до зарядження. Результати, викладені в попередніх розділах, дають змогу перейти до розгляду властивостей густої плазми.

Нижче наведено загальні рівняння йонізаційної рівноваги низькотемпературної плазми з конденсованою дисперсною фазою. З'ясовано, що в рамках *крапельної моделі кластерів* виявлені аномалії провідності пари цезію можна пояснити лише за наявності залежності роботи виходу електронів від температури. Розраховано склад насиченої пари лужних металів у широкому діапазоні температур.

**Йонізаційна рівновага в кластерній плазмі.** У плазмі, яка складається з йонізованого газу і конденсованої дисперсної фази (кластерів), електронну концентрацію визначають два процеси. Перший полягає в йонізації атомів газу і рекомбінації, другий пов'язаний з термоемісією і прилипанням електронів до кластерів. Наявність кластерів у плазмі може або збільшити кількість електронів, якщо частинки заряджалися позитивно, або зменшити, якщо заряд негативний. У такій кластерній плазмі кількість електронів визначається лише емісійними властивостями частинок.

Розглянемо йонізаційну рівновагу в багатокомпонентній суміші ідеальних газів електронів і кластерів, що складаються з  $g$  атомів і мають заряд  $Ze$ .

Термодинамічний потенціал  $\Phi$  такої суміші дорівнює сумі по-

тенціалів окремих складових:

$$\Phi = \sum_{g,Z} \Phi_g^Z + \Phi_e, \quad (5.14)$$

$$N \equiv \sum_{g,Z} N_g^Z + N_e = \frac{PV}{k_B T}, \quad (5.15)$$

де  $N$ ,  $P_g^Z$ ,  $P_e$  – повна кількість частинок в об'ємі  $V$  і парціальні тиски відповідних компонент,  $P$  – повний тиск. Рівноважні концентрації визначають з умови глобального мінімуму

$$\left( \frac{\delta \Phi}{\delta N_g^Z} \right)_{P,T} = 0, \quad \left( \frac{\delta \Phi}{\delta N_e} \right)_{P,T} = 0. \quad (5.16)$$

Розглянемо, наприклад, реакцію “іонізації” кластера



Тут відмінні від нуля лише похідні

$$\frac{\delta N_g^{Z+1}}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_e}{\delta N_g^Z} = -1, \quad (5.18)$$

звідки

$$\frac{N_g^Z}{N_g^{Z+1} N_e} = \exp[-(f_g^Z - f_g^{Z+1} - f_e)/(k_B T)]. \quad (5.19)$$

Індивідуальний відлік енергій здійснюємо від рівнів основного стану кожної компоненти. Величина  $W'$  – робота виходу електрона з металу в пару. Перемножуючи вирази (5.19) з різними  $Z$ , можна отримати зв'язок між кількістю заряджених і нейтральних кластерів:

$$\prod_{k=0}^{Z-1} \frac{N_g^k}{N_g^{k+1} N_e} = \frac{N_g^0}{N_g^Z (N_e)^Z} = \exp[-(f_g^0 - f_g^Z - Z f_e)/k_B T]. \quad (5.20)$$

Розглянемо тепер іншу реакцію – конденсацію атомів, унаслідок якої кластери зростають:



У цьому разі відмінні від нуля лише

$$\frac{\delta N_{g-1}^Z}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_1^0}{\delta N_g^Z} = -1, \quad (5.22)$$

звідки

$$\frac{N_g^Z}{N_{g-1}^Z N_1^0} = \exp [-(f_g^Z - f_{g-1}^Z - f_1^0)/(k_B T)]. \quad (5.23)$$

За аналогією з виразом (5.20) для нейтральних комплексів отримаємо

$$N_g^0 = (N_1^0)^g \exp [-(f_g^0 - g f_1^0)/(k_B T)]. \quad (5.24)$$

Врахуємо, що хімічний потенціал атомів газу (пари)  $\mu_v$  визначають за виразом

$$\mu_v \equiv \mu_1^0 = k_B T \ln (n_1^0 \lambda_1^3) = f_1^0 + k_B T \ln n_1^0, \quad (5.25)$$

де  $\lambda_1$  – теплова довжина хвилі атома,  $n_1^0$  – концентрація атомів. Це дає змогу переписати (5.24) у вигляді

$$N_g^0 = \exp [-(f_g^0 - g \mu_v)/(k_B T)]. \quad (5.26)$$

Для спрощення припустимо, що наявність заряду ніяк не позначається на властивостях частинки, і вся залежність  $f_g^Z$  від  $Z$  визначається електростатичною енергією самодії надлишкового заряду. Це справедливо тільки для великих частинок, коли поверхнева густина надлишкових зарядів виявляється значно меншою за поверхневу густину власних електронів. Тоді вільну енергію металевої частинки радіусом  $R$  можна записати у вигляді

$$f_g^Z = f_g^0 + ZW' + \frac{(Ze)^2}{2\epsilon R} = f_g^0 + ZW' + \frac{\beta (Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3}}, \quad (5.27)$$

$$\beta = \left( \frac{4\pi n_L}{3} \right)^{1/3},$$

де  $n_L$  – концентрація атомів у рідині,  $\epsilon$  – діелектрична проникність пари, відлік енергії здійснено від  $(-W')$ ,  $W'$  – робота виходу електронів з рідкого металу в насичену пару при заданій температурі.

Рівняння (5.26) для суміші ідеальних газів є точним і відповідає закону діючих мас. З нього випливає, що для розрахунку складу плазми досить знати вільну енергію комплексів  $f_g^0$ . На жаль, нині як з експериментальним, так і з теоретичним визначенням  $f_g^0$  для  $g > 3$  є певні складнощі. Тому простий шлях – виразити  $f_g^0$  через макроскопічні характеристики дисперсної фази.

Чи справедливо розглядати утворення з декількох десятків атомів як макроскопічні?

Квантовомеханічні розрахунки будови нейтральних кластерів  $Li_g$ , проведені методом Хартрі – Фока, довели, що зона металевої провідності з блохівськими хвилями утворюється вже уздовж



ланцюжка, який містить десять атомів Літію. Отже, можна припустити, що властивості йонного кластера з кількома десятками атомів будуть близькими до металевого.

У теорії нуклеації також вважають, що крапельки, які містять понад десяток атомів, є макроскопічними. Такі крапельки розглядаються при описі гетерогенної нуклеації в пересиченій парі при  $P > P_s$  ( $P_s$  – тиск насичення). У рідкому гелії *крижинки Аткинса*, що містять 40 атомів Гелію, також виявляють себе в різних експериментальних ситуаціях як цілком макроскопічні [44].

**Розрахунок провідності кластерної суміші.** У розрахунках іонізаційної рівноваги використовували результати для роботи виходу, отримані в попередніх розділах для рідких металів. На жаль, нині експериментальних і теоретичних даних про роботу виходу електронів у парі на всьому інтервалі від температури плавлення (melting)  $T_m$  до критичної (critical) температури  $T_c$  немає. Тому, з огляду на те, що  $W'$  має перетворюватися на нуль при  $T = T_c$  (як і у разі поверхневого натягу при зближенні густин фаз), в подальших розрахунках скористаємося залежністю

$$W'(T) = W(T_m) \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_m} \right)^j \quad (5.28)$$

зі значеннями  $j = 1$  і  $1/2$ . При такій інтерполяції враховуємо також і реальний вплив ефектів, які стають істотними при температурах, близьких до  $T_c$ . Вони зумовлені неідеальністю плазми пари, в якій перебувають комплекси.

Розраховуючи склад плазми пари металів, крім рівняння електронейтральності, необхідно залучати рівняння стану

$$P = k_B T \sum_{g,Z} n_g^Z, \quad (5.29)$$

$$\rho = M_0 \sum_{g,Z} g n_g^Z, \quad (5.30)$$

де  $\rho$  – густина пари,  $M_0$  – маса атома. Щоб визначити рівноважні концентрації компонент плазми, розв'язували систему рівнянь (5.29) і (5.30). Фактично  $n_1^0$  визначали з експерименту, а потім обчислювали  $n_e$ . При  $T < 1400$  К внесок кластерів у густину і тиск відносно невеликий.

Для невеликих кластерів стає істотною залежність поверхневого натягу від радіуса комплексу. На рис. 5.7 наведені результати обчислень величини  $g^*(T)$  для Cs, що дорівнює числу атомів в “оптимальній” крапельці. Фактично  $g^*(T)$  визначається положенням максимуму  $n_g^Z$  при фіксованих  $T$  і  $Z$ . Врахування поправок до  $\gamma$  на кривизну поверхні краплі збільшує значення  $g^*$ .

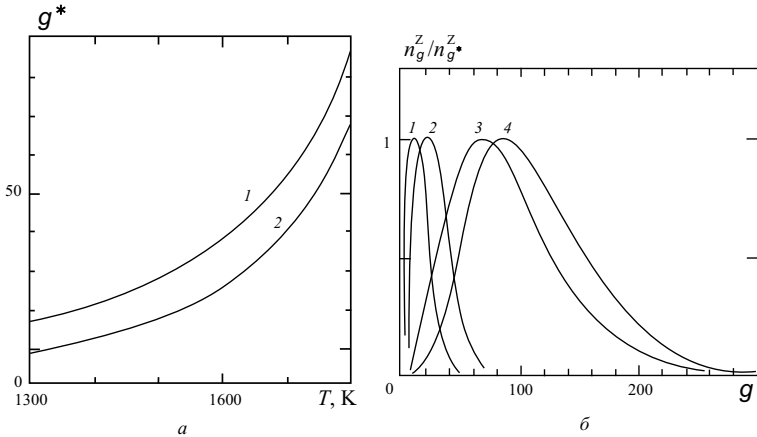


Рис. 5.7. *a* – залежність  $g^*(T)$  для Cs на лінії насичення (з урахуванням поправки на кривизну до поверхневої енергії): 1 –  $Z = \pm 1$ ; 2 –  $Z = 0$ . *б* – нормовані розподіли  $n_g^Z$  для Cs при  $T = 1400$  К (1, 2), 1800 К (3, 4): 1 –  $Z = 0$ , 2 –  $Z = \pm 1$ , 3 –  $Z = 0$ , 4 –  $Z = \pm 1$ )

Концентрація електронів розрахована для насиченої пари Na, K, Rb, Cs. У рівняннях (5.29), (5.30) нехтували роллю одно- і двоатомних іонів і враховували кластери з  $Z = 0, +1, -1$ . Результати обчислень демонструють, що концентрація  $n_e$  для Cs, обчислена з урахуванням  $j = 1$  у (5.28), знаходиться значно вище “експериментальних” значень, оцінених за даними з електропровідності. Від поправок на кривизну до  $\gamma_0$  значення  $n_e$  залежать слабо, але її використання поліпшує застосовність моделі, зсуваючи максимум розподілу кластерів за розмірами у бік великих значень.

Застосовність крапельної моделі визначається, переважно, значеннями  $g^*(T)$  і півшириною розподілу  $n_g^Z(T)$ . На рис. 5.7, б для цезію наведені нормовані розподіли комплексів за кількістю атомів у них. З підвищенням температури максимум  $n_g^{+1}$  зсувається в бік великих  $g$ . Концентрація комплексів з  $Z = \pm 1$  на кілька порядків перевищує концентрацію інших заряджених частинок. Максимум розподілу  $n_g^{+1}$  буде при  $g^* = 20$  ( $T = 1200$  К), а півширина розподілу  $\Delta g = 35$ , тому при усередненні з функцією  $n_g^{+1}$  основний внесок дають великі комплекси з  $g \gg 1$ . При  $T = 1800$  К  $g^* \simeq 100$ .

Кількість електронів, комплексів і атомів в одиниці об’єму має бути меншою за концентрацію атомів у докритичній області параметрів плазми. Обчислення доводять, що, принаймні, до  $T = 1400$  К внесок кластерів у тиск і густину плазми незначний, але при  $T = 1800$  К більша частина атомів в одиниці об’єму укла-

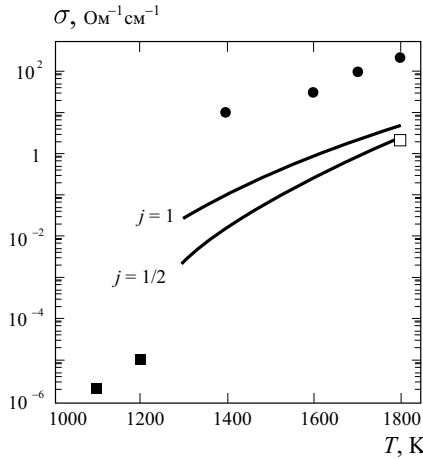


Рис. 5.8. Електропровідність насиченої пари цезію при значеннях  $j = 1, 1/2$  у (5.28) – суцільні лінії. Експериментальні значення: ●, ■, □ [19, 20]

дена в кластерах. Тому з підвищенням температури плазма стає кластерною.

Для порівняння з експериментами розраховували електропровідність  $\sigma$  плазми пари цезію [19, 20] уздовж лінії насичення (рис. 5.8) за формулою

$$\sigma = \frac{4n_e}{3\pi^{1/2}T^{5/2}} \int_0^{\infty} dE E^{3/2} \left[ v_g + \frac{v_i}{\gamma_E(Z)} \right]^{-1} \exp(-E/T), \quad (5.31)$$

де  $v_g = \sum_g q_g (2E)^{1/2} n_g^0$  і  $v_i = 2^{1/2} \pi E^{-3/2} \sum_{g,Z} n_g^Z \ln(Tl_D)$  – частоти зіткнення електронів відповідно з нейтральними і зарядженими частинками,  $Tl_D^{-2} = 4\pi \sum_{g,Z} Z^2 n_g^Z$ ,  $l_D$  – дебаєвська довжина екранування. Фактор Спіцера–Херма  $\gamma_E$  бере до уваги міжелектронні зіткнення  $\gamma_E(1) = 0,582$ . Цей вираз справедливий при виконанні таких умов:

- газ атомів має бути досить розрідженим, щоб було справедливим наближення парних зіткнень,  $n_1^0 q^{3/2} \ll 1$ .

- температура має бути досить високою (теплова довжина хвилі електрона  $\lambda_e$  мала), щоб знехтувати інтерференцією електронів при послідовних актах розсіювання,  $n_1^0 q \lambda_e \ll 1$ .

- потенціальна енергія міжелектронної взаємодії має бути незначною, тобто електрони вважаються незалежними один від одного,  $e^2 n_e^{1/3} / (k_B T) \ll 1$ .

- плазма має бути невидродженою,  $\hbar^2 n_e^{2/3} / (m_e k_B T) \ll 1$ .

- кореляцією між розсіювачами можна знехтувати.
- Уведемо середні значення перерізу та частоти зіткнення:

$$q_g(T)^{-1} = T^{-1} \int_0^{\infty} dE q_g(E)^{-1} \exp(-E/T), \quad (5.32)$$

$$v_g = \frac{3}{4} \sqrt{2\pi T} \sum_g q_g(T) n_g^0.$$

Далі, припускаючи, що  $\sum_g q_g(T) n_g^0 = q_1(T) n_1^0$ , для невеликого ступеню іонізації ( $v_1 \gg v_i$ ) провідність в [Ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>] розраховувалась за формулою Лоренця (див. рис. 5.8)

$$\sigma = \frac{2^{2/3}}{3\pi^{1/2} T^{1/2} q_1(T)} \frac{n_e}{n_1^0}, \quad (5.33)$$

де  $q_1$  вимірюється у см<sup>2</sup>, а  $T$  – в К.

Величина  $q_1(T)$  слабо залежить від температури, тому в розрахунках для Cs приймали  $q_1 = 1,08 \cdot 10^3 a_0^2$ .

На рис. 5.8 наведено експериментальні дані й розрахункова залежність  $\sigma(T)$  для Cs. Розрахункові дані лежать дещо вище від експериментальних значень. У дослідженому інтервалі температур ступінь йонізації незначний і врахування розсіювання на заряджених частинках, як показують оцінки, зменшує значення  $\sigma(T)$  приблизно на 20 %. Оскільки значення коефіцієнта  $j$  в обраній температурній залежності роботи виходу (5.28) може бути іншим, раніше зроблено обчислення зі значеннями  $j = 1/2$  у температурній залежності роботи виходу (5.28).

### 5.3. Взаємозарядження й електрострикція кластерів у нанокompозитах

Останнім часом підвищена увага до композиційних матеріалів з нанокристалічною структурою зумовлена потребою сучасних технологій у нових властивостях, які демонструють кристали в разі зменшенні їх розмірів до нанометрових масштабів. При цьому параметри нанокompозитів визначаються як внутрішніми властивостями наночастинок, так і ефективними взаємодіями між ними. У цьому підрозділі досліджено можливість аномалії в електрострикції металевих часточок внаслідок їх взаємного зарядження, яке виникає під час вирівнювання хімічних потенціалів електронів.

Якщо в середовище з діелектричною проникністю  $\epsilon$  і скінченною провідністю помістити ансамбль металевих частинок, то в

системі відбуваються процеси перерозподілу заряду, зумовлені вирівнюванням хімічних потенціалів компонентів системи. По-перше, відбувається перехід частини електронів з діелектрика на поверхню металу (або з металу в діелектрик) унаслідок звичайних контактних явищ на межі поділу метал-діелектрик. Оцінки цього ефекту свідчать про те, що часточка виявляється зарядженою, а кількість надлишкових електронів

$$\Delta N_e = \frac{\varphi_0}{e^2/(\epsilon R)},$$

де  $\varphi_0$  – потенціальна енергія електрона в діелектрику поблизу контакту з металом. По-друге, в системі спостерігається розмірний ефект перерозподілу зарядів між малими металевими частинками різного розміру. В цьому розділі нас цікавить тільки другий ефект. При цьому мінімум повної енергії системи досягається завдяки переходу електронів з частинок з більшим хімічним потенціалом  $\mu_e$  (меншою роботою виходу електронів  $W_e$ ) на частинку з меншим хімічним потенціалом (більшою роботою виходу),  $\mu_e < 0$ ,  $-\mu_e = W_e$ . За рахунок цього відбуваються зарядження і, як наслідок, електрострикція металевих частинок. При значеннях концентрації наночастинок, менших, ніж поріг перколяції (частина заповнення металом об'єму матриці), вирівнювання хімічних потенціалів може відбуватися або внаслідок тунелювання електронів між наночастинками через діелектричний чи напівпровідниковий прошарок, або завдяки обміну електронами між наночастинками внаслідок стрибкоподібної провідності. Ці процеси залежать від концентрації наночастинок, діелектричної проникності матриці, роботи виходу електронів з наночастинок у матрицю, а також від температури.

Розглянемо систему з двох малих металевих кластерів сферичної форми при досить низьких температурах, коли вирівнювання хімічних потенціалів електронів кластерів відбувається лише внаслідок тунельного переходу електронів. Робота виходу йонів завжди більша за роботу виходу електронів, тому один кластер набуває заряд ( $-e\Delta N_e$ ), а інший – ( $+e\Delta N_e$ ), що й породжує електрострикцію.

Кластери мають радіуси  $R_1$  і  $R_2$  і хімічні потенціали електронів  $\mu_1(R_1, \epsilon)$  і  $\mu_2(R_2, \epsilon)$ . Позначимо через  $R_{0i}$  радіуси *нейтральних* кластерів з номерами  $i = 1, 2$ . Змінення енергії системи з двох кластерів, зумовлене не лише їх зарядженням, а й наступною електрострикцією ( $R_i = R_{0i} + \Delta R_i$ ), відповідно до виразу (4.21) можна записати так:

$$\Delta E = \phi \Delta N_e + \frac{(e\Delta N_e)^2}{2\epsilon} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + 6\pi \sum_{i=1,2} B_i R_{0i} (\Delta R_i)^2, \quad (5.34)$$

де  $\phi = \mu_2(R_2, \epsilon) - \mu_1(R_1, \epsilon) < 0$ . Перший доданок у (5.34) завжди негативний за знаком, останній доданок є сумарною енергією деформації обох кластерів;  $B_i$  - модулі пружності металів.

Виразимо кількість електронів, які перетікають, через  $\phi$  і взаємну ємність  $C_{12}$ . Тоді сума перших двох доданків в (5.34) буде дорівнювати ( $-C_{12}\phi^2/(2e^2)$ ). Враховуючи явну залежність усіх членів у (5.34) від  $R_i$ , з умови абсолютного мінімуму  $\Delta E$

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial R_2} = 0 \quad (5.35)$$

можна визначити відносні деформації  $x_i = \Delta R_i/R_{0i}$  кластерів. Оскільки заряд на частинці залежить від її енергії, а енергія, у свою чергу, залежить від деформації частинки, то замість звичайного розширення частинки (нормальної електрострикції) не виключене й її стискання (аномальна електрострикція).

Для демонстрації цього твердження зручно розглядати окремий випадок, коли частинки мають близькі радіуси  $R$  і виготовлені з одного й того самого металу:  $\mu_{01}(\epsilon) = \mu_{02}(\epsilon) = \mu(\epsilon)$ ,  $\mu_i = \mu_{0i} + \mu_{1i}/R_i$ . Тоді розв'язок системи рівнянь (5.35) можна отримати аналітично і звести до простого вигляду

$$x_1 = \epsilon \mu \frac{R_{01} - R_{02}}{24\pi B R^5} = -x_2. \quad (5.36)$$

Знак у виразі (5.36) залежить від того, який з початкових радіусів є більшим:  $R_{01}$  чи  $R_{02}$ . Цей вираз добре демонструє можливість *аномалії в електрострикції*: в разі взаємного зарядження кластерів системі енергетично вигідно, щоб одна із часточок стискалася, а інша – розтягувалася. Сфера застосування формули (5.36) обмежена значеннями  $|\Delta N_e| \geq 1$ .

Хоча залежність  $\mu_{0i}(\epsilon)$  може бути важливою [39], для простих оцінок її можна не враховувати.

У розрахунках використано значення:  $-\mu_{e0} = 1,81; 2,75; 4,25$  eV;  $B = 1,61; 6,34; 73,41$  ГПа відповідно для Cs, Na і Al. Для всіх металів використаємо значення  $\mu_1 = 1,9$  eV  $\cdot a_0$ . Розмірним квантуванням рівнів нехтуємо.

На рис. 5.9 наведено розрахункові залежності деформації пар сферичних кластерів Na-Na і Na-Cs радіусами  $R_{01} = 30 a_0$  і  $R_{01} = 50 a_0$ . Для кожного із кластерів розглядали обмін електронами між цим кластером  $R_{01} = \text{const}$  і сферичною металевою кулькою з радіусом із набору  $R_{02} = 3, 4 \dots 50 a_0$ . У поведінці залежностей явно спостерігається область негативних деформацій (стискання). Аналогічні обчислення для системи з кластером Al ( $R_{01} = 100 a_0$ ) і набором металевих кульок Na доводять, що натрієвий кластер може зазнавати як сильного стискання (до 16 %), так і

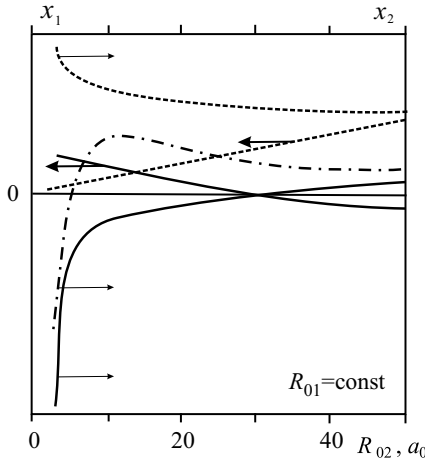


Рис. 5.9. Якісні залежності  $x_k(R_{02})$ . Суцільні лінії – залежність для кластерів Na ( $\epsilon = 10$ ,  $R_{01} = 30 a_0 \Rightarrow x_1(3) \simeq 8 \cdot 10^{-6}$ ,  $x_1(50) \simeq -1,1 \cdot 10^{-6}$ ,  $x_2(3) \simeq -5 \cdot 10^{-2}$ ,  $x_2(50) \simeq 2 \cdot 10^{-7}$ ). Штрихові лінії –  $x_i(R_{02})$  для кластерів Na і Cs ( $\epsilon = 10$ ,  $R_{01} = 50 a_0$  (Na)  $\Rightarrow x_1(3) \simeq 2 \cdot 10^{-6}$ ,  $x_1(50) \simeq 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $x_2(3) \simeq 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $x_2(50) \simeq 3 \cdot 10^{-5}$ ). Штрихпунктирна лінія –  $x_2(R_{02})$  в тій самій системі, але при  $\epsilon = 1$

сильного розтягання (до 30 %), будучи при цьому перезарядженим. Проте перезарядженому стану часточки відповідає скінцева тривалість життя, і якщо йонна підсистема встигає релаксувати, то електрострикція може мати й інші особливості. На рис. 5.9 наведено також розрахункові залежності  $x_i(R_{02})$  для систем Na і Cs. Як видно з цього рисунка, при  $\epsilon = 10$  стискування часточки Cs немає, воно спостерігається при  $\epsilon \leq 5$ . В останньому випадку “електростатичну” інтерпретацію не можна бути застосувати, оскільки  $|\Delta N_e(R_{02})| \leq 1$ . Результати розрахунку, виконаного для системи з трьох кульок Na, наведено на рис. 5.10.

Зазначимо, що взаємозарядження спостерігатиметься не лише для наночастинок різних металів і різного розміру, а й у разі, якщо часточка однакового об’єму мають різну форму. Зі зміненням форми часточки робота виходу електронів з неї може змінюватися на декілька десятків відсотків (див. рис. 4.9 і 4.11).

Пружні модулі багатьох металів (полікристалів), як показано Дж. Белом, *квантуються* [19, 20]. Очевидно, що цей ефект має спостерігатись і для полікристалічних часточок. Якщо ж для монокристалів характерна незначна густина дефектів, то при відповідних гідростатичних деформаціях у них можливий топологічний перехід  $2 \frac{1}{2}$  роду. Відомо, що такі переходи відбуваються в

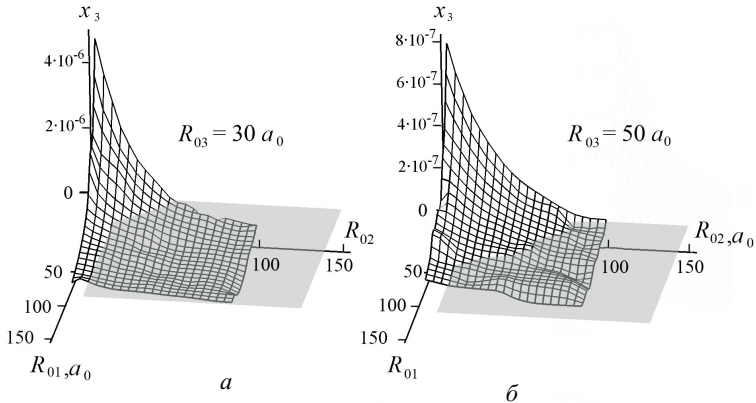


Рис. 5.10. Залежності  $x_3(R_{01}, R_{02})$  для сфер Na при різних значеннях  $R_{03}$  ( $\epsilon = 10$ )

масивних некубічних кристалах In, Tl, Re. У разі одновісних деформацій електронно-топологічний перехід Ліфшиця можливий для кристалів будь-якої симетрії. Одновісні деформації в заряджених металевих частинках можуть виникати в разі відхилення форми частинки від сферичної. Для Na і Al критичні значення  $x^* \simeq 0,2 \dots 0,6$  і  $x^* \simeq 0,006 \dots 0,012$  у разі розтягання і стискання вздовж кристалографічних напрямків. При  $x = x^*$  в енергетичному спектрі електронів виникає щілина і значення пружних модулів і хімічних потенціалів стрибкоподібно зростають. Для простих металів цей стрибок може бути  $\sim \epsilon_F$ . Отже, електронно-топологічний перехід може підвищувати поріг кулонівського вибуху нанокристалів, тим самим ускладнюючи його.

## 5.4. Електрони і позитрони в діелектричних кластерах

Одна із тестових задач кластерної фізики – вивчення структури зарядженої крапельки атомів інертного газу та енергії зв'язку електрона в ній. Щоб розв'язати цю задачу потрібно попередньо дослідити спектр енергії електронів, інжектованих у рідину.

Дослідження стану легкої зарядженої частинки (електрон, позитрон) у конденсованому середовищі є предметом багатьох теоретичних і експериментальних досліджень [19, 20, 44]. У слабо поляризованих рідинах і густих газах спостерігається автолокалізація частинок. Локалізовані стани термодинамічно вигідні, якщо



під час локалізації вільна енергія системи зменшується, тобто якщо енергія зв'язку частинки в полі флуктуацій атомів перевищує роботу зі створення цієї флуктуації. Цього можна досягти або підвищивши густину середовища, або знизивши його температуру. Через розходження в характері взаємодії частинок з атомами середовища вони можуть локалізуватись або в бульбашках або на кластерах речовини.

Взаємодія електронів з атомами, що мають значну поляризованість, має характер притягання, тому їхня локалізація в густих газах можлива на флуктуаціях згущення – кластерах. Електронні кластери експериментально виявлені в густому газоподібному ксеноні. Взаємодія позитрона з атомом унаслідок того, що немає обміну, завжди має характер притягання. Позитронні кластери експериментально виявлено в густих газоподібних гелії та аргоні поблизу лінії насичення.

У кластерах, що містять значну кількість атомів, “інжектівані” частинки є майже вільними. Енергетичний спектр частинок визначається характером розсіювання на атомах і залежить від ступеню розрідження середовища. Тому першочерговою задачею є дослідження стану майже вільних електронів і позитронів у необмежених рідинах.

Теплові електрони або позитрони, інжектівані в сильно поляризовані неполярні рідини, мають високу рухливість, тобто є “майже вільними”. Зазвичай це рідини, атоми або молекули яких мають поляризованості  $\alpha > 10 a_0^3$ . При цьому внаслідок поляризації основний рівень енергії в такій системі знижується. Уводять поняття про “дно зони провідності”  $V_0 < 0$ . Положення дна зони провідності і рухливості електронів визначено в багатьох речовинах залежно від густини  $\rho$ . Під час переходу з газу в рідину, тобто в ході стискання, дно електронної зони  $V_0(\rho)$  проходить через мінімум. Положення цього мінімуму практично збігається з положенням максимуму рухливості електрона  $\mu(\rho)$ . Для зріджених аргону, криптону і ксенону ця особливість відповідає концентрації атомів  $\approx 1,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Опис обох явищ пов'язується з проходженням через нуль довжини розсіювання електрона на атомі (молекулі) рідини. Довжина розсіювання  $L$  є мірою взаємодії з середовищем повільної квантової частинки, енергія якої дуже близька до дна зони провідності.

Експериментальна інформація про  $m_{\text{eff}}$  має непрямий характер. Сильно збуджений електрон атома рідини багато в чому подібний майже вільному електрону. Їхні ефективні маси дуже близькі. І оскільки енергії зв'язку сильно збуджених станів пропорційні  $m_{\text{eff}}$ , то в спектрі є потрібна інформація. Вона отримана для електронів у твердих інертних газах і, частково, для рідин у потрійних точках. У них  $m_{\text{eff}}/m \approx 0,3 \dots 0,6$ . Ефективна маса вказує кількісно, наскільки, в дійсності, вільною є “майже вільна”

частинка. Рішення задачі про ефективну масу пов'язано із з'ясуванням величини першої фази розсіювання частинки на атомі рідини. Перша фаза потрібна для розрахунку перетину розсіювання частинки, а також її рухливості. Особливо це необхідно для вивчення режиму при “нульовій довжині розсіювання” теплового електрона.

**Енергія основного стану, ефективна маса електронів і позитронів у рідинах.** Основний рівень енергії інжектованої зарядженої частинки в середовищі може лежати вище або нижче від її вакуумного рівня. Положення дна “зони провідності” визначається характером взаємодії частинки з середовищем, тобто її розсіюванням.

Хвильові функції стану квантової частинки, розміщеної поблизу дна зони провідності (йому відповідає  $k = 0$ ), записують у вигляді функцій Блоха

$$\Psi_k(r) = u_k(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (5.37)$$

де  $u_k(\mathbf{r})$  – періодична комірчаста частина. В кожній комірці функція  $u_0(\mathbf{r}) \equiv u_{\text{WS}}(\mathbf{r})$  збігається з функцією основного стану частинки в комірці.

Від енергії  $V_0$ , що визначає дно зони провідності, відраховують енергію майже вільної частинки. В першому наближенні

$$E(k) = V_0 + \frac{\hbar k^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad (5.38)$$

де вводиться ефективна маса  $m_{\text{eff}}$ . Енергія спорідненості частинки до середовища (або енергія прилипання ЕА) дорівнює  $-V_0$  (див.рис. 5.11).

З вимірювань екситонних спектрів у твердих і рідких Ar і Хе для електронів впливає, що  $m_{\text{eff}}/m < 1$ . В наближенні  $\rho \rightarrow 0$  очевидно, що  $m_{\text{eff}}/m \rightarrow 1$ . Однак у діапазоні  $0 < \rho < \rho_{\text{tr}}$  ( $\rho_{\text{tr}}$  – концентрація атомів у потрійній точці) є характеристична густина  $\rho^*$ , для якої довжина розсіювання електрона близька до нуля, що означає своєрідну “прозорість” середовища для електронів. Очевидно, при цій густині і  $m_{\text{eff}}/m$  також наближається до 1.

Деякі розрахункові залежності нормованої ефективної маси електрона і позитрона  $m_{\text{eff}}/m$  від густини середовища наведені на рис. 5.12.

Прямі обчислення підтверджують наявність особливостей для електронів. У Хе зведена ефективна маса  $m_{\text{eff}}/m$  проходить через 1 при густині, дещо меншій за  $\rho^*$ . Зведена ефективна маса  $m_{\text{eff}}/m$  може як перевищувати 1, так і бути меншою за неї. Якщо у взаємодії частинки з середовищем переважає притягання, то  $m_{\text{eff}}/m \gg 1$ . У протилежному випадку  $m_{\text{eff}}/m < 1$ . Дійсно, ефективна маса позитрона в рідкому Na дорівнює  $(1,9 \pm 0,4) m$ , а

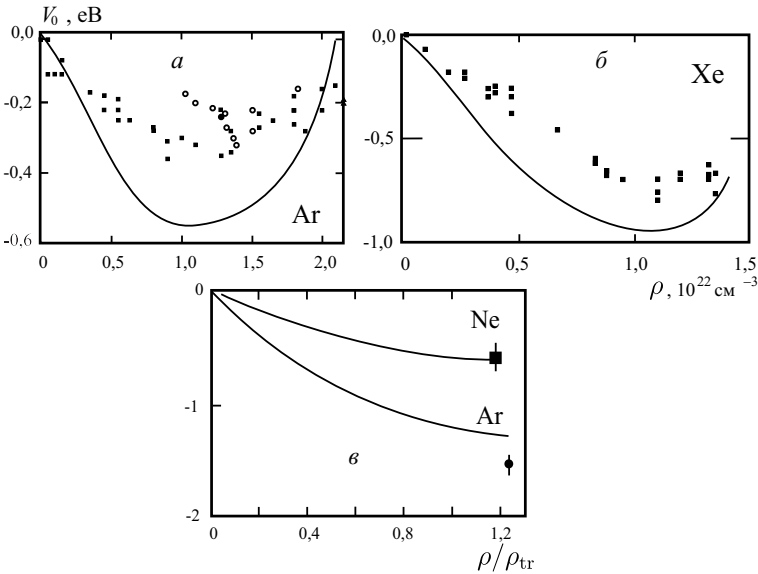


Рис. 5.11. Залежність енергії дна “зони провідності”  $V_0(\rho)$  від концентрації атомів середовища [19, 20]: *a* – електрона в Ar, точки – експериментальні дані; *б* – електрона в Xe; *в* – позитрона в Ne і Ar

обчислена для твердого Al дорівнює 1,1  $m$ . Результати обчислень  $m_{\text{eff}}/m$  для позитрона в Ne і Ar наведено на рис. 5.12, б.

Значення  $m_{\text{eff}}/m$  для позитрона в Ne і Ar перевищують 1. У гази вони мають правильну газову межу, хоча, використаний метод розрахунку справедливий лише в густому середовищі, в якому флуктуації густини ще не надто збурюють комірчасту структуру. При малих значеннях  $\rho$  розрахунок є інтерполяційним.

Ефективна маса електрона в Ar проходить через 1 при зміні густини приблизно там, де його довжина розсіювання змінює знак. У твердому Ar вона близька вимірюваній. У рідинах благородних газів для позитрона до вимірюваної  $m_{\text{eff}}$  відсутні. Однак ми можемо оцінити  $m_{\text{eff}}$  за вимірюваною енергією зв'язку атома позитронію в рідкому Ar,  $E_b = 2,5$  еВ. За аналогією з атомом Гідрогену енергія зв'язку атома позитронію

$$E_b = \frac{\text{Ry}}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m}, \quad m^* = \frac{m_{\text{eff}} m_{\text{eff}}^-}{m_{\text{eff}} + m_{\text{eff}}^-} \quad (5.39)$$

де  $m^*$  – зведена ефективна маса атома позитронію,  $m_{\text{eff}}$  і  $m_{\text{eff}}^-$  – ефективні маси позитрона й електрона у середовищі з діелектричною сталою  $\epsilon$ . У твердому аргоні  $\epsilon^{-2} = 0,36$ . Використовуючи экс-

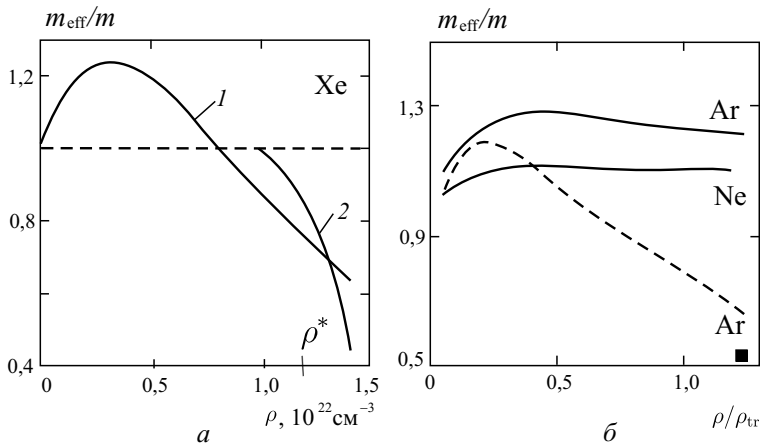


Рис. 5.12. Результати розрахунку зведеної ефективної маси [19, 20]: а – електрона в Хе (крива 1), залежність, отримана з вимірень (крива 2); б – позитрона в Не і Аг (суцільні лінії) та електрона в Аг (штрихова лінія), ■ – експеримент для електрона в Аг

периментальне значення  $m_{\text{eff}}^- = 0,53$  і обчислене значення  $m_{\text{eff}} = 1,3$ , отримаємо  $E_b = 1,85$  eВ (проти 2,5 eВ).

**Нейтральні кластери благородних газів.** Кластери і тонкі плівки благородних газів є порівняно простими об'єктами теоретичних досліджень. Короткодіючий характер міжатомної взаємодії дає змогу успішно моделювати подібні системи. Розмірні ефекти, які спостерігаються в експериментах, мають багато спільного з явищами, виявленими в металевих кластерах і тонких плівках. Однією з актуальних задач, якій приділяють велику увагу, є визначення енергії зв'язку електрона в діелектричних кластерах.

У Не, поляризованість атомів якого незначна, інжектвані електрони захоплюються тільки бульбашками. Порівняно недавно електронні бульбашки виявлено навіть у мікрокрапельках Не. Взаємодія ж позитрона з атомом внаслідок браку обмінної взаємодії завжди має характер притягання. Позитронні кластери експериментально виявлено в усіх густих інертних газах.

Атоми благородних газів (Ar, Kr, Xe) не здатні захоплювати електрони, оскільки мають заповнені електронні оболонки. Проте, вони здатні мати значну поляризованість, що сприяє зростанню ролі притягувальної поляризаційної взаємодії із збільшенням кластера від димера до масивного конденсату, в якому енергія зв'язку надлишкового електрона чи позитрона набуває позитивних значень. Енергія прилипання визначається конкуренцією кінетичної енергії частинки і поляризаційної енергії кластера. Вна-

слідок цього логічно ввести поняття “критичного” розміру кластера, для якого енергія зв’язку зарядженої частинки близька до нуля. Мас-спектрометричні вимірювання Хаберланда дали можливість знайти кластери Хе, які містять біля десятка атомів, заряджених одним електронном. Вони мають значну тривалість життя і названі “критичними” кластерами. Таку назву пов’язують з надзвичайно низькою енергією зв’язку в них електрона.

Якщо розміри кластера мають атомарний масштаб, то енергію зв’язку визначають числовими методами. Якщо кластери великі, то енергія зв’язку визначається енергією основного стану в протяжній конденсованій речовині з урахуванням перших розмірних поправок, зумовлених кривизною поверхні.

У разі локалізації електрона або позитрона вільна енергія  $\Delta F$  системи, що складається з рідини (чи пари) та електрона/позитрона, зменшується на величину, яка дорівнює енергії зв’язку частинки  $E_b$  у флуктуації, і зростає на величину  $\Delta F_N$ , яка дорівнює роботі, затраченій на створення даної флуктуації (кластера чи бульбашки):

$$\Delta F = -E_b + \Delta F_N. \quad (5.40)$$

Загалом визначення мінімуму вільної енергії є непростю задачею. Це пов’язано з тим, що енергію зв’язку (binding energy) частинки у флуктуації  $E_b$  слід визначати за рівнянням Шредінгера з потенціалом, який залежить від розподілу густини атомів. Водночас цю залежність визначають з умови мінімуму  $\Delta F$ , що, у свою чергу, визначається енергією  $E_b$ . Проте самоузгоджене розв’язання також ускладнюється, оскільки аналітичного розв’язання рівняння Шредінгера для довільного потенціалу немає. Тому зазвичай використовують прості моделі або наближені методи.

Для діелектричних кластерів радіусом  $R$  енергія зв’язку частинки  $E_b$ , за визначенням, дорівнює роботі з перенесення точкового заряду з центра кластера на нескінченність. Зазвичай обговорюють такий вираз:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} R^2}, \quad (5.41)$$

де  $E_b^0$  – “класична” енергія зв’язку з урахуванням поправки Борна:

$$E_b^0 = -V_0 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e^2}{2R}, \quad (5.42)$$

$V_0 < 0$  – енергія основного стану електрона в діелектрику (Ar, Kr, Xe) з проникністю  $\varepsilon$ ,  $R = N^{1/3} \bar{r}$  – радіус діелектричної кульки, що складається з  $N$  атомів,  $\bar{r}$  – середня відстань між атомами однорідної концентрації  $\bar{\rho} = (4\pi \bar{r}^3/3)^{-1}$ . Останнім доданком у (5.41) є кінетична енергія частинки. Однак уведення ефективної маси

є некоректною процедурою, оскільки в цьому разі останній член у правій частині (5.41) має виглядати як  $\hbar^2 k^2 / (2m_{\text{eff}})$ , а поточне хвильове число  $k$  квазівільної частинки визначається не розміром системи, а тепловим збудженням. Більше того, густина атомів у зарядженому кластері залежить від його розміру, а енергетичний спектр локалізованої частинки надто чутливий до густини атомів. З позицій теорії розсіювання легкої частинки в середовищі ця асимптотика видозмінюється.

Результат теорії [19, 20]:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} (1 - \xi C_1) + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (5.43)$$

де  $\xi = L/R$ ,  $L$  – довжина розсіювання частинки у середовищі,  $C_1 = 2,71$ .

Вирази (5.41) і (5.43) впливають з теорії Дж. Бардіна для великих систем. Незважаючи на це, обидва дають різну розмірну залежність енергії зв'язку. Застосування (5.43) обмежено випадком великого кластера, коли і довжина вільного пробігу частинки в рідині (а це десятки ангстрем), і довжина хвилі електрона близькі до радіуса кластера. Зауважимо, що у виразі (5.41) коректне використання ефективної маси можливе лише тоді, коли довжина вільного пробігу значно менша за радіус кластера.

На рис. 5.13 наведено розмірні залежності енергій зв'язку, розраховані за (5.41) і (5.43) для кластерів Ag, заряджених позитроном, і кластерів Xe і Kr, заряджених електроном. Принципова різниця між станом електрона і позитрона в даному середовищі полягає у значенні ефективної маси і знаку довжини розсіювання. Вираз (5.43) передбачає менші значення критичних розмірів електронних кластерів  $\text{Xe}_N^-$ , тому і має безсумнівну перевагу перед виразом (5.41).

Наведені результати стосуються твердого кластера. Насправді кластер деформується. Мають місце два конкуруючих механізми: стискання (і часткове розтягання) кластера під дією сил поверхневого натягу (і реакції середовища), а також розтягання, індуковане надлишковою локалізованою квантовою частинкою, що перебуває у зв'язаному стані. Можемо знехтувати тиском  $P_q$  локалізованого заряду ( $q = \pm e$ ) у двох випадках: для великого і “глибокого” кластера ( $P_q$  має порядок  $R^{-4}$ , що набагато менше від тиску Лапласа) і для критичного кластера ( $E_b \rightarrow 0$  і  $P_q \rightarrow 0$ ). Це дає змогу в аналітичній формі врахувати вплив самостискання кластера на енергію зв'язаної квантової частинки. У цих двох випадках можна знехтувати залежністю  $\Delta F$  від  $E_b$  у виразі (5.40) і визначити мінімум  $\Delta F$  при заданому  $R$  незалежно від наявності зарядженої частинки.

Слід зазначити, що, наприклад, стискання кластера сприяє

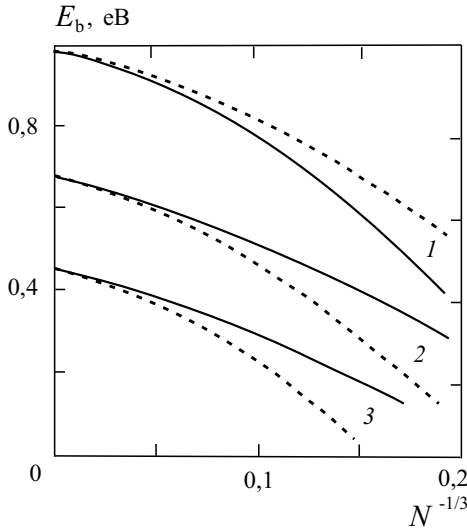


Рис. 5.13. Розмірна залежність енергії зв'язку  $E_b(N)$ , обчисленої за виразами (5.41) і (5.43) (відповідно штрихова і суцільна лінії) для: 1 –  $\text{Ar}_N^+$ , 2 –  $\text{Xe}_N^-$ , 3 –  $\text{Kr}_N^-$  [19, 20]

підвищенню/зниженню дна зони “провідності”  $V_0$  електрона/позитрона і до зростання його кінетичної енергії внаслідок зменшення радіуса. Положення дна зони значно залежить від густини атомів (див. рис. 5.11).

Обговоримо вплив локалізованої квантової частинки на густину атомів кластера. Внутрішній (intrinsic) тиск у кластері можна записати у вигляді суми

$$P_{\text{intr}} = \frac{2\tau(R)}{R} + P_q[\Psi(r), \rho(r)]. \quad (5.44)$$

Стабільність кластера в моделі суцільного середовища задають умовою  $P_{\text{intr}} > 0$ . Тиск  $P_q$ , зумовлений надлишковою квантовою частинкою, визначається похідною енергії частинки за об'ємом кластера  $dE/dV_{\text{cl}}$ , де  $E = -E_b$  визначають рівнянням (5.43),  $V_{\text{cl}} = 4\pi R^3/3$ . Для великих кластерів  $\int_0^R dr 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 \rightarrow 1$ , і компоненту внутрішнього тиску  $P_q$  можна записати так:

$$P_q \rightarrow \left\{ -\frac{e^2}{8\pi R^4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{\hbar^2 \pi}{4mR^5} (1 - \xi C_1) \right\}. \quad (5.45)$$

Перший доданок у рівнянні (5.45) відповідає нормальній електрострикції, а другий – квантовому тиску локалізованої частинки.

Отже, маємо аналог рівняння Томпсона. Тиск  $P_q$  зумовлює додаткове адитивне змінення атомної густини на  $\Delta\rho_q = \rho_0 P_q / B_0^+$ ,  $B_0^+$  – об’ємний модуль стискання. Зі зменшенням розміру кластера частинка “виштовхується” із кластера і локалізується в поверхневому стані. У цьому разі другий член у (5.45) змінює знак, оскільки частинка здійснює тиск зовні кластера, намагаючись його стиснути. Однак для невеликих кластерів, близьких до критичних, фізична картина спрощується, оскільки ймовірність перебування електрона або позитрона поблизу кластера наближається до нуля, а тиск  $P_q$  взагалі зникає.

**Критичні розміри заряджених кластерів.** Розглянемо основний стан квантової частинки, локалізованої в малому кластері. У цьому випадку формула (5.43) незастосовна, і енергію зв’язку слід шукати за рівнянням Шредингера, переписаним для радіальної хвильової функції (див. вираз (1.52)):

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} - \frac{2m}{\hbar^2}[E_b + V(r)]\chi(r) = 0, \quad (5.46)$$

де потенціал  $V(r) \equiv V(R, r)$ ,  $\chi(r) = r\Psi(r)$  і  $\Psi(r)$  – хвильова функція. Хвильова функція основного стану є симетричною щодо центра кластера ( $r = 0$ ) і задовольняє граничним умовам  $\chi(0) = 0$  і  $\chi(\infty) = 0$ .

Зі зменшенням радіуса приповерхнева область кластера займає усе більшу частину його об’єму, тому частинка основний час перебуває за його формальною межею. Її зв’язує з кластером поляризаційний хвіст потенціалу. Він зумовлений електростатичною компонентою  $V(r)$ , яка може бути точно обчислена як енергія взаємодії зарядженої частинки  $\pm e$  з діелектричною кулькою радіусом  $R$ . Енергія зв’язку  $E_b$  визначається конкуренцією кінетичної енергії частинки і поляризаційною енергією кластера, і для критичного кластера близька до нуля. Отже, змінюючи кількість атомів у кластері й домагаючись рішення  $E_b = 0$  у рівнянні (5.46), знаходимо  $V(R^*, r)$ , а потім, відповідно, і  $N^* = (R^*/\bar{r})^3$ .

Розміри критичних кластерів  $N^*$  і реальну енергію зв’язку квантової частинки можна розрахувати за допомогою чисельного розв’язку хвильового рівняння (5.46) з відповідними граничними умовами. На порівняно великих відстанях від поверхні кластера  $r/R \rightarrow \infty$  потенціал є чисто поляризаційним. Для зручності розв’язання рівняння (5.46) приймаємо  $V_p(r) = 0$ , для  $r > R + a$ , тобто гранична умова тепер з  $r = \infty$  переміщується в  $r = R + a$ . Для  $a$  приймалася величина  $7R$ , для якої  $|V(R + a)| \approx 1$  меВ. Оскільки в області  $r > R + a$  хвильова функція має чисто експоненціальний характер, додатковою граничною умовою буде умова



неперервності логарифмічної похідної

$$\frac{d}{dr} \ln \chi(r) = -\sqrt{\frac{2mE_b}{\hbar^2}}.$$

Тепер легко обчислити енергію першого зв'язаного стану і хвильову функцію. Перебираючи значення  $N$ , від якого залежить  $V(r)$ , досягаємо найменшого значення  $E_b > 0$ . Йому відповідає критичне число  $N^*$ . Результати обчислень наведено на рис. 5.14.

Чисельний розв'язок рівняння (5.46) підтверджує оцінку впливу спонтанної деформації для електронних кластерів. У цьому разі значення  $N^*$  відрізняються на 25 ... 30 %. Отже, для обраних значень  $\rho_0$  і температури  $T$  стабільними є кластери  $\text{Xe}_{N>5}^-$ ,  $\text{Kr}_{N>9}^-$ ,  $\text{Ar}_{N>24}^-$ ,  $\text{Ar}_{N>5}^+$ ,  $\text{Ne}_{N>20}^+$ ,  $\text{He}_{N>20}^+$ . Зауважимо, що ці значення недооцінено, тому що вони не враховують можливості теплового збудження частинки.

Подібні результати такого дослідження можна використовувати у позитронній діагностиці ультрадисперсних середовищ і, можливо, в нанотехнологіях.

## Задачі

1. Кластер містить  $N$  атомів металу. Енергія іонізації масивно-

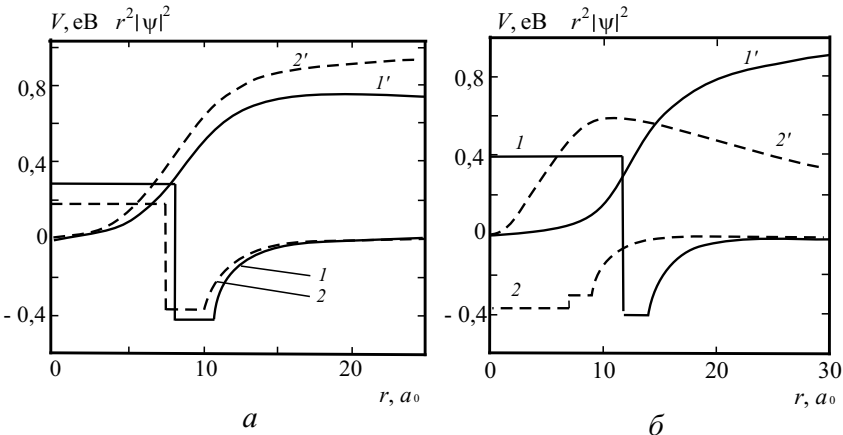


Рис. 5.14. Розраховані псевдопотенціал  $V(r)$  (криві 1, 2) і радіальний розподіл концентрації локалізованої частинки  $|\chi(r)|^2 = r^2|\Psi(r)|^2$  (довільні одиниці, криві 1', 2') для: а – критичного пружного кластера  $\text{Xe}_5^-$  (1, 1'), критичного твердого  $\text{Xe}_4^-$  (2, 2'); б – критичного пружного  $\text{Ar}_{24}^-$  (1, 1'), критичного пружного  $\text{Ar}_5^+$  (2, 2') [19, 20]

го металевого зразка  $W_0$ . Визначити максимальне зарядне число  $Z_{\max}$  такого кластера, якщо частота лазерного випромінення, що поглинається кластером,  $\nu$ . (Примітка: у п. 5.1 величину  $Z_{\max}$  позначено як  $\Delta N_e^*$ ).

*Розв'язок.* Енергію, необхідну для багатозарядної іонізації,

$$M_n^{+Z} \Rightarrow M_n^{+(Z+1)} + e^-$$

можна розділити на два доданки: енергію  $W_0$ , необхідну для іонізації масивного зразка, та електростатичну енергію

$$\frac{Z^2 e^2}{2R},$$

де  $R$  – радіус кластера. Відповідно, потенціал однократної іонізації нейтральної металеві сфери

$$I_1 = W_0 + \frac{e^2}{2R}, \quad R = r_s N^{1/3},$$

де  $r_s$  – радіус комірки Вігнера–Зейтца.

Для потенціалу іонізації  $I_Z$  металеві сфери, що має заряд  $e(Z-1)$ , отримуємо

$$I_Z = W_0 + \frac{Z^2 e^2}{2R} - \frac{e^2(Z-1)^2}{2R} = W_0 + \frac{(2Z-1)e^2}{2R}.$$

Вважаючи  $\hbar\omega = I_{Z_{\max}}$ , маємо

$$\hbar\omega = W_0 + \frac{(2Z_{\max}-1)e^2}{2R};$$

Звідси визначимо  $Z_{\max}(\hbar\omega)$ .

На рис. 5.15 наведене порівняння цього результату з експериментом.

**2.** Провідний еліпсоїдальний кластер із зарядом  $q$  та напіввісями  $a, b, c$  розміщено в однорідному діелектрику з проникністю  $\varepsilon$ . Визначити потенціал  $\varphi$ , ємність кластера  $C$  і поверхневу густину його заряду  $\sigma$ . Вважайте, що  $a > b > c$ .

*Розв'язок.* Використаємо еліпсоїдні координати  $\xi, \eta, \zeta$ , пов'язані з декартовими координатами  $x, y, z$  такими співвідношеннями:

$$\frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} = 1, \quad \xi \geq -c^2;$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \eta} + \frac{y^2}{b^2 + \eta} + \frac{z^2}{c^2 + \eta} = 1, \quad -c^2 \leq \eta \leq -b^2;$$

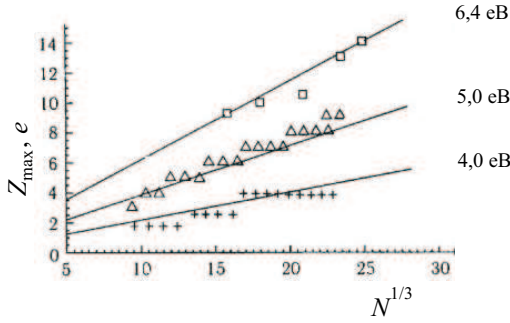


Рис. 5.15. Експериментальні значення максимального заряду  $eZ_{\max}$  для кластерів Na [31] як функції розміру кластера для низки значень енергії квантів світла. Прямі лінії відповідають розрахунку  $Z_{\max}$

$$\frac{x^2}{a^2 + \zeta} + \frac{y^2}{b^2 + \zeta} + \frac{z^2}{c^2 + \zeta} = 1, \quad -b^2 \leq \zeta \leq -a^2.$$

Виразимо декартові координати  $x$ ,  $y$ ,  $z$  через еліпсоїдні  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ :

$$x = \pm \sqrt{\frac{(\xi + a^2)(\eta + a^2)(\zeta + a^2)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)}}; \quad y = \pm \sqrt{\frac{(\xi + b^2)(\eta + b^2)(\zeta + b^2)}{(c^2 - b^2)(a^2 - b^2)}};$$

$$z = \pm \sqrt{\frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)(\zeta + c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)}}.$$

Коефіцієнти Ламе:

$$h_1 = \frac{\sqrt{(\xi - \eta)(\xi - \zeta)}}{2R_\xi}; \quad h_2 = \frac{\sqrt{(\eta - \xi)(\eta - \zeta)}}{2R_\eta};$$

$$h_3 = \frac{\sqrt{(\zeta - \xi)(\zeta - \eta)}}{2R_\zeta}.$$

Оператор Лапласа в еліпсоїдній системі координат

$$\Delta = \frac{4}{(\xi - \eta)(\xi - \zeta)(\eta - \zeta)} \left[ (\eta - \zeta) R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left( R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + (\zeta - \xi) R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left( R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta) R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) \right],$$

де

$$R_u = \sqrt{(u + a^2)(u + b^2)(u + c^2)}, \quad u = \xi, \eta, \zeta.$$

Потенціал шукаємо у вигляді  $\varphi = \varphi(\xi)$ , тому

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left( R_\xi \frac{d\varphi}{d\xi} \right) = 0.$$

Граничні умови:  $\varphi = \text{const}$  при  $\xi = 0$  (на поверхні еліпсоїда),  $\varphi \rightarrow 0$  при  $\xi \rightarrow \infty$ . Щоб визначити сталу інтегрування, використаємо той факт, що  $\xi \rightarrow r^2$  при  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \rightarrow \infty$ . Тоді

$$\varphi(\xi) = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}}, \quad C = \frac{8\pi\varepsilon_0\varepsilon}{\int_0^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}}}.$$

Звідси

$$\sigma = -\varepsilon_0\varepsilon \left. \frac{\partial\varphi}{\partial n} \right|_{\xi=0} = -\varepsilon_0\varepsilon \left( \frac{1}{h_1} \frac{\partial\varphi}{\partial\xi} \right)_{\xi=0} = \frac{\varepsilon_0 q}{abc \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Густина зарядів на кінцях вісей прямо пропорційна їхнім довжинам:  $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = a : b : c$ .

Відповідь:

$$\varphi(\xi) = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}}; \quad C = \frac{8\pi\varepsilon_0\varepsilon}{\int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}}}; \quad \sigma = \frac{\varepsilon_0 q}{abc \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}. \quad (5.47)$$

**3.** Виходячи з виразів для потенціалу та ємності еліпсоїдального кластеру, визначити потенціали та ємності кластерів, які мають форму витягнутого ( $a > b = c$ ) та сплюсненого ( $a = b > c$ ) еліпсоїдів обертання. Необхідно розглянути граничні випадки тонкого довгого стрижня та тонкого диску.

*Розв'язок.* Вирази для потенціалу та ємності кластера-еліпсоїда мають вигляд (5.47),  $R_{\xi} = \sqrt{(\xi + a^2)(\xi + b^2)(\xi + c^2)}$ . Коли кластер має форму сплюсненого ( $a = b > c$ ) еліпсоїду обертання  $R_{\xi} = (\xi + a^2) \sqrt{(\xi + c^2)}$  і

$$\int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}} = \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2) \sqrt{(\xi + c^2)}} = \frac{2}{\sqrt{a^2 - c^2}} \arctan \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi + c^2}};$$

$$\int_0^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}} = \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a^2) \sqrt{(\xi + c^2)}} = \frac{2}{\sqrt{a^2 - c^2}} \arccos \frac{c}{a};$$

$$\varphi(\xi) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon \sqrt{a^2 - c^2}} \arctan \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi + c^2}}; \quad C = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon \sqrt{a^2 - c^2}}{\arccos \frac{c}{a}}.$$

Для тонкого диску  $c = 0$  і

$$\varphi(\xi) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon a} \arctan \frac{a}{\sqrt{\xi}}; \quad C = 8\pi\varepsilon_0\varepsilon.$$

Розглянемо випадок, коли кластер має форму витягнутого еліпсоїду ( $a > b = c$ ). Тоді  $R_\xi = (\xi + b^2) \sqrt{(\xi + a^2)}$  і

$$\int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_\xi} = \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + b^2) \sqrt{(\xi + a^2)}} = \frac{1}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}};$$

$$\int_0^{\infty} \frac{d\xi}{R_\xi} = \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{(\xi + b^2) \sqrt{(\xi + a^2)}} = \frac{1}{\sqrt{a^2 - b^2}} 2 \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b};$$

$$\varphi(\xi) = \frac{q}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}}; \quad C = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b}}.$$

У випадку тонкого довгого стрижня ( $a \gg b$ ):

$$\varphi(\xi) = \frac{q}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon a} \ln \frac{\sqrt{\xi + a^2} + a}{\sqrt{\xi + a^2} - a}; \quad C = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon a}{\ln \frac{2a}{b}}.$$

### Основні запитання і завдання

1. Запишіть реакції електронної йонізації, випаровування атома, і поясніть їх.
2. Дайте визначення потенціалу йонізації та поверхневого натягу. Накресліть енергетичну діаграму для електронів у кластері.
3. Наведіть експериментальну залежність потенціалу йонізації кластерів різного розміру і прокоментуйте її.
4. Прокоментуйте експерименти з дослідження кулонівського вибуху багаторазово заряджених металевих кластерів.
5. У чому проблема визначення потенціалу йонізації металевих кластерів? Дайте опис експериментів де Хіра.
6. Явище кулонівського вибуху. Версії. Нові результати для критичного заряду кластерів порівняно з формулою Релея.
7. Розмірні залежності хімічного потенціалу електронів, енергії когезії (роботи виходу атомів).
8. Виведіть вираз для критичного заряду металевого кластера у квазікласичному наближенні.
9. Яка відмінність результатів двох моделей нестійкості кластерів?

10. Які принципові припущення приймають при розв'язанні рівняння Шредингера для електронів провідності у плівці та в острівцях різної форми?
11. Як Ви розумієте енергію Фермі виродженого електронного газу і причини її розмірної залежності?
12. Дайте визначення енергії зв'язку електронів і позитронів у діелектричних кластерах. У чому полягає суть експерименту Хабберланда? Дайте визначення критичних розмірів заряджених кластерів.
13. Дайте визначення електрострикції. Назвіть причину аномальної електрострикції, яка викликає стискання заряджених металевих частинок.
14. Викладіть суть делікатних явищ деформації: експериментальне спостереження Бела (квантування закону Гука), електронно-топологічний перехід Ліфшиця.
15. Наведіть приклади самоорганізації в низькорозмірних системах. Зробіть якісний огляд експериментів з провідності кластерної плазми насиченої пари металу.
16. У чому полягає суть теорії і розрахунку йонізаційної рівноваги в кластерній плазмі насиченої пари металу?
17. Сформулюйте наближення для розрахунку провідності кластерної суміші – аналога композиту.

## Розділ 6.

# Одноелектронний транзистор

### 6.1. Фундаментальні положення

Цікавим об'єктом фізики низькорозмірних систем є металеві гранули (кластери), зв'язані слабкими тунельними взаємодіями<sup>1</sup>. Тунельним струмом між двома масивними електродами-берегами можна керувати, якщо між ними помістити гранулу-кластер (рис. 6.1). У цьому разі ймовірність тунелювання електронів між берегами значно більша, ніж без кластера [5, 17], оскільки тунелювання йде не безпосередньо між електродами, а через кластер. Струм у цьому разі зумовлений перескоками окремих електронів. Унаслідок переходу електрона на гранулу, за той період часу, поки він перебуває на ній, своїм полем він замикає перехід для наступних електронів (“кулонівська блокада”). Протікання струму блокується, і на вольт-амперній характеристиці контакту *дискретність заряду* яскраво проявляється у вигляді сходинок (“кулонівські сходинок”) [5]. Принцип утворення сходинок схематично наведено на енергетичних схемах рис. 6.1 (б – тунелюванням електрона на острівець блокується переміщення інших електронів (перехід замкнений), в – з підвищенням зовнішньої напруги (між емітером і колектором) блокада знімається).

**Енергетика зарядки окремого кластера.** Видалимо обидва електроди 1 і 2 на схемі рис. 6.1. Тепер розглянемо ізольовану гранулу-острівець (електрод 3), на якій є  $N$  “зайвих” електронів, переміщених з нескінченності<sup>2</sup>. Хімічний потенціал електронів ней-

---

<sup>1</sup>Основні відомості про тунельні явища у твердих тілах можна знайти в книзі [45] (див. також [17])

<sup>2</sup>Прийнято, що енергія електронів у нескінченності дорівнює нулю.

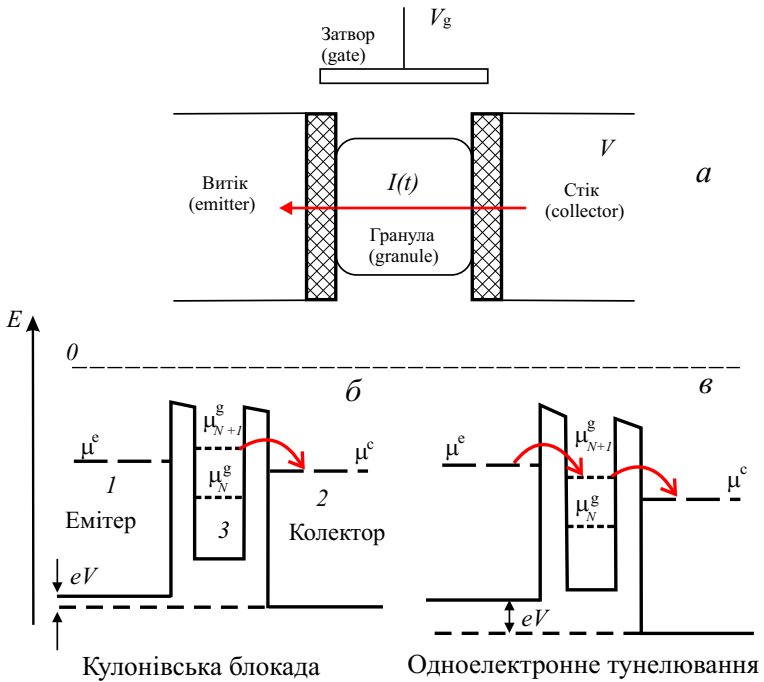


Рис. 6.1. Гранула (кластер), зв'язана двома тунельними переходами з масивними електродами [5] а. Енергетичні діаграми б, в

травної гранули  $\mu_3 < 0$ , а відповідна робота виходу електронів  $W_3 = -\mu_3$ . Вільна енергія зарядженого кластера

$$F_N = F_0 + \mu_3 N + \frac{(-eN)^2}{2C},$$

де  $F_0$  – вільна енергія нейтрального кластера,  $C$  – електрична ємність гранули, а сума другого і третього доданків – робота з перенесення  $N$  електронів з нескінченності на кластер. При цьому заряд потрібно внести в кластер (другий доданок), а потім перерозподілити його по поверхні (третьій доданок). У разі додавання чи видалення одного електрона ця енергія зміниться на

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_{N\pm 1} - F_N = \\ &= \mu_3(N\pm 1) + \frac{e^2(N\pm 1)^2}{2C} - \mu_3 N - \frac{e^2 N^2}{2C} = \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Якщо електрони переносяться не з нескінченності, а з електрода



1, ємність якого дорівнює нескінченності<sup>3</sup>, то вираз (6.1) зміниться:

$$\Delta F = F_{N\pm 1} - F_N = \mp \mu_1 \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \quad (6.2)$$

Проте кількість електронів  $N$  у цій формулі не може бути довільною. Це визначається конкуренцією суми перших двох доданків з останнім доданком у (6.2) (вони різного знака). При певному  $N = N^*$  зміна енергії  $\Delta F$  стає негативною, тобто  $N^* + 1$ -ий електрон не може “прилигнути” до гранули, оскільки його ємність “переповнена”. Цікаво зазначити, що критичний заряд навіть для гранул, що містять понад тисячу атомів, не перевищує декількох одиниць електронного заряду (п. 5.1). Цей ефект для триелектронної структури (рис. 6.1) блокує протікання струму<sup>4</sup>. Підвищуючи різницю потенціалів  $V$  між крайніми електродами, можна зняти блокаду з гранули після протікання першого електрона, потім другого і т. д., тому вольт-амперна характеристика такої структури є чергою сходинок. Для ясності розглянемо найпростіший випадок – вузький тунельний перехід.

Припустимо, є тунельний контакт між двома масивними металевими електродами (виготовленими з одного металу,  $\mu_1 = \mu_2$ ), відділеними один від одного тонким ізолятором (це може бути власний оксид металу). Отже, маємо конденсатор. Тунельний перехід можна охарактеризувати тунельним опором  $R_t$  і ємністю  $C$ . Оскільки існує можливість тунелювання, електрони почнуть переходити через контакт справа наліво. Розглянемо результат переходу першого електрона. Зміна вільної енергії конденсатора дорівнює зміні його електростатичної енергії:

$$\Delta F = \frac{(Q - e)^2}{2C} - \frac{Q^2}{2C} = E_C \left( 1 - \frac{Q}{e/2} \right), \quad (6.3)$$

де  $E_C \equiv e^2/(2C)$  – характеристична одноелектронна зарядна енергія (фактично це енергія зарядженого одним електроном тіла з ємністю  $C$ ). При нульовій температурі системи тунелювання електронів може відбутися тільки тоді, коли виконується умова  $\Delta F < 0$ , тобто вся система перейде в стан з низькою енергією, інакше тунелювання енергетично не вигідне. Цю умову можна записати як  $Q > e/2$ , використовуючи рівняння (6.3).

Спостереження одноелектронних зарядних ефектів можливе при таких температурах, які задовольняють нерівність  $\frac{e^2}{2C} \gg k_B T$ , інакше всі ці ефекти будуть непомітні на тлі теплових флуктуацій. Наприклад, для тунельного контакту, утвореного оксидною

<sup>3</sup>Хімічний потенціал електронів  $\mu_1 < 0$  на електроді-джерелі 1 підтримують постійним, а відлік енергії варто змінити з 0 на  $\mu_1$ .

<sup>4</sup>Кулонівські сходинок спостерігалися експериментально на залежності потенціалу йонізації відокремлених кластерів  $Al_{2000}$  і  $Al_{32000}$  від ступеня йонізації.

плівкою, площа якої  $S \approx 0,1 \times 0,1 \text{ мкм}^2$ , товщина  $d \approx 0,1 \text{ нм}$ , діелектрична стала  $\epsilon \approx 10$ , використовуючи вираз для ємності  $C = \epsilon\epsilon_0/d \approx 10^{-15} \text{ Ф}$ , отримуємо оцінку одноелектронної зарядної енергії  $E_C \approx 10^{-4} \text{ еВ}$ , що відповідає температурі  $\simeq 1 \text{ К}$ . Також є інша вимога для спостереження кулонівської блокади: опір тунельного переходу має перевищувати квант опору  $R_Q$ , щоб уникнути впливу квантових флуктуацій заряду.

Якщо розмір кластера стає порівняним з довжиною хвиль де-Бройля електронів, локалізованих усередині кластера, то квантування їхньої енергії (дискретність рівнів) стає істотним ефектом. У цьому разі характеристичною енергією зарядних ефектів буде  $\Delta F$  (див. (6.2)), де  $\mu_3$  потрібно замінити на енергію верхнього зайнятого стану в кластері або нижнього вільного стану. Останнє зауваження стосується того, вибуває електрон з кластера, чи прибуває на кластер.

“Класична” теорія використовує кілька основних припущень:

- Квантуванням енергетичного спектра електронів у кластері нехтують (спектр вважають неперервним). Строго кажучи, це припущення є точним, тільки якщо  $|\mu_3 - \mu_1| \ll k_B T$ , але часто адекватний опис спостережень виходить і при  $|\mu_3 - \mu_1| \ll E_C$ .

- Час  $\tau_t$  електронного тунелювання крізь бар’єр малий ( $\tau_t \sim 10^{-15} \text{ с.}$ ) порівняно з іншим характерним часом (включаючи інтервали між сусідніми тунельними подіями).

- Когерентні квантові процеси, що складаються з кількох одночасних тунельних подій, не враховують. Це припущення є точним, якщо опір  $R$  усіх тунельних бар’єрів системи набагато вищий, ніж квантова одиниця опору  $R_Q$

$$R \gg R_Q. \quad (6.4)$$

Останнє співвідношення є принципово важливим для одноелектроніки в цілому. Якщо довжина металевого провідника настільки мала, що електрони “пролітають” по ньому, не розсіюючись (балістичний режим), а його поперечні розміри порівнянні з де-Бройлівською довжиною хвилі електронів, то опір такого провідника квантується і стає кратним  $R_Q = 12,9 \text{ кОм}$ . Зниження опору на  $R_Q$  відбувається завжди, коли дно однієї із підзон розмірного квантування у провіднику опускається (наприклад, унаслідок змінення напруги на контролювальному електроді) нижче від рівня Фермі в контактах. *Квант опору  $R_Q$*  можна визначити, скориставшись принципом невизначеності Гейзенберга  $\Delta E \Delta t = \hbar$ , де  $\Delta E = \tilde{E}_C = e^2/C$ , а  $\Delta t = C R_Q$  – тривалість зарядження конденсатора. Слід врахувати “двійку” у законі дисперсії, що з’являється через виродження підзон по проекції спіну електрона. Отже,  $R_Q = \pi \hbar / e^2$ . У ферромагнітних провідниках це виродження знімається, оскільки електрони зі спінами “нагору” і “вниз” займають

різні енергетичні підзони, і тому квант опору в цьому разі  $R_Q = 2\pi\hbar/e^2$ .

Тунелювання окремого електрона крізь бар'єр є завжди випадковою подією, що відбувається з певною швидкістю  $\Gamma$  (тобто ймовірністю в одиницю часу) і залежить тільки від зменшення  $\Delta F$  вільної (електростатичної) енергії системи як результату цієї тунельної події. У багатьох ситуаціях кілька тунельних подій можуть відбуватися одночасно. Для систем з кількома острівцями, тобто з обмеженим набором можливих зарядних станів, опис узагальнюється системою “керувальних” рівнянь (master equations)

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j (\Gamma_{j \rightarrow i} P_j - \Gamma_{i \rightarrow j} P_i), \quad (6.5)$$

що описують еволюцію в часі ймовірності  $P_i$  зарядного стану. Після розв'язання системи рівнянь ймовірності  $P_i$  можна використати для обчислення середніх величин і флуктуацій (відхилень від середніх величин).

Для приладів, у яких всі електроди зроблено з одного металу з типовими розмірами  $\sim 100$  нм для одноелектроніки, різниця енергій  $\Delta F$  велика за рахунок  $E_C$  і дорівнює приблизно 1 меВ або 10 К (в температурних одиницях). У цьому разі, незважаючи на те, що термічні флуктуації блокуються одноелектронними ефектами, одноелектроніка може функціонувати тільки при наднизьких (гелієвих) температурах ( $T \leq 1$  К).

З другого боку, якщо розмір кластера знизити до 10 нм, то  $\Delta F$  дорівнюватиме приблизно 100 меВ, а одноелектронні ефекти будуть спостерігатися при кімнатних температурах. Однак для роботи цифрових одноелектронних приладів розмірами меншими ніж 1 нм, потрібні значення  $\Delta F$  навіть більші, ніж декілька еВ. У цьому інтервалі розмірів енергія квантування стає порівняною з енергією зарядження  $E_C$  (або навіть більшою за неї) для більшості матеріалів<sup>5</sup>. Тому маленькі острівці-кластери часто називають квантовими точками. Щоб їх використовувати, треба залучати не тільки надзвичайно складну нанотехнологію (особливо при високому ступені інтеграції приладів у мікросхемі), а й рішення деяких фундаментальних проблем фізики, включаючи високу чутливість транспортних властивостей до незначних варіацій розмірів і форми квантових точок (рис. 6.2). Ось чому є важливим розвиток одноелектронних приладів, здатних до операцій з найбільшими можливими швидкостями (або найменшими величинами  $\Delta F/k_B T$ ).

<sup>5</sup> Навіть якщо усі три електроди на рис. 6.1 зроблено з одного металу, внаслідок квантування спектра в острівцевому електроді  $\mu_3 \neq \mu_1 = \mu_2$  (див. також вираз (6.2))

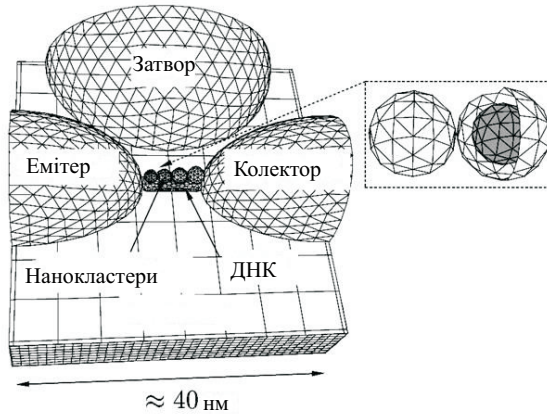


Рис. 6.2. Якісна схема тунельної структури: ланцюжок нанокластерів золота упакованих в ДНК, яка, у свою чергу, закріплена між масивними електродами. Підшарок виступає у ролі фононного резервуара

## 6.2. Експериментальні приклади

При гелієвих температурах у роботі [5] безпосередньо спостерігали корельоване тунелювання окремих електронів у системі з двох переходів, утворених одиночною металеву гранулою субмікронних розмірів. Це явище супроводжувалося блокадою тунелювання, що виникає через електростатичні ефекти (вперше отримано працюючий при кімнатній температурі молекулярний одноелектронний транзистор (ОЕТ) з металевим затвором). При цьому кожна сходинка сходів відповідає змінненню заряду гранули на  $\pm e$ , а період по напрузі  $\Delta V = \pm e/C_1$ , де  $C_1$  – ємність переходу з найменшою провідністю ( $C_1 \ll C_2$ ).

Для підвищення робочої температури одноелектронного приладу, наприклад, до  $T = 300$  К, необхідно зменшити ширину переходу до декількох нанометрів, зменшуючи тим самим ємність до  $10^{-18}$  Ф. Це реалізовано на установках з використанням сканувального тунельного мікроскопа. Його голка, мала провідна частинка (карборанова кластерна молекула або невеликий кластер атомів Ауруму і підшарок є одноелектронним ланцюгом із двох послідовних тунельних переходів.

Конструкція з двох тунельних переходів (рис. 6.3) являла собою золоту плівку (111) з нанесеним діелектриком завтовшки приблизно 1 нм, на яку укладали кластери золота діаметром приблизно 1...3 нм. Вольфрамову голку тунельного мікроскопа покривалася також плівкою золота товщиною  $\sim 10^3$  Å. Тому мо-

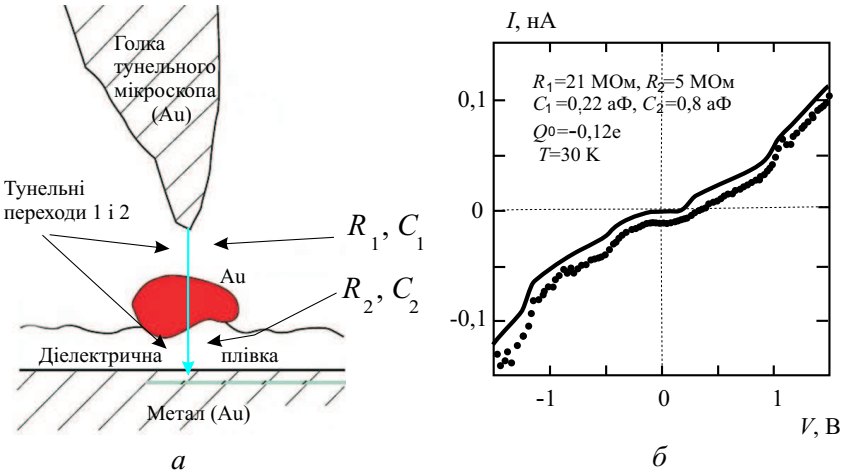


Рис. 6.3. Схема тунельної структури (а) та теоретична й експериментальна (точки) ВАХ, а також підгінні параметри теорії (б)

жна вважати, що начебто всі три електроди виготовлені з Au. Залежність  $I(V)$ , обчислена для експериментальних значень конструкції з підгінними параметрами  $C_i$ ,  $R_i$  і  $Q_0$ , непогано відтворює вимірювану залежність  $I(V)$ .

Через потребу у високому опорі контактів (близько 100 кОм) в ОЕТ, неможливо використати його у швидкодіючих логічних схемах. Це пов'язано з тим, що з урахуванням ємності підвідних провідників час перемикання виявляється занадто великим. Проте, внутрішній час перемикання одноелектронного транзистора (ОЕТ), зумовлений незначною внутрішньою ємністю контактів, може досягати 1 пс. Активно розглядали роботу логічних схем на базі одноелектронного параметрона. Базовою коміркою таких схем є система трьох кластерів. Електрон може тунелювати між ними, породжуючи поляризацію комірки. З цих комірок можна побудувати ланцюжок (з ємнісним зв'язком), який виконує логічні операції з високою швидкодією. Підкреслюється, що обчислення є майже оборотними, так що енергетичні витрати на 1 біт не перевищують термодинамічної межі  $k_B T \ln 2$ .

Іншим перспективним застосуванням ОЕТ можуть бути нейронмережі, метою яких є оброблення найскладнішої інформації, наприклад, з розпізнавання образів. Швидкодія для нейронних мереж не настільки актуальна, зате можна досягти значної щільності пакування.

ОЕТ можна назвати фундаментальним винаходом з використання зарядових ефектів (кулонівської блокади).

### 6.3. Схемотехнічний підхід

Для виготовлення структур джерело/острівець/стік (наприклад, Al/Cu/Al) використовували фото- й електронно-променеву літографію, плазмове сухе травлення і метод кутового напилення. Зовнішні електроди виготовляли у вигляді “олівців”, укладених на підкладку. Потім кінчики олівців окиснювали для створення ізолюючої плівки. Острівцевий електрод (у вигляді “перемички”) переносили й укладали поверх оксидного шару на кінцях олівців.

Схемотичне зображення такої конструкції ОЕТ наведено на рис. 6.4, а. Один провідник (острівцевий електрод) з’єднано з двома масивними електродами (джерело і стік) невеликими тунельними контактами, а електрод затвору емнісним способом “з’єднано” з острівцевим електродом. Напруга затвору на ОЕТ регулює провідність через обидва контакти завдяки змінненню електростатичного потенціалу острівцевого електрода. Його еквівалентну схему наведено на рис. 6.4, б: острівцевий електрод з’єднано за допомогою двох тунельних контактів з генератором напруги  $V$ , що і забезпечує протікання струму. Крім того, острівцевий електрод емнісно зв’язаний з електродом затвору, через який подається напруга  $V_g$ .

Позначимо: ємності двох тунельних контактів, через які тече струм, як  $C_1$  і  $C_2$ , а ємність переходу затвор – острівець – як  $C_g$ ; відповідні заряди – як  $Q_1$ ,  $Q_2$  і  $Q_g$ ; кількість електронів, що проходить через кожний тунельний перехід у напрямку стрілок – відповідно як  $N_1$  і  $N_2$ . Skorиставшись законом Кірхгофа для двох електричних контурів, знаходимо

$$Q_1/C_1 + Q_2/C_2 = V, \quad (6.6)$$

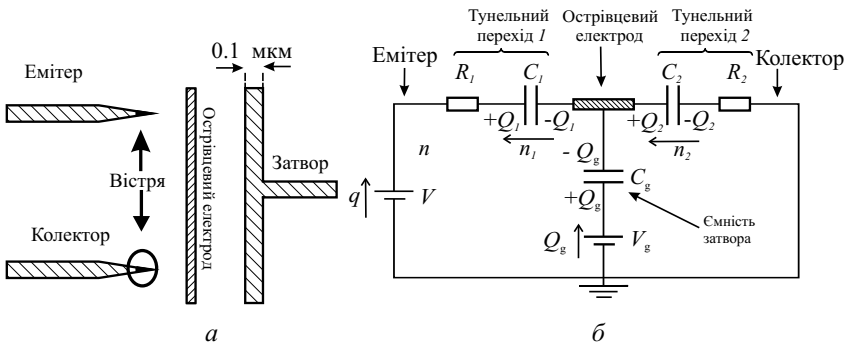


Рис. 6.4. Типова конструкція ОЕТ (а). Еквівалентна електрична схема ОЕТ (б)

$$Q_g/C_g + Q_2/C_2 = V_g. \quad (6.7)$$

Острівцевий електрод "переносить" заряд

$$-Q_1 + Q_2 - Q_g = -e(N_2 - N_1), \quad (6.8)$$

який змінюється тільки тунелюванням електронів через нього. Повна вільна енергія ОЕТ

$$F(N_1, N_2) = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_g^2}{2C_g} - qV - Q_g V_g. \quad (6.9)$$

Тут перші три доданки – зарядні енергії, наступні два – роботи, виконані генераторами напруги.  $q$  – загальний заряд, "перенесений" генератором напруги  $V$  через ланцюг:

$$q = Q_1 + eN_1. \quad (6.10)$$

Скориставшись рівняннями (6.6) – (6.9), виключимо  $Q_1$ ,  $Q_2$  і  $Q_g$ , замінюючи їх на  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $V$  і  $V_g$  у рівнянні (6.9), і отримуємо

$$F(N_1, N_2) = \frac{1}{2C_\Sigma} [C_g V_g - e(N_2 - N_1)]^2 - eN_1 \frac{C_2 + C_g}{C_\Sigma} - eN_2 \frac{C_1}{C_\Sigma} + \text{const}, \quad (6.11)$$

де ємність

$$C_\Sigma = C_g + C_1 + C_2, \quad (6.12)$$

а const – доданки, незалежні від  $N_1$  і  $N_2$ .

Можливість тунелювання залежить від того, зростає чи спадає вільна енергія ОЕТ під час тунелювання. Якщо стан системи

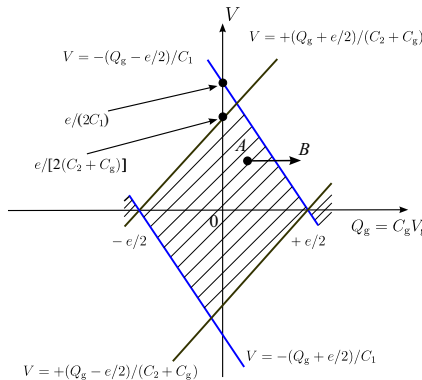


Рис. 6.5. Діаграма ОЕТ "кулонівський діамант"

з меншою вільною енергією  $\epsilon$ , то тунелювання можливе. Умова заборони (кулонівською блокадою) тунелювання в контакті 1 полягає в тому, що при цьому вільна енергія зростає. Цю умову можна записати:

$$F(N_1 \pm 1, N_2) > F(N_1, N_2) \implies \\ \implies \frac{1}{C_2 + C_g} \left( Q_g - \frac{e}{2} \right) < V < \frac{1}{C_2 + C_g} \left( Q_g + \frac{e}{2} \right), \quad (6.13)$$

де введено внутрішній заряд на гранули

$$Q_g \equiv C_g V_g + e(N_1 - N_2). \quad (6.14)$$

У такий самий спосіб записуємо умову заборони кулонівською блокадою тунелювання через контакт 2:

$$F(N_1, N_2 \pm 1) > F(N_1, N_2) \implies \\ -\frac{1}{C_1} \left( Q_g + \frac{e}{2} \right) < V < -\frac{1}{C_1} \left( Q_g - \frac{e}{2} \right). \quad (6.15)$$

Кулонівська блокада ефективна, якщо нерівності (6.13) і (6.15) виконуються. На рис. 6.5 наведено кулонівську діаграму блокади (“кулонівський діамант”). Кулонівська блокада відповідає заштрихованій частині “діаманта” (ромба). Тому при параметрах ОЕТ, що відповідають точці  $A$  на рис. 6.5, струм протікати не може. Якщо підвищити напругу затвора  $V_g$ , то значення параметрів зміщуються від точки  $A$  до точки  $B$ , кулонівська блокада тунельного переходу 2 “проривається” і один електрон тунелює від стоку до гранули – острівцевого електрода ( $N_2 \rightarrow N_2 + 1$ ). Якщо нерівність  $F(N_1, N_2 + 1) > F(N_1 + 1, N_2 + 1)$  виконується, то тунелювання через перехід 1 можливе. Отже, струм протікає при напрузі затвора, що відповідає точці  $B$ . Значення заряду на електроді затвора, необхідне для виникнення струму, може бути меншим від значення заряду електрона  $|e|$ .

Рис. 6.6, *a* є “розширенням” рис. 6.5 по горизонтальній осі. Із зміненням напруги затвора  $V_g$  провідність змінюється періодично, як це видно з рис. 6.6, *в*. Це явище називають кулонівськими осциляціями. В області нульової провідності кількість електронів  $N$  на острівцевому електроді фіксоване. Максимумам провідності (кондактанс) відповідає східчаста зміна  $N$ , як видно з рис. 6.6, *б*. Отже, східчасте збільшення кількості електронів на островці є ще одним яскравим проявом кулонівських осциляцій в одноелектронних приладах.



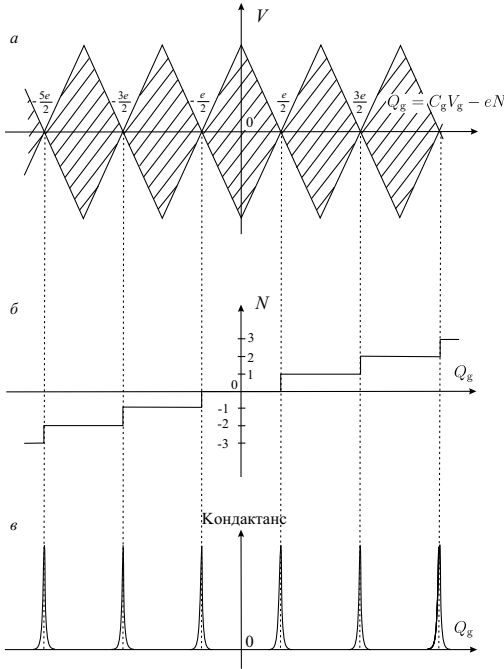


Рис. 6.6. Кулонівські осциляції: *a* – кулонівський діамант: електронне тунелювання блокується в режимі очікування, *б* – кількість надлишкових електронів на острівцевому електроді, *в* – кондуктанс (провідність) ОЕТ

## 6.4. Теорія одноелектронного резонансного тунелювання

### 6.4.1. Попередній аналіз і постановка задачі

У попередньому пункті описано конструкцію з двох тунельних переходів (рис. 6.7). За вимірною залежністю  $I(V)$ , використовуючи схемотехнічний підхід роботи [5], як параметри підгонки підібрані ємності, тунельні опори переходів і “залишковий” (дробовий) заряд  $Q_0$  гранули.

Подібні вимірювання проведено також на острівцях одноатомної висоти  $H \approx 0,25$  нм (кластери дископодібної форми), товщина діелектричної плівки складала  $\sim 1,4$  нм, її  $\epsilon \sim 2,7$ ; вістря мікроскопу виконано з Pt/Ir.

В експериментальних залежностях  $I(V)$  можна виділити такі характерні особливості:

- ширина струмової щілини приблизно пропорційна оберненим

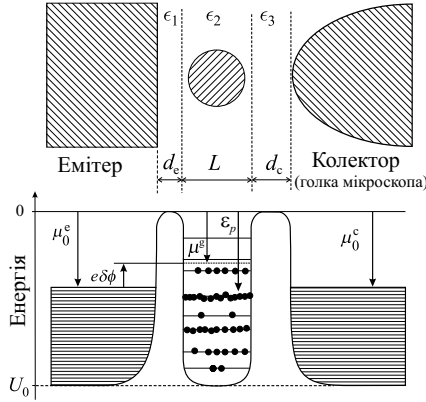


Рис. 6.7. Енергетична діаграма структури Au/Au<sub>40</sub>/Au до прикладення напруги  $V$  [46]

радіусам диска і сфери, що не дає змоги однозначно встановити її класичне або квантове походження (рис. 6.8);

- ширина щілини для диска діаметром 3,5 нм зі зміною відстані колектор–кластер (зміною фракції напруги) при фіксованій відстані емітер–кластер змінювалась немонотонно (рис. 6.9);
- для структур на дископодібних кластерах спостерігається асиметрія струмової щілини за напругою, тоді як для структур на

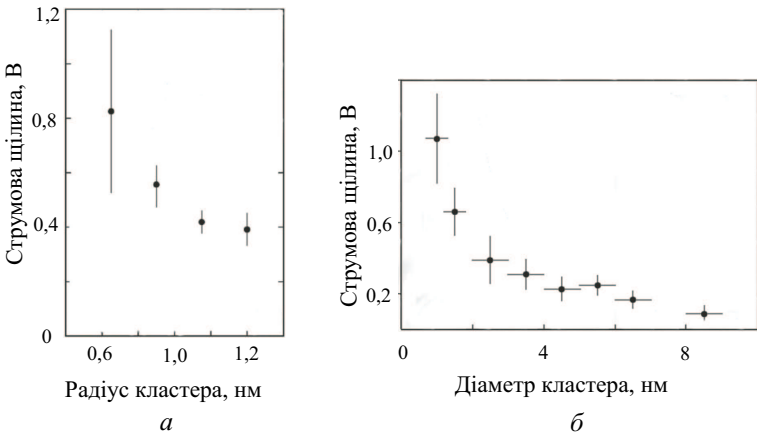


Рис. 6.8. Експериментальні залежності струмової щілини від розміру кластера Au: а – кластери сферичної форми; б – кластери дископодібної форми

сферичних кластерах вольт-амперні характеристики практично симетричні.

Загальною рисою експериментальних ВАХ молекулярних структур є той факт, що залежності  $I(V)$  являють собою плавні лінії поза щілиною струму. Навіть за низьких температур кулонівська блокада і квантові сходи значно розмиті.

У ході експерименту було виявлено, що щілина струму в структурі на диску радіусом  $\sim 2$  нм майже зникає з підвищенням температури від 5 до 300 К. Така “аномальна” температурна залежність режиму кулонівської блокади і сильного квантування не має пояснення в концепції квазірівноважного електронного газу і резонансного протікання струму через стаціонарні стани електронів у кластері. Однак для сферичних гранул радіусом  $\sim 1$  нм аналогічна особливість не простерігається, якщо порівняти щілини ВАХ при  $T = 30$  і 300 К.

Розрахуємо струмову щілину вольт-амперної характеристики триелектродної структури, центральним електродом якої є Au кластері різних розмірів і форми.

Розглянемо сферичні кластери одновалентного Au в діапазоні радіусів  $2R \simeq 1,4 \dots 2,8$  нм,  $R = N^{1/3}r_s$ , тобто  $N \simeq 100 \dots 600$  ( $r_s = 3,01 a_0$  – середня відстань між електронами,  $a_0$  – борівський радіус). Аналогічно для дисків одноатомної товщини:

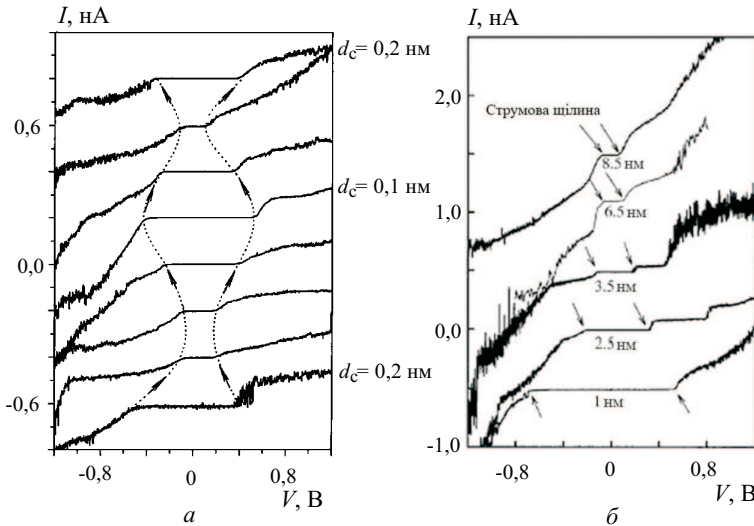


Рис. 6.9. Експериментальні вольт-амперні характеристики структур на дископодібних кластерах Au при різних значеннях відстані кластер – колектор  $d_c$  (а) і різних діаметрах кластера (б)

$2R \simeq 1 \dots 8,5$  нм,  $N \simeq 14 \dots 10^3$ . Позначимо через  $\tilde{E}_C = e^2/C$  характерну зарядну енергію, де  $C$  – електрична ємність ізольованої гранули. Для сфер і дисків відповідно маємо  $\tilde{E}_C \simeq 1,82 \dots 1,06$  і  $1,60 \dots 0,21$  еВ, температури системи  $T < 30$  К  $\simeq 0,003$  еВ. Дискретність спектра поблизу верхнього зайнятого рівня  $\Delta\varepsilon_p = \varepsilon^{\text{LU}} - \varepsilon^{\text{HO}}$  при  $T = 0$  розраховано, для наведених розмірів кластерів сферичної і циліндричної форми (рис. 6.10).

Зоні струмової щілини відповідає режим квантування рівнів у кластері:

$$\frac{1}{2} \tilde{E}_C \approx \Delta\varepsilon_p \gg k_B T. \quad (6.16)$$

Отже, на ВАХ співіснують дві структури: квантові сходинки, зумовлені дискретністю електронного спектра, і кулонівські сходинки, зумовлені кулонівською блокадою. Тобто ВАХ має являти собою суперпозицію *квантових* сходів з кроком  $\sim \Delta\varepsilon_p/e$  і *класичних* кулонівських сходів електростатичної природи з кроком  $\sim \tilde{E}_C/e$  за напругою. Проте вимірння свідчать, що для молекулярних систем дискретність енергетичних рівнів на ВАХ фактично не проявляється. Мало помітні квантові сходи і в експериментах на сферичних частинках. Проте вони спостерігаються в невеликих квантових точках. Крім того, квантові сходи проявляються також в експериментах на квантових кластерах-дисках.

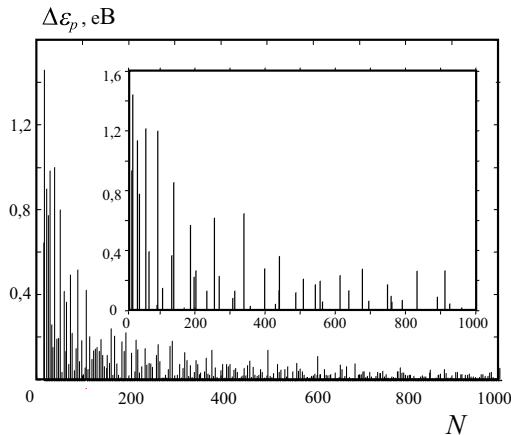


Рис. 6.10. Ілюстрація дискретності спектра (поблизу ферміївського рівня!) електронів у нейтральних кластерах  $\text{Au}_N$ : дисках одноатомної товщини і сферах (на вставці)

### 6.4.2. Структура до прикладення різниці потенціалів

Лівий і правий електроди (емітер і колектор) є резервуарами електронів з континуальними енергетичними спектрами, зайнятими відповідно до ферміївської функції розподілу

$$f(\varepsilon^{e,c} - \mu_0^{e,c}) = \{1 + \exp[(\varepsilon^{e,c} - \mu_0^{e,c})/(k_B T)]\}^{-1}, \quad (6.17)$$

де  $\mu_0 > 0$  – хімічний потенціал електронів у напівнескінченному металі,  $-\mu_0 \equiv W_{e0}$ . Відлік енергій  $U_0 < \varepsilon < 0$  здійснювали від рівню вакууму, тобто від потенціальної енергії електрона, віддаленого від всієї триелектродної структури на відстань, де поле відсутнє.  $U_0 < 0$  – положення дна зони провідності в напівнескінченному металі (4.26).

Хімічний потенціал електронів кластера (гранули)  $\mu^g$  визначимо з умови нормування (4.36). З огляду на те, що залежність  $\mu^g(T)$  є слабкою, в подальших розрахунках нею будемо нехтувати.

Між кластером і електродами виникає контактна різниця потенціалів (див. рис. 6.7)

$$\delta\phi = (\mu^g - \mu_0^{e,c})/e. \quad (6.18)$$

Рівновага досягатиметься зарядженням кластера, оскільки його ємність має скінченне значення.

Якщо  $|\mu^g| < \mu_0^{e,c}$ , то кластер заряджається позитивно зарядом  $Q_{\text{eff}}^0 = -e(N' - N_0) > 0$ , де  $N'$  визначимо за рівнянням (4.36) із заміною  $\mu^g \rightarrow -W_{e0}$  і спектром  $\varepsilon_p$ , отриманим для ізольованого кластера, зміщеним на  $-e\delta\phi$  відповідно до теореми Купменса. Отже, в термодинамічній межі отримаємо

$$Q_{\text{eff}}^0 = C \delta\phi. \quad (6.19)$$

Цей вираз відрізняється від визначення  $Q_0$  в ортодоксальній теорії [5]. Наявність заряду  $Q_{\text{eff}}^0$  пов'язана з прозорістю тунельних бар'єрів ще до прикладення зовнішньої напруги. У квазікласичному наближенні  $\mu^g(R) - \mu_0/R = \mu_{e1}$ , тоді  $Q_{\text{eff}}^0 \simeq +0,07e$  для всіх металів. У квантовому випадку при  $T = 0$  слід зробити заміну:  $\mu^g \rightarrow \varepsilon^{\text{HO}}$ .

При  $|\mu^g| > |\mu_0^{e,c}|$  (наприклад для структури Pb/Au<sub>N</sub>/Pb), кластер заряджається негативно, і потрібно зробити заміну  $\mu^g \rightarrow \varepsilon^{\text{LU}}$ . Можливість існування дробового заряду пояснюється тим, що в структурах з проникними бар'єрами хвильові функції електронів не є добре локалізованими і електрони не можна розглядати як класичні частинки, тому фракцію електрона (і його заряду) можна відшукати в іншому електроді [5]. Подібна ситуація виникає в разі зарядження кластерів, які розміщуються на поверхні об'ємних матеріалів (режим хемосорбції) [33].

Значення  $Q_{\text{eff}}^0 \approx +0,5e$  краще за всі інші значення відповідає експерименту, де вимірювали ВАХ структури, сформованої з двох крайніх електродів (сплав Pb) і гранули In радіусом  $R = 100$  нм, розділених оксидними плівками.

Цікаво оцінити  $Q_{\text{eff}}^0$  за виразом (6.19). Оскільки робота виходу сплаву невідома, то використовуємо відповідно 4,0 і 3,8 еВ для Pb і In, будемо мати заряд  $Q_{\text{eff}}^0 \approx +13,6e$ , який суттєво відрізняється від отриманого. Однак, якщо вважати значення  $Q_{\text{eff}}^0 \approx +0,5e$  правильним, то можна розв'язати обернену задачу і знайти роботу виходу сплаву свинцю, який використано в експерименті: 3,8012 еВ (замість 4 еВ для Pb).

### 6.4.3. Структура під напругою

Розглянемо центральний електрод– гранулу в зовнішньому електричному полі. Між емітером і колектором прикладено напругу  $V$ . Для слабкого електричного поля припустимо, що під його дією йонна підсистема гранули не деформується, а деформується лише електронна хмара, сформована валентними і надлишковими електронами. Повна енергія кластера в цьому разі

$$E[n_e(\mathbf{r})] = E^0[n_e(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[n_e(\mathbf{r})], \quad (6.20)$$

де  $E^0[n_e(\mathbf{r})]$  – енергетичний функціонал (наприклад, у вигляді (4.5)), де фігурує електронна концентрація, яку можна представити як

$$n_e(\mathbf{r}) = n_e^0(\mathbf{r}) + \delta n_1(\mathbf{r}) + \delta n_2(\mathbf{r}), \quad (6.21)$$

де  $n_e^0(\mathbf{r})$  – концентрація валентних електронів у нейтральному кластері за відсутності зовнішнього поля,  $\delta n_1(\mathbf{r})$  – збурення електронної концентрації, пов'язане з надлишковими  $\Delta N_e > 0$  (або недостатніми  $\Delta N_e < 0$ ) електронами у кластері,  $\delta n_2(\mathbf{r})$  – збурення концентрації електронів, пов'язане з поляризацією нейтральної гранули. Для  $\delta n_1(\mathbf{r})$  умову нормування записуємо у вигляді (4.10). Для  $\delta n_2(\mathbf{r})$  ця умова набирає вигляду

$$\int d^3r \delta n_2(\mathbf{r}) = 0. \quad (6.22)$$

Вважатимемо, що розподіли  $\delta n_e^0(\mathbf{r})$  і  $\delta n_1(\mathbf{r})$  сферично симетричні, а  $\delta n_2(\mathbf{r})$  має аксіальну симетрію. Другий доданок у виразі (6.20) визначається електростатичною взаємодією позитивних і негативних зарядів із зовнішнім полем:

$$E_{\text{ext}}[n_e(\mathbf{r})] = e \int d^3r [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})](\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}), \quad (6.23)$$

де  $E = |\mathbf{E}| \hat{\mathbf{z}}$  – напруженість зовнішнього електричного поля;  $\hat{\mathbf{z}}$  – одиничний вектор осі  $\mathbf{z}$ , напрямленої від колектора до емітера.

Розкладемо повну енергію кластера в функціональний ряд Тейлора до другого порядку мализни  $\delta n_1$  і  $\delta n_2$ :

$$E[n_e(\mathbf{r})] = E[n_e(\mathbf{r})] \Big|_{n_e=n_e^0} + \sum_j \int \frac{\delta E}{\delta n_e(\mathbf{r})} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_j d^3 r + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \iint \frac{\delta^2 E}{\delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}')} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r' + \dots \quad (6.24)$$

Тут кожний із індексів  $j$  і  $k$  набуває значення 1 і 2 відповідно до визначення (6.21). Нульовий член розкладання в (6.24)  $E[n_e^0(\mathbf{r})] = E_{N_e}$  – повна енергія кластера, який містить  $N_e$  валентних електронів до зарядження ( $\Delta N_e = 0$ ) і за умови, що зовнішнього поля немає ( $\mathbf{E} = 0$ ). З урахуванням виразів (6.20) і (6.23) похідна набирає вигляду

$$\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu^g + e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}). \quad (6.25)$$

Подальше інтегрування виконаємо у сферичних координатах, за центр координат візьмемо центр гранули.

У процесі розкладання доданок першого порядку малості

$$\int \frac{\delta E^0}{\delta n_e(\mathbf{r})} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_2 d^3 r$$

зводиться до нуля з огляду на умову нормування (6.22), оскільки  $\delta E/\delta n_e = \mu^g = \text{const}$ . Враховуючи вираз (6.25) і нехтуючи членами більш високого порядку мализни, вираз (6.24) перепишемо так

$$E[n_e(\mathbf{r})] = E_{N_e} + \int \mu^g \delta n_1 d^3 r - e \int \delta n_1 \varphi(z) d^3 r + e \int (\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \delta n_2 d^3 r + \\ + \frac{1}{4} \iint \frac{\delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_2(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + \\ + \frac{1}{4} \iint \frac{\delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r}) \delta n_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + \dots \quad (6.26)$$

Як  $\delta n_1(r)$  скористаємося функцією вигляду (4.14). Функцію  $\delta n_2(r)$ , використовуючи наближення лінійного відгуку, запишемо у вигляді:

$$\delta n_2(r, \vartheta) = Y(r) |\mathbf{E}| \cos \vartheta, \quad (6.27)$$

де  $Y(r)$  – деяка сферично симетрична функція, яка визначається з умови нормування (6.22) і глобального мінімуму функціоналу,  $\delta E[n(\mathbf{r})] \rightarrow 0$ ; кут  $\vartheta = \widehat{\mathbf{E}\mathbf{r}}$ . Класичний електронний розподіл

$Y_{cl}(r) = 3\delta_D(r - R)/4\pi$  описується діраківською функцією  $\delta_D(r - R)$  і означає абсолютне екранування зовнішнього поля у сфері. Зведена густина заряду при цьому зосереджується в нескінченно тонкому шарі.

При такому формулюванні другий доданок у (6.26) після інтегрування зводиться до  $\mu^g \Delta N_e$ .

Розглянемо наступний доданок у (6.26):

$$-e \int \delta n_1(r) \varphi(z) d^3 r,$$

де  $\varphi(z)$  – електростатичний зовнішній потенціал. Якщо проміжок емітер-колектор вакуумний, то  $\varphi(z) = V(z - (d_e + L/2))/d$ , де  $d$  – відстань між колектором і емітером. При інтегруванні в сферичних координатах член, пропорційний  $z$ , зводиться до нуля, внаслідок чого маємо  $-e \Delta N_e \eta V$ , де  $\eta V$  – фракція напруги.

Розглянемо окремо електростатичну задачу для структури, де між гранулою й емітером лежить шар діелектрика завтовшки  $d_e$  з діелектричною проникністю  $\epsilon$  (див. рис. 6.7).

**Фракція напруги.** Нехай до структури (див. рис. 6.7) прикладено напругу  $V$ :

$$V_1 + V_2 + V_3 = V, \quad (6.28)$$

де  $V_1, V_2, V_3$  – падіння напруг відповідно на відрізках  $d_e, L$  і  $d_c$ . Із умови неперервності маємо

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2, \quad \epsilon_2 E_2 = \epsilon_3 E_3. \quad (6.29)$$

Вважаючи електричне поле однорідним, рівняння (6.28) можна переписати як

$$E_1 d_e + E_2 L + E_3 d_c = V. \quad (6.30)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (6.29) і (6.30), отримуємо

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 V}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e}, \quad E_2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_3 V}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e},$$

$$E_3 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 V}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e}.$$

На прямій гілці ВАХ ( $V > 0$ ) потенціал кластера

$$\eta^+ V = V_1 + E_2 \frac{L}{2} = E_1 d_e + E_2 \frac{L}{2} = E_1 d_e + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} = E_1 \left( d_e + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} \right). \quad (6.31)$$



Аналогічно для зворотної гілки ВАХ ( $V < 0$ ):

$$\begin{aligned}\eta^- V &= V_3 + E_2 \frac{L}{2} = E_3 d_c + E_1 \frac{\epsilon_1 L}{\epsilon_2} = \\ &= E_2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} d_c + E_1 \frac{\epsilon_1 L}{\epsilon_2} = E_1 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 \epsilon_3} d_c + E_1 \frac{\epsilon_1 L}{\epsilon_2}.\end{aligned}$$

Звідки знаходимо вирази для фракцій напруги:

$$\begin{aligned}\eta^- &= \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 (\epsilon_1 d_c / \epsilon_3 + \epsilon_1 L / 2 \epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e}, \\ \eta^+ &= \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 (d_e + \epsilon_1 L / 2 \epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e} \equiv \eta,\end{aligned}\quad (6.32)$$

де  $L \equiv 2R$ ,  $H$  відповідно для сфери радіусом  $R$  і диска завтовшки  $H$ ,  $\epsilon_1 \equiv \epsilon$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 1$ . Величина  $\eta V$  є потенціалом у точці  $d_e + L/2$  за умови, що немає кластера. За формулою (6.32), використовуючи значення відстаней колектор – кластер  $d_c = 0, 15 \dots 0, 25$  нм і діапазон розмірів кластерів, отримуємо  $\eta^+ \lesssim 0, 55$  і  $0, 65$  в досліджуваних експериментальних ситуаціях відповідно з кластерами-сферами і дисками.

Четвертий інтеграл в (6.26) для функцій (4.14) і (6.27) інтегруванням за кутами зводиться до нуля. Перший доданок у п'ятому інтегралі обчислювали під час визначення потенціала йонізації (п. 4.2), а останній доданок в цьому інтегралі, як і  $e \int (\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \delta n_2 d^3 r$ , обчислено в процесі визначення поляризованості кластера. Електронна поляризованість  $\alpha$  визначає дипольний момент кластера  $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$  і його поляризаційну енергію  $-\alpha |\mathbf{E}|^2 / 2$ . Це дає

$$\alpha = -\frac{e}{|\mathbf{E}|} \int \delta n_2(r, \vartheta) r \cos \vartheta d^3 r = -e \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty r^3 Y(r) \equiv R_{\text{eff}}^3 \approx R^3 dr.$$

Остаточоно у квазікласичному наближенні вираз для енергії зарядженої гранули в зовнішньому електричному полі набирає вигляду

$$E(\Delta N_e, V) = E_{N_e} + \mu^g \Delta N_e - e \Delta N_e \eta V + (\Delta N_e)^2 \frac{\tilde{E}_C}{2} - \frac{\alpha |\mathbf{E}|^2}{2}. \quad (6.33)$$

Останнім доданком у цьому виразі далі нехтуємо, враховуючи його слабку залежність від  $\Delta N_e$ :

$$\alpha \approx (N_e + \Delta N_e)^3 r_s^3 = N_e^3 \left( 1 + \frac{3\Delta N_e}{N_e} \right) r_s^3 = R_0^3 \left( 1 + \frac{3\Delta N_e}{N_e} \right).$$

**Кулонівська нестійкість кластера в електричному полі.** Розглянемо гранично можливі надлишкові заряди кластера досліджуваної структури за наявності зовнішньої напруги. Для зручності в подальшому будемо використовувати позначення  $n = \Delta N_e$ .

Слід відзначити, що навіть нехтовне мале зовнішнє електричне поле є причиною нестабільності кластера через можливість тунелювання електронів у вакуум. Вважатимемо, що час релаксації кластера в метастабільний стан набагато менший, ніж проміжки між актами тунелювання. Зарядження може породжувати кулонівську нестабільність (кулонівський вибух). Для відокремлених кластерів за відсутності поля ця задача розглянута в п. 5.1. Узагальнюючи ці результати, для максимального електронного або йонного надлишкового заряду у квазікласичному наближенні отримуємо вираз

$$\mp \left\{ \left( -\mu_{el(\text{ion})}^g + |e\eta V| \right) \frac{R}{e} + \frac{e}{2} \right\}. \quad (6.34)$$

Для гілки ( $V > 0$ ) вольт-амперної характеристики в межах  $0 \div 2$  В мають місце такі варіанти:

- $G_1 \gg G_2$  – ситуація, коли провідність першого переходу  $G_1$  (емітер – кластер) більша за провідність другого  $G_2$  (кластер – колектор), тобто  $\eta \ll 1$ . Переходи електронів між емітером і кластером відбуваються частіше, ніж між кластером і колектором, тому на кластері накопичуються надлишкові електрони. В цьому режимі їх максимально можлива кількість

$$n_{\max} \simeq -\mu_{el}^g \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2},$$

де  $\mu_e^g = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R \equiv \mu^g$  і  $n_{\max} \simeq +(2, 5 \div 6, 5)$  для всього діапазону значень  $R$ , що розглядаються;

- ситуація  $G_1 \ll G_2$ ,  $\eta \approx 1$ . Переходи електронів між кластером і колектором відбуваються частіше, ніж між кластером і емітером, тому на кластері спостерігається нестача електронів. Кількість недостатніх електронів визначаємо через роботу виходу йонів:

$$n_{\min} = (\mu_i^g - |e\eta V|) \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} \approx -(4 \div 11).$$

Аналогічно для гілки ( $V < 0$ ) вольт-амперної характеристики в межах  $(-2 \dots 0)$ В:

- ситуація  $G_1 \gg G_2$ ,  $\eta \ll 1$ . На кластері спостерігається нестача електронів:

$$n_{\min} \simeq \mu_{ion}^g \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} = -(3, 8 \div 10, 6);$$

- ситуація  $G_1 \ll G_2$ ,  $\eta \approx 1$  відповідає надлишку електронів:

$$n_{\max} = (-\mu_{\text{el}}^g + |e\eta V|) \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2} \approx +(3 \div 8).$$

У разі обчислення струму *цїлі* числа  $n_{\max}$  і  $n_{\min}$  обмежують суму в (6.47). Врахування квантування рівнів може змінити ці числа не більше, ніж на  $\pm 1$ , відповідно до першої нерівності в (6.16).

Ефективна частота зіткнень збуджених (нетермалізованих) електронів у кластері

$$\tau_\varepsilon^{-1} = \tau^{-1} + v_F R^{-1}, \quad v_F = [\hbar / (m_e r_s)] (9\pi/4)^{1/3}, \quad (6.35)$$

де  $\tau$  – час релаксації в металі, зумовлений електрон-електронними зіткненнями ( $\tau = 6,23 \cdot 10^{-14}$  с для Au при  $T = 75$  К [37]),  $v_F$  – швидкість ферміївських електронів у металі. Оцінка дає переважне розсіяння електронів на стінках ями і  $\tau_\varepsilon \simeq R/v_F$ , внаслідок чого  $\tau_\varepsilon \Delta\varepsilon \simeq (0,52 \dots 0,17) \hbar$ , тобто рівні уширюються. Лише умова низької температури (нерівність у (6.16)), коли розподіл електронів близький до сходинок, дає можливість проявитися дискретності спектра при *резонансному* протіканні струму. Термалізація “нових високоенергетичних” електронів у кластері відбувається набагато швидше, ніж акти тунелювання, вони поповнюють кількість електронів провідності кластера, змінюючи їх розподіл і, відповідно, хімічний потенціал. Цей стан є стартовим для подальшого акту тунелювання.

#### 6.4.4. Основні енергетичні й кінетичні співвідношення

Встановимо зв'язок між енергією електрона в кластері, яка фігуруватиме в процесах перенесення, і енергією того самого електрона в одному із електродів. За початковий стан системи виберемо стан, в якому на кластері є  $n$  надлишкових електронів. Вважатимемо, що в процесі тунелювання *повна енергія всіх трьох електродів  $E$  не змінюється*. Використовуючи рівняння (6.33) для переходу  $\delta N$  електронів з емітера на гранулу ( $\delta N = 1$ ), маємо

$$\delta E = (-\delta N) \overrightarrow{\varepsilon}^e + (+\delta N) \varepsilon_p + \frac{(-e)^2}{2C} [(n + \delta N)^2 - n^2] - e\delta N \eta^+ V = 0. \quad (6.36)$$

Цей вираз записано виходячи з того, що  $\delta N$  електронів з рівня  $\overrightarrow{\varepsilon}^e$  в емітері (електрична ємність якого дорівнює нескінченності) переходять на рівень  $\varepsilon_p$  у гранулі з ємністю  $C$ , на якій уже є  $n$  електронів. Стрілками зверху позначено енергії відповідних переходів (див. рис. 6.7).

Для прямої гілки ВАХ з урахуванням контактної різниці потенціалів (6.18), керуючись правилом (6.36) і виразом (6.33), маємо

$$\overrightarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e\eta^+V, \quad (6.37)$$

де  $\varepsilon'_p \equiv \varepsilon_p - e\delta\phi$ . Вважаємо, що  $n = n(V)$  і  $n = 0$  при  $V = 0$ . При цьому ще до прикладення напруги гранула заряджена зарядом  $Q_{\text{eff}}^0$ . Тому трактуватимемо  $n$  як число, зумовлене прикладеною напругою.

Якщо ж електрон переходить з гранули в емітер, то внаслідок йонізації  $n$ -го надлишкового електрона гранули і прилипання його до емітера, маємо

$$\overleftarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e\eta^+V. \quad (6.38)$$

Аналогічно для переходів гранула – колектор і колектор – гранула:

$$\overleftarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \quad (6.39)$$

де верхні/нижні знаки зліва відповідно узгоджуються зі знаками справа. Незалежно від кількості  $n$ , виконуються співвідношення

$$\overrightarrow{\varepsilon^e} - \overleftarrow{\varepsilon^e} = \tilde{E}_C = \overleftarrow{\varepsilon^c} - \overrightarrow{\varepsilon^c},$$

які підтверджують наявність циклів іонізації і прилипання, за аналогією зі співвідношенням  $IP - EA = \tilde{E}_C$  для кластерів (4.23). Вирази (6.37) – (6.39) відображають “золоте правило” переходів.

Тунелювання окремого електрона крізь бар'єр завжди є випадковою подією, яка відбувається з певною швидкістю  $\Gamma$  – імовірністю в одиницю часу. Тунельні швидкості переходів з рівнів на емітері/колекторі в стан на гранулі визначаються *тунельними матричними елементами*

$$\Gamma(\varepsilon^{e,c}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |T_{mp}(\varepsilon^{e,c})|^2,$$

які залежать від геометрії переходів, напруги  $V$  і її фракції  $\eta$ . Їх розрахунок в загальному випадку є далеко нетривіальною задачею [45]. Вважатимемо, що  $\Gamma^{e,c}$  незначні, а температура не надто низька, тобто

$$k_B T > \hbar(\Gamma^e + \Gamma^c) \ll \min\{\Delta\varepsilon_p, \tilde{E}_C\}. \quad (6.40)$$

Якщо умови (6.40) виконуються, то динаміку тунелювання можна описати керувальним рівнянням.

Уведемо парціальні швидкості тунелювання (з електродів) на гранулу:

$$\vec{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\varepsilon}^e) f(\vec{\varepsilon}^e - \mu_V^e) [1 - f(\vec{\varepsilon}^e - \vec{\mu}_C^e)], \quad (6.41)$$

$$\overleftarrow{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c) f(\overleftarrow{\varepsilon}^c - \mu_V^c) [1 - f(\overleftarrow{\varepsilon}^c - \overleftarrow{\mu}_C^c)] \quad (6.42)$$

і з гранули на електроди:

$$\overleftarrow{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e) [1 - f(\overleftarrow{\varepsilon}^e - \mu_V^e)] f(\overleftarrow{\varepsilon}^e - \overleftarrow{\mu}_C^e), \quad (6.43)$$

$$\vec{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\varepsilon}^c) [1 - f(\vec{\varepsilon}^c - \mu_V^c)] f(\vec{\varepsilon}^c - \vec{\mu}_C^c), \quad (6.44)$$

де множник 2 зумовлений спіновим виродженням рівнів в електродах. З урахуванням прикладеної напруги і зарядження для гранули спектри (6.37) – (6.39) автоматично зсуваються в розподілах (6.17) і (4.37) для колектора і для гранули. Відповідно зсуваються і хімічні потенціали:

$$-\mu_V^e \equiv W_0^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^e = \mu^g - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) - e\eta^+V,$$

$$\overleftarrow{\mu}_C^c = \mu^g - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \quad \mu_V^c = \mu_0^c - eV.$$

У першому наближенні теорії збурень (при незначних  $V$ )  $\mu^g$  буде визначатися не тільки формальним зсувом глибини ями, а й відповідно до кількості електронів провідності в цьому стані ( $N = N_0 + n_q$ ,  $n_q = n + [Q_{\text{eff}}^0/e]$ , [...] – ціла частина числа). Використання хімічних потенціалів справедливо у квазірівноважному (метастабільному) стані, тобто в проміжках між актами тунелювання, коли час релаксації гранули набагато менший цих проміжків. Передбачається також, що зовнішнє поле і кулонівська блокада (зарядження кластера) не знімають виродження рівнів. У цьому разі при  $T = 0$  ймовірності (6.94) – (6.44) будуть ненульовими для

$$\overleftarrow{\mu}_C^e \leq \overleftarrow{\varepsilon}^e \leq \mu_V^e \leq \overleftarrow{\varepsilon}^e \leq \overleftarrow{\mu}_C^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^c \leq \overleftarrow{\varepsilon}^c \leq \mu_V^c \leq \overleftarrow{\varepsilon}^c \leq \overleftarrow{\mu}_C^c.$$

Позначимо повні швидкості переходу електронів на гранулу і назад на електроди як

$$w_n^{\text{in}} = \overleftarrow{w}_n^e + \overleftarrow{w}_n^c, \quad w_n^{\text{out}} = \overleftarrow{w}_n^e + \overleftarrow{w}_n^c.$$

Уедемо ймовірність  $P_n$  перебування  $n$  надлишкових електронів на острівці. Вона визначається з розв'язку рівняння Паулі для матриці густини або керувального рівняння (master equation)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_n}{\partial t} = & w_{n+1}^{\text{out}} P_{n+1} + w_{n-1}^{\text{in}} P_{n-1} - (w_n^{\text{in}} + w_n^{\text{out}}) P_n \equiv \\ & \frac{1}{-e} \left( \overrightarrow{I_{n+1}^e} + \overleftarrow{I_{n+1}^c} \right) P_{n+1} + \frac{1}{-e} \left( \overleftarrow{I_{n-1}^e} + \overrightarrow{I_{n-1}^c} \right) P_{n-1} - \\ & \frac{1}{-e} \left( \overrightarrow{I_n^e} + \overleftarrow{I_n^e} - \overrightarrow{I_n^c} - \overleftarrow{I_n^c} \right) P_n, \end{aligned} \quad (6.45)$$

де  $\overrightarrow{I^e}$  і  $\overleftarrow{I^c}$  – електричні струми через обидва тунельні переходи на гранулу і  $\overleftarrow{I^e}$ ,  $\overrightarrow{I^c}$  – у зворотних напрямках. Зміна  $P_n$  визначається приростом і спадом у значеннях густини ймовірності. Доданки із знаком плюс відповідають зростанню ймовірності виявити на острівці  $n$  електронів. Знак мінус означає, що відповідні переходи зменшують ймовірність знайти  $n$  електронів (оскільки вони цю кількість  $n$  або збільшують, або зменшують). З умови стаціонарності  $\partial P_n / \partial t = 0$  випливає рекурентне співвідношення

$$P_{n+1} = P_n \frac{w_n^{\text{in}}}{w_{n+1}^{\text{out}}}. \quad (6.46)$$

Постійний струм через квантову гранулу (з обмеженням на її нестійкість (6.34)) визначають [46]

$$I = -e \sum_{n_{\text{min}} < 0}^{n_{\text{max}} > 0} P_n \left( \overrightarrow{w_n^e} - \overleftarrow{w_n^e} \right) = -e \sum_{n_{\text{min}} < 0}^{n_{\text{max}} > 0} P_n \left( \overrightarrow{w_n^c} - \overleftarrow{w_n^c} \right). \quad (6.47)$$

Розглянемо режим “сильного квантування” електронного спектра в гранулі:

$$\Delta \varepsilon \gg \tilde{E}_C. \quad (6.48)$$

Такий режим гіпотетично досягається значним збільшенням електричної ємності кластера (форму кластера слід змінити на голко- або дископодібну) за умови збереження його об'єму. При цьому залишковий заряд  $Q_{\text{eff}}^0$  у виразі (6.19), що забезпечує контактну різницю потенціалів унаслідок пропорційності ємності, може бути дуже великим. У цьому режимі за наявності напруги на фоні  $Q_{\text{eff}}^0$  додаткові електрони, що надходять у гранулу, не впливають на енергетику кластера. В реальних ситуаціях нерівність  $\Delta \varepsilon_p \gg \tilde{E}_C$  не досягається навіть для ланцюжка атомів. Проте розгляд такого режиму є корисним з методичного погляду для аналізу струмової щільності на ВАХ.

Якщо умова (6.48) виконується, тоді в (6.37) – (6.39) членами  $\sim \tilde{E}_C$  можна знехтувати і стрілки для одностинкових енергій ставити немає потреби:

$$\varepsilon^e = \varepsilon'_p - e\eta^+V, \quad \varepsilon^c = \varepsilon'_p + e(1 - \eta^+)V.$$

У цьому разі при низьких температурах  $k_B T \ll \{\Delta\varepsilon_p, \tilde{E}_C\}$  теоретична ВАХ є квантовими сходами.

Припустимо, що тунельні швидкості є фіксованими при енергії Фермі електронів в емітері, що справедливо для низьких напруг у структурі. Використовуючи вирази (6.37) – (6.39) і (4.37), знайдемо різниці

$$\overrightarrow{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e = \Gamma^e \left[ 2 \sum_p f(\varepsilon^e - \mu_0^e) - N \right], \quad (6.49)$$

$$\overrightarrow{w}_n^c - \overleftarrow{w}_n^c = \Gamma^c \left[ N - 2 \sum_p f(\varepsilon^c - \mu_V^c) \right], \quad (6.50)$$

де  $N = N_e + n_q$ . Підставимо ці вирази в (6.47), використовуючи нормування

$$\sum_n P_n = 1, \quad (6.51)$$

тоді

$$\frac{2}{\Gamma^e + \Gamma^c} \sum_n P_n \sum_p [\Gamma^e f(\varepsilon^e - \mu_0^e) + \Gamma^c f(\varepsilon^c - \mu_V^c)] = \sum_n P_n N = N_e + \langle n_q \rangle. \quad (6.52)$$

Замінюючи  $N$  в (6.49) на  $N_e + \langle n_q \rangle$ , а потім повертаючись до (6.47), отримаємо

$$I = I_0 \sum_p [f(\varepsilon^e - \mu_0^e) - f(\varepsilon^c - \mu_V^c)], \quad (6.53)$$

де  $I_0 = 2e\Gamma^e\Gamma^c/(\Gamma^e + \Gamma^c)$ . При  $T \rightarrow 0$  вираз (6.53) зручно записати у вигляді “комбінації” сходинок функцій:

$$I/I_0 \rightarrow \sum_p [\theta(\xi_p - \mu_0) - \theta(\zeta_p - \mu_V^c)], \quad (6.54)$$

де  $\theta(x) = \{1, x < 0; 0, x > 0\}$  і введено нові позначення:  $\xi_p \equiv \varepsilon'_p - e\eta^+V$  та  $\zeta_p = \varepsilon'_p + e(1 - \eta^+)V$  для перенормованих спектрів в емітері й колекторі.

У загальному випадку для обчислення ВАХ (6.47) необхідно знати ймовірності  $P_n$ . Статистичне визначення їх є складним завданням. В експериментальних ситуаціях розмір кластерів, їх форма, а також місце знаходження відносно зовнішніх електродів відомі лише приблизно, тому виконувати складні розрахунки в цих випадках недоцільно. Щоб визначити  $P_n$  можна використовувати аналітичну процедуру і рекурентні співвідношення, з яких визначаємо відношення  $P_{n \neq 0}/P_0$ .

### 6.4.5. Розрахунок ВАХ структури на металевій квантовій точці

Для досліджуваної системи Au/Au<sub>N</sub>/Au виконується нерівність  $|\mu^g| < |\mu_0|$ , тому ще до прикладення поля кластер заряджається позитивним зарядом  $Q_{\text{eff}}^0$ . На рис. 6.11 наведено розмірну залежність заряду  $Q_{\text{eff}}^0(N)$  (6.19) для досліджуваних кластерів Au. Для сферичних кластерів на всьому інтервалі розмірів виконується нерівність  $Q_{\text{eff}}^0 < e$ . Для дископодібних кластерів унаслідок їх постійної (одноатомної) товщини і змінного радіуса заряд  $Q_{\text{eff}}^0$  може набувати значення, більші за  $e$ . Значення, які лежать на середині стрибків залежностей  $Q_{\text{eff}}^0(N)$  відповідають магічним кластерам. Значення  $Q_{\text{eff}}^0$  фактично близькі до критичного заряду (п. 5.1), тому додаткове зарядження кластера понад  $Q_{\text{eff}}^0$  може призвести до кулонівської блокади або “вибуху” кластера.

Можна зробити висновок, що при підвищенні різниці потенціалів на прямій гілці струмової щілини ВАХ відбуваються:

- повернення електронного заряду на кластер, отже він “у середньому” залишається нейтральним, якщо гранула перебуває поблизу емітера, тобто при  $\eta^+ \ll 1$  або  $G_1 \gg G_2$ ;
- подальше витікання електронного заряду з кластера у випадку, якщо гранула перебуває поблизу колектора, тобто реалізується режим  $\eta^+ \leq 1$  і  $G_1 \ll G_2$ .

Межі струмової щілини визначаються таким максимальним (граничним) значенням  $|V|$ , при якому сила струму ще дорівнює нулю. Якщо  $\tilde{E}_C \ll \Delta\epsilon_p$ , то розмір струмової щілини має слабо залежати від кулонівської блокади і визначатися розв’язком рівняння (6.54). Доданки в (6.54) є конкуруючими. Особливо ця конкуренція помітна для магічних кластерів, оскільки для них значення хімічного потенціалу не збігається з реальним енергетичним рівнем.

Задаючи  $\eta^+$  (або, що те саме, відстань  $d_c$ ), значення  $\beta = \Gamma^e/\Gamma^c$ , і використовуючи рекурентні співвідношення (6.46) для будь-якої кластерної структури за загальною формулою (6.47), можна обчислити зведений струм  $\tilde{I} \equiv I/(eP_0\Gamma^e)$ .



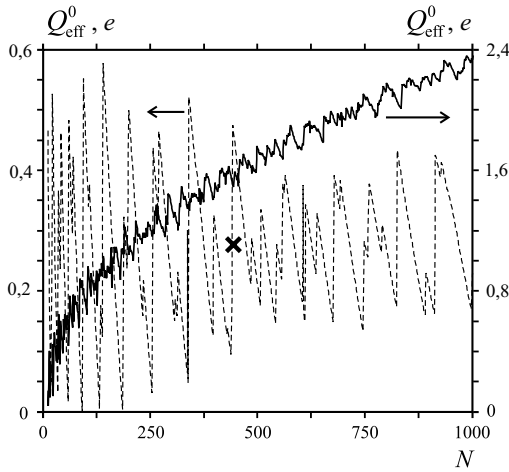


Рис. 6.11. Розмірна залежність “залишкового” заряду  $Q_{\text{eff}}^0$  (6.19) для кластерів різної форми: сфери (штрихова лінія); диска (суцільна лінія). Як приклад (x) відмічені  $Q_{\text{eff}}^0$  структури на сферичній магичній гранулі  $\text{Au}_{439}$  [46]

На рис. 6.12, *a* наведено розраховану ВАХ структури на сферичному кластері ( $\text{Au}/\text{Au}_{N=40}/\text{Au}$ ). Для зручності аналізу наведено також залежності ймовірностей  $\tilde{P}_n(V) \equiv P_n/P_0$  і  $\Delta\omega_n = \overleftarrow{w}_n^e - \overrightarrow{w}_n^e$  від напруги. Кластер  $\text{Au}_{40}$  є магичним, значення його  $\mu^g$  лежить у забороненому проміжку між енергетичними рівнями  $\varepsilon^{\text{HO}}$  і  $\varepsilon^{\text{LU}}$ . Тому при нульовій напрузі після вирівнювання хімічних потенціалів кластера і електродів верхній зайнятий рівень  $\varepsilon^{\text{HO}}$  при  $T = 0$  лежить нижче від хімічного потенціалу електродів. На цьому інтервалі напруг ненульовими виявляються лише ймовірності  $\tilde{P}_0, \tilde{P}_{-1}, \tilde{P}_{+1}$ .

Перший стрибок струму на зворотній гілці ВАХ виникає при пороговій напрузі  $V = V_{0-}$  і визначається стрибком потоку  $\Delta\omega_0(V)$ . Розглядаючи залежність від напруги компонент потоку  $\Delta\omega_0(V)$ , приходимо до висновку, що його стрибок повністю визначається зміненням потоку  $\overrightarrow{w}_n^e(V)$ . При напрузі  $V = V_{0-}$  залежність  $\tilde{P}_{-1}(V)$  також стрибкоподібно змінює своє значення. Проте, оскільки  $\Delta\omega_{-1}(V_{0-}) = 0$ , зміна ймовірності  $\tilde{P}_{-1}(V)$  в цій точці на струм не впливає. Наступний стрибок струму при напрузі  $V = V_{1-}$  зумовлений зміною ймовірності  $\tilde{P}_{+1}$ .

На прямій гілці ВАХ перший стрибок виникає при пороговій напрузі  $V_{0+}$  і визначається лише  $\tilde{P}_{-1}(V)$ . В інтервалі напруг  $0 \dots V_{0+}$  всі компоненти  $\tilde{P}_{-1}(V)$  (6.46) окрім потоку  $\overrightarrow{w}_n^e$  залишаються

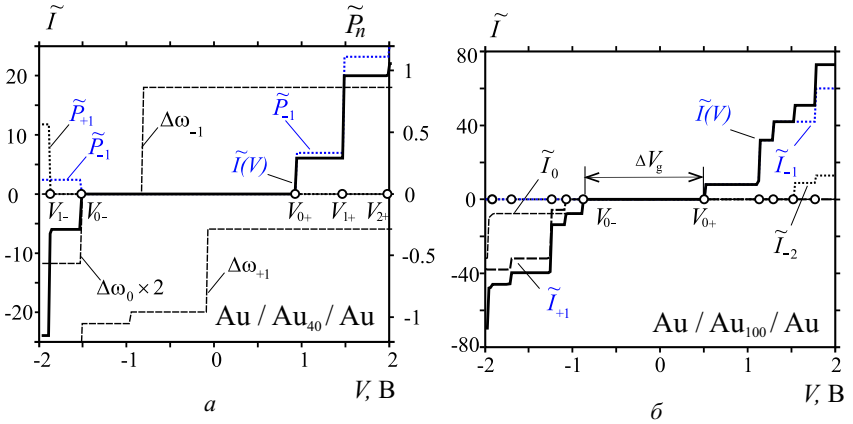


Рис. 6.12. Розрахункові залежності струму  $\tilde{I}(V)$  (суцільні лінії) і його різних компонент у виразі (6.47) для структур на сферичних кластерах при  $T = 30\text{К}$ : а - Au/Au<sub>40</sub>/Au (значення  $\Delta\omega_n(V)$  наведені в одиницях  $\Gamma^e$ ;  $\beta = 1$ ;  $\eta^+ = 0, 1$ ); б - Au/Au<sub>100</sub>/Au ( $\beta = 1$ ;  $\eta^+ = 0, 1$ ) [46]

незмінними. Залежність  $\vec{w}_n^c(V)$  стрибкоподібно змінюється в точці  $V_{0+}$  і, отже, визначає вигляд залежності  $\tilde{P}_{-1}(V)$ .

Для зручності введемо позначення  $\sum_n \tilde{I}_n(V)$ , тоді з рис. 6.12, б видно, що за межами струмової щілини вплив  $|n| > 1$  на стрибки струму стає помітнішим зі збільшенням розміру кластера. В залежності від  $n$  зарядження кластера призводить до зсуву енергетичного спектру або вгору, або вниз за шкалою енергій відповідно до (6.37) – (6.39). При цьому в процесі перенесення заряду електронів задіяно різні частини спектра, розміщені або нижче, або вище від рівня в зовнішньому електроді, на який тунелює електрон.

Прийнято вважати, що на прямій гілці ВАХ в області струмової щілини завжди домінує імовірність  $P_{+1}$ , тоді як в наших розрахунках незалежно від розміру кластерів при  $V = V_{0\pm}$  стрибки струму визначаються значеннями  $n = 0, -1$ . Імовірність  $P_{-1}$  переважає над імовірністю  $P_{+1}$ , оскільки потік електронів з гранули на колектор переважає над потоком електронів з емітера на гранулу, і гранула заряджається позитивно (тобто  $n = -1$ ).

Отже, для досліджуваних структур струмова щілина визначається стрибком залежності  $\vec{w}_0^c(V)$ :

$$\vec{w}_0^c = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\varepsilon}^c) [1 - f(\vec{\varepsilon}^c - \mu_V^c)] f(\vec{\varepsilon}^c - \mu_C^c).$$

При  $T \rightarrow 0$  першим стрибкоподібно змінює своє значення вираз,

взятий у квадратні дужки. Напругу, при якій ця функція змінює значення, можна визначити з рівності  $\overline{\varepsilon}^c = \mu_V^c$ :

$$\varepsilon_p - e\delta\phi - \tilde{E}_C/2 + e(1 - \eta^\pm)V = \mu_0^c - eV.$$

Враховуючи, що тунелювання відбувається з верхнього зайнятого рівня, і вводячи позначення  $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{\text{HO}} - \mu^g \geq 0$ , можна отримати вираз для струмової щільності  $\Delta V_g = V_{0+} + |V_{0-}|$ . В аналітичному вигляді це можна зробити за умови  $\Delta\varepsilon_F \gg k_B T$ , де  $\Delta\varepsilon_F$  – відстань між рівнями поблизу ферміївського:

$$\Delta V_g = \left( \frac{1}{2e} \tilde{E}_C + \frac{1}{e} \Delta\varepsilon \right) \left[ \frac{1}{2 - \eta^+} + \frac{1}{2 - \eta^-} \right]. \quad (6.55)$$

Для великих кластерів  $\Delta V_g \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ . Для немагічних кластерів  $\Delta\varepsilon = 0$ .

Дослідимо асиметрію плато ВАХ одноелектронних транзисторів. Отримані результати проаналізуємо за виразом (6.47).

Розраховані вольт-амперні характеристики структури з  $\text{Au}_{100}$  при різних значеннях параметра  $\eta^+$  і сталому  $\beta \equiv \Gamma^e/\Gamma^c$  наведено на рис. 6.13, а. Зі зростанням  $\eta^+$  залежність  $\tilde{I}(V)$  зсувається вправо. При цьому ширина щільності дещо зменшується. При  $\eta^+ = 0,5$  для всіх кластерів струмова щільність симетрична відносно  $V = 0$ . Експериментам зі сферичними кластерами відповідає  $\eta^+ \simeq 0,5$ ,

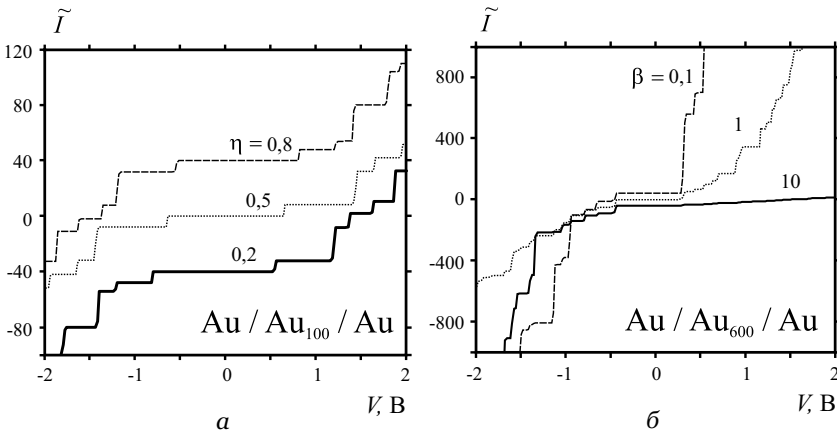


Рис. 6.13. Розрахункова залежність  $\tilde{I}(V)$  при  $T = 30$  К для структур на сферичних кластерах: а –  $\text{Au}/\text{Au}_{100}/\text{Au}$  при  $\beta = 1$  і  $\eta^+ = 0, 2; 0, 5; 0, 8$ ; б –  $\text{Au}/\text{Au}_{600}/\text{Au}$  при  $\eta^+ = 0, 2$  і  $\beta = 0, 1; 1; 10$  (для наочності криві дещо зсунуті по вертикалі)

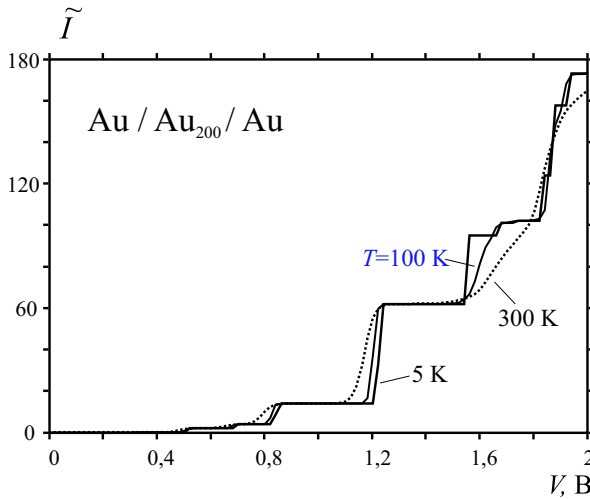


Рис. 6.14. Розрахункова залежність  $\tilde{I}(V)$  для структур на сферичних кластерах Au/Au<sub>200</sub>/Au при різних значеннях температури  $T = 5, 100, 300$  К; і  $\eta^+ = 0,5, \beta = 1$  [46]

тому на вимірних кривих асиметрія практично не спостерігається. Для структур на дископодібних кластерах фракція напруги відмінна від 0,5, тому асиметрія більш виражена.

Вольт-амперні характеристики структури Au/Au<sub>600</sub>/Au при різних значеннях параметра  $\beta$  і сталому  $\eta^+$  ( $d_c = 0,2$  нм) наведено на рис. 6.13, б. З цих двох рисунків випливає, що в цій моделі амплітуди стрибків струму практично не залежать від значення  $\eta^+$ , але сильно залежать від параметра  $\beta$ , який, у свою чергу, не впливає на порогові напруги, при яких спостерігаються стрибки струму.

Вплив температури на ВАХ ілюструє рис. 6.14. З підвищенням температури характеристики згладжуються, що пов'язано з розмиттям функцій розподілу електронів кластера і зовнішніх електродів. Урахування цього розмиття, однак, не дає змоги пояснити сильно температурну залежність струмової щільності, яка спостерігалася в експериментах.

На рис. 6.15 наведено залежності  $\Delta V_g(V)$  для сферичних і дископодібних кластерів при різних значеннях  $N$  і сталих  $\eta^+$  та  $\beta$ , розрахованих за (6.47). Найбільші значення  $\Delta V_g$  відповідають магічним кластерам, для яких  $\Delta\varepsilon \neq 0$ . Суцільними лініями позначено струмові щільності, розраховані за (6.53) в режимі “сильного квантування” електронного спектра гранули. При цьому розмір струмової щільності немагічних кластерів дорівнює нулю. Це зумов-

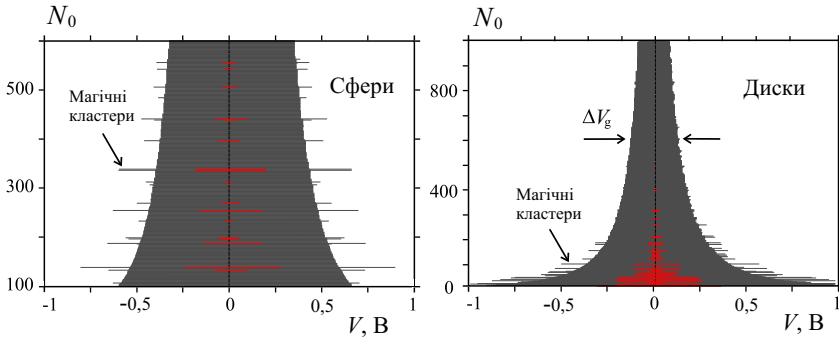


Рис. 6.15. Результати розрахунків за виразом (6.47) розмірної залежності струмової щілини при  $\beta = 10$  і  $\eta^+ = 0,6$  для транзисторів на сферах і дисках. У центрі суцільними лініями виділено розрахунок за виразом (6.53) у разі “сильного квантування” [46]

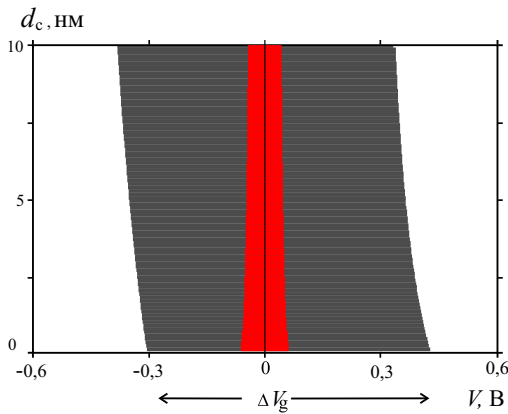


Рис. 6.16. Результати розрахунків за виразами (6.47) і (6.53) залежності струмової щілини від  $d_c$  при  $\beta = 10$  для транзисторів на дисках  $\text{Au}_{178}$  [46]

лено незбігом ферміївського рівня в емітері з дискретним рівнем у гранулі. Для магічних кластерів струмова щілина визначається різницею між хімічним потенціалом і верхнім зайнятим рівнем  $\epsilon^{\text{HO}}$ . З порівняння двох залежностей випливає, що внаслідок зарядження збільшується струмова щілина. Зазначимо також, що, на відміну від експериментальних даних (див. рис. 6.8), у міру збільшення розміру кластера струмова щілина має змінюватися немонотонно відповідно до заповнення енергетичних рівнів.

На рис. 6.16 наведено залежність струмової щілини від відстані гранула – колектор  $d_c$  структури на магічному дископо-

дібному кластері  $Au_{178}$  ( $R \approx 3,5$  нм), розрахована за формулами (6.47) і (6.53). Розрахунки демонструють немонотонну залежність  $\Delta V_g(d_c)$ . Таку істотну відмінність від експерименту можна пояснити розмиттям енергетичних рівнів, посиленням нелінійностей у сильному електричному полі, залежністю від енергії швидкостей тунелювання. При високих швидкостях тунелювання ємність перестає бути класичною і може значно зростати (при цьому зменшується  $\tilde{E}_C$ , крім того не виключена ситуація, коли  $GR_Q \sim 1$ ), проявляючи немонотонну залежність від  $\Gamma^c$ . Це означає, що в реальності маємо справу з проміжним випадком між “граничними” обчисленнями за формулами (6.47) і (6.53) на рис. 6.16.

Обговоримо інші особливості тунельної конструкції, які роблять цей розгляд неоднозначним. Незважаючи на те, що емітер і колектор зроблені з одного матеріалу, хімічні потенціали електронів у цих електродах не дорівнюють один одному: емітер представляє собою товсту плівку  $Au$  (111), а колектор – полікристал  $Au$ , роботи виходу яких різняться. Робота виходу низькорозмірних структур (в тому числі і кластерів), очевидно, підпорядковується нерівності  $W < W_{e0}$ . Крім того, на роботу виходу електронів з емітера впливає той факт, що емітер покривали шаром діелектрика. Оцінимо цей внесок.

Виходячи з непрямих експериментальних вимірень [40], робота виходу зменшується із ростом  $\epsilon$ . У праці [39] обчислено роботу виходу  $W_d$  електронів для поверхонь металів, занурених у діелектрик:  $W_d$  зменшується приблизно на 20 % при збільшенні  $\epsilon$  від 1 до 4 (див. п. 3.10). Внаслідок того що  $W_d < W_{e0}$ , можна, в принципі, досягти оберненої нерівності  $|\mu^s| > W_d$ , внаслідок чого кластер заряджається негативним зарядом ще до прикладення зовнішнього поля. Контакт кластера з діелектричною плівкою змінює також положення дна потенціальної ями. На енергетичну діаграму структури може вплинути і перехід метал – діелектрик кластерів  $Au$ .

## 6.5. Уширення рівнів та нагрів електронів

Досліджено вплив уширення рівнів і нагріву електронної підсистеми золотих кластерів-острівців дископодібної і сферичної форм на характер ВАХ трьохелектродної структури [47]. Запропоновано схему розрахунку уширення електронних рівнів для одновимірних прямокутних бар'єрів. У двотемпературній електронній моделі металевого кластера з урахуванням розмірної залежності дебаївської частоти оцінено кінетичну температуру електронів залежно від напруги зсуву. При низьких температурах йонів унаслідок ефектів уширення і нагріву електронів зникають квантові і кулонівські сходинки, тобто спостерігається значна

згладженість ВАХ навіть у структурах на кластерах з ліченою кількістю атомів.

Динаміку релаксації нерівноважних електронів розглядали в металах, наноплівках, нанодротиках, вільних кластерах і зокрема під дією піко- і фемтосекундних лазерних імпульсів (див. [7]). Введена лазером потужність за час тривалості імпульсу дає можливість безпосередньо досліджувати кінетику релаксації між електронами і ґратками в металах і кластерах.

Наслідком деформації фононного спектра гранул є ослаблення електрон-фононої взаємодії в них. Цю взаємодію можна пригнітити настільки, що електрон-електронна взаємодія виявиться основним механізмом розсіяння введеної в частинку енергії. Ця енергія приводить до нагріву електронної підсистеми, яка описується ферміївською статистикою з деякою ефективною (підвищеною) температурою, а температура йонної підсистеми змінюється незначно. Передбачається, що релаксація нетермалізованих електронів у малих металевих часточках і дротиках відбувається внаслідок збудження релеївських хвиль або поверхневих акустичних фононів.

Згідно з теоремою Вейля тільки у великих часточках або товстих нитках можливо розділити об'ємні й поверхневі акустичні коливання. Для малих частинок моди перемішуються, швидкість звуку стає невизначеною і, як правило, використовується як підгінний параметр. Проте, як показали вимірення електрон-йонного енергообміну у вільних кластерах  $\text{Na}_{16-250}^+$ , для розумних оцінок цілком можна використовувати концепцію об'ємних фононів, але з урахуванням розмірної залежності дебаївської частоти. Такий підхід для малих об'єктів слід розглядати як екстраполяційний.

### 6.5.1. Концепція уширення рівнів

Електронні стани вільного кластера у вакуумі не розпадаються і є стаціонарними. Стаціонарним станам відповідають полюси матриці розсіяння  $S(k)$ , розташовані на дійсній осі площини комплексних значень хвильових чисел  $k$ .

Якщо кластер помістити між електродами, електронні стани кластера стають квазістаціонарними. Уширення рівнів відбувається за рахунок тунельного ефекту по аналогії з утворенням зон в кристалі. При включенні поля між електродами уширення рівнів у кластері-квантовій точці збільшується. Тунельний бар'єр є тривимірним і розрахунок уширення в загальному випадку є далеко нетривіальною задачею. Наближене аналітичне рішення задачі про тунельне уширення рівнів можна провести тільки в окремих одновимірних випадках для прямокутних бар'єрів [45–47].

Уширення одноелектронного рівня, згідно принципу невизначеності, пов'язано з кінцевим часом життя. Квазістаціонарним

станам відповідають полюси матриці розсіяння  $S(k)$ , розташовані в нижній напівплощині комплексної площини хвильового вектора  $k$ . Енергії квазістаціонарних станів стають комплексними, уявна частина яких описує уширення. Стан з добре визначеною енергією відповідно замінюється нормованою кривою Лоренца з природною шириною енергетичного рівня  $\gamma_p$ , яка характеризує величину розкиду енергії:

$$L_p(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_p}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma_p^2/4}, \quad (6.56)$$

де індекс  $p$  позначає набір квантових чисел (окрім спіну), які характеризують одноелектронний стан з енергією  $\varepsilon_p$  (рис. 6.7).  $L_p(\varepsilon) \rightarrow \delta_D(\varepsilon - \varepsilon_p)$  при  $\gamma_p \rightarrow 0$ .

З урахуванням уширення одержуємо модифіковану функцію густини станів

$$\bar{\rho}(\varepsilon) = 2 \sum_p L_p(\varepsilon). \quad (6.57)$$

Коефіцієнт 2 враховує виродження за знаком проекції спіну.

**Розсіяння електрона на відкритій сферичній квантовій точці** [48]. Розглянемо квазістаціонарний стан частинки у сферично-симетричному потенціалі (рис. 6.17).

При  $r < R_1$  або  $r > R_2$  радіальне рівняння Шредінгера

$$\chi_k'' + k^2 \chi_k = 0$$

має два незалежні розв'язки:  $e^{\pm ikr}$ ,  $k = \sqrt{2m_e E}$ .

В області  $R_1 < r < R_2$

$$\chi_k'' - \kappa^2 \chi_k = 0,$$

де  $\kappa = \sqrt{\kappa_0^2 - k^2}$ ,  $\kappa_0 = \sqrt{2m_e V_0}$ .

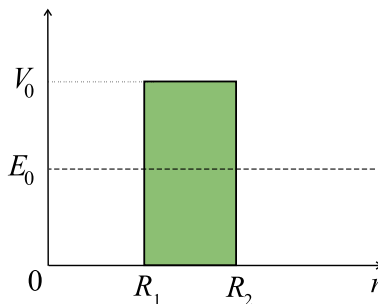


Рис. 6.17. Потенціальний профіль відкритої сферичної квантової точки



Розв'язок, який має на нескінченності вигляд  $e^{ikr}$ , зазвичай шукають у вигляді

$$\chi_k^{(+)}(r) = \begin{cases} e^{ikr}, & r > R_2; \\ \alpha e^{\kappa r} + \beta e^{-\kappa r}, & R_2 > r > R_1; \\ ae^{ikr} + be^{-ikr}, & r < R_1. \end{cases} \quad (6.58)$$

Значення коефіцієнтів знаходять з умов зшивання при  $r = R_2$  і  $r = R_1$ :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} \left( 1 + i \frac{k}{\kappa} \right) e^{ikR_2 - \kappa R_2}, \\ \beta &= \frac{1}{2} \left( 1 - i \frac{k}{\kappa} \right) e^{ikR_2 + \kappa R_2}, \\ a &= \frac{\kappa}{4ik} e^{ik(R_2 - R_1) + \kappa \rho} \left( 1 + i \frac{k}{\kappa} \right)^2 e^{-2\kappa \rho} - \left( 1 - i \frac{k}{\kappa} \right)^2, \\ b &= \frac{\kappa}{4ik} e^{ik(R_2 + R_1) + \kappa \rho} (1 - e^{-2\kappa \rho}) \left( 1 + \frac{k^2}{\kappa^2} \right), \end{aligned}$$

де  $\rho = R_2 - R_1$ .

Другий незалежний розв'язок має вигляд

$$\chi_k^{(-)}(r) = \chi_k^{(+)*}(r) \sim e^{-ikr}, \quad r > R_2. \quad (6.59)$$

Загальний розв'язок записують як

$$\chi_k(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi S}} \frac{1}{2i} \left( -\chi_k^{(-)} + S\chi_k^{(+)} \right) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(kr + \delta). \quad (6.60)$$

Для  $r < R_1$ , згідно (6.58), ця функція має вигляд

$$\begin{aligned} \chi_k(r) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi S}} \frac{1}{2i} [(a+b)^* - S(a+b)] \cos kr + \\ &\quad + [(b-a)^* + S(b-a)] \sin kr. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Вона буде регулярна в нулі, якщо коефіцієнт перед косінусом дорівнюватиме нулю. З цієї умови визначають матрицю розсіяння:

$$S(k) = e^{2i\delta} = \frac{a^* + b^*}{a + b} = e^{-2ikR_2} \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} \left[ \frac{e^{-2\kappa\rho} + \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} \zeta(k)}{e^{-2\kappa\rho} + \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} \zeta(k)} \right], \quad (6.62)$$

$$\zeta(k) = \frac{k \operatorname{ctg} kR_1 + \kappa}{k \operatorname{ctg} kR_1 - \kappa}.$$

Якщо бар'єр достатньо високий і широкий ( $\kappa\rho \gg 1$ ), то  $e^{-2\kappa\rho} \ll 1$ , і отримуємо

$$S(k) = e^{-2ikR_2} \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik}. \quad (6.63)$$

Тільки поблизу точки  $k = k_n$ , де  $\zeta(k) = 0$ , нехтувати множником  $e^{-2\kappa\rho}$  у формулі (6.62) неможна.

Розкладання  $\zeta(k)$  у ряд за ступенями  $(k - k_n)$  записують у вигляді

$$\zeta(k) = \frac{k - k_n}{2k_n} \left[ 1 + \left( \frac{k_n}{\kappa_n} \right)^2 \right] (1 + \kappa_n R_1), \quad (6.64)$$

де  $\kappa_n = \sqrt{\kappa_0^2 - k_n^2}$ . Таким чином, знаменник в (6.62) має вигляд

$$e^{-2\kappa\rho} + \frac{\kappa_n - ik_n}{\kappa_n + ik_n} \left[ 1 + \left( \frac{k_n}{\kappa_n} \right)^2 \right] (1 + \kappa_n R_1) \frac{k - k_n}{2k_n} \quad (6.65)$$

і дорівнює нулю при  $k = k_\infty$ ,

$$k_\infty = k_n - e^{-2\kappa\rho} \frac{2k_n \kappa_n^2 (\kappa_n + ik_n)^2}{(\kappa_n^2 + ik_n^2)^2 (1 + \kappa_n R_1)}. \quad (6.66)$$

Отже,  $S(k)$  має полюс при  $k = k_\infty$ . Як видно з формули для  $k_\infty$ , полюс розташований в нижній напівплощині. Використовуючи рівняння (6.65) і (6.66), матрицю  $S(k)$  поблизу полюса записують у вигляді

$$S(k) \equiv e^{-2ikR_2} \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} \left( \frac{k + k_\infty^*}{k - k_\infty} \right). \quad (6.67)$$

Поблизу полюса перші два множники можна вважати сталими і позначити

$$e^{2i\varphi} = e^{-2ikR_2} \frac{\kappa + ik_1}{\kappa - ik_1}. \quad (6.68)$$

Переходячи від хвильових векторів до енергій, перепишемо  $S$  як

$$S(E) = e^{2i\varphi} \frac{E - E_0 - i\gamma/2}{E - E_0 + i\gamma/2}, \quad (6.69)$$

де резонансна енергія  $E_0$  і ширина  $\gamma$  (при  $e^{-2\kappa\rho} \ll 1$ ) дорівнюють:

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e}; \quad \gamma = 16E_0 e^{-2\kappa\rho} \frac{k_n \kappa_n^3}{(\kappa_n^2 + k_n^2)^2 (1 + \kappa_n R_1)}. \quad (6.70)$$

“Квазістаціонарний” стан можна визначити як стан, що виникає замість стаціонарного при появі можливості розпаду. Час життя стану можливо розрахувати як

$$t \approx t_0 \frac{\gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \gamma^2/4}, \quad t_0 = \frac{2\hbar}{\gamma}.$$

Говорити про квазістаціонарний стан можна, лише якщо  $t$  перевищує час вільного прольоту  $\tau = R_2/v_0$ . Ця умова виконується у деякому інтервалі енергій  $\Delta E$  поблизу  $E$ . Вважаючи, що  $t_0/\tau \gg 1$ , отримуємо

$$|\Delta E| \lesssim \frac{\gamma}{2} \sqrt{\frac{t_0}{\tau}}.$$

Поняття “квазістаціонарний стан” не має строго визначення. Для утворення порівняно довготривалого стану при розсіянні частинки на потенціалі з бар’єром необхідно лише, щоб енергія частинки відрізнялася від  $E_0$  не більш ніж на  $\Delta E$ . Саме у цьому сенсі говорять, що квазістаціонарний стан з шириною  $\gamma$  не має фіксовану енергію, а є “размазаним” по деякому інтервалу енергій.

При малому, але кінцевому  $\gamma$  говорять, що квазістаціонарному стану не відповідає певне значення енергії. Важливо підкреслити, що у кожному одиничному акті утворюється стан з точно фіксованою енергією  $E$ , рівній енергії налітаючої частинки.

### 6.5.2. Розсіяння електрона на відкритій циліндричній квантовій точці

Для того щоб розрахувати уширення рівнів у кластері-диску, розглянемо розпад станів у потенціалі (рис. 6.18).

Як розв’язок рівняння Шредінгера виберемо хвильові функції

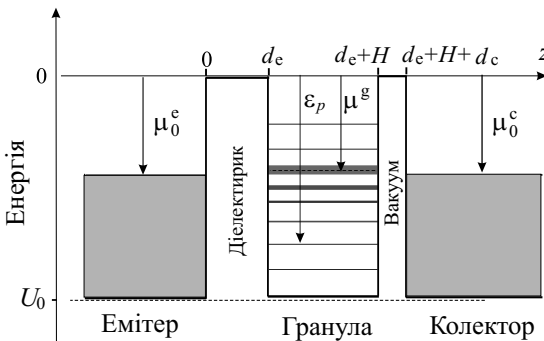


Рис. 6.18. Енергетична схема структури на немагічній гранулі-диску при нульовій напрузі зсуву

у вигляді:

$$\overrightarrow{\psi}(z) = \begin{cases} e^{ik_{n_z}z} + B_1e^{-ik_{n_z}z}, & z < 0, \\ A_1e^{\kappa_{n_z}z} + B_2e^{-\kappa_{n_z}z}, & 0 < z < d_e, \\ A_2e^{ik_{n_z}z} + B_3e^{-ik_{n_z}z}, & d_e < z < H + d_e, \\ A_3e^{\kappa_{n_z}z} + B_4e^{-\kappa_{n_z}z}, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ A_4e^{ik_{n_z}z}, & z > H + d_e + d_c \end{cases} \quad (6.71)$$

для потоку електронів, що падають зліва направо, і

$$\overleftarrow{\psi}(z) = \begin{cases} e^{-ik_{n_z}z} + B_5e^{ik_{n_z}z}, & z > H + d_e + d_c, \\ A_5e^{-\kappa_{n_z}z} + B_6e^{\kappa_{n_z}z}, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ A_6e^{-ik_{n_z}z} + B_7e^{ik_{n_z}z}, & d_e < z < H + d_e, \\ A_7e^{-\kappa_{n_z}z} + B_8e^{\kappa_{n_z}z}, & 0 < z < d_e, \\ A_8e^{-ik_{n_z}z}, & z < 0 \end{cases} \quad (6.72)$$

для потоку електронів, що падають справа наліво. У цих виразах

$$\kappa_{n_z} = \sqrt{k_0^2 - k_{n_z}^2}, \quad \hbar k_0 \equiv \sqrt{2m_e|U_0|}.$$

Зшиваючи хвильові функції в точках  $z = 0, d_e, d_e + H, d_e + H + d_c$ , одержимо систему рівнянь щодо коефіцієнтів  $A$  і  $B$ , яку розв'яжемо числовим методом LU-розкладання.

Повну хвильову функцію можна записати за допомогою  $S$ -матриці розсіяння як

$$\psi(z) \sim \{\overleftarrow{\psi}(z) - S\overrightarrow{\psi}(z)\}.$$

У континуумі, тобто у будь-якій із точок  $z = z^* \leq 0$  або  $z^* \geq d_e + H + d_c$  (рис. 6.18), знаходимо матрицю розсіяння

$$S = (\overleftarrow{\psi} / \overrightarrow{\psi})|_{z=z^*}. \quad (6.73)$$

У нижній півплощині комплексних хвильових чисел в околі точки  $k_{n_z}$  методом Мюллера обчислимо полюс матриці розсіяння. Уявна частина енергії  $\hbar^2 k_{n_z}^2 / (2m_e)$  дає значення уширення. Тому що тунелювання відбувається тільки у напрямі  $z$ , отримане уширення буде відповідати усьому спектру  $\varepsilon_p$ .

Метод нескладно узагальнити для ненульової напруги зсуву. У цьому разі підбар'єрні хвильові функції виражають через функції Ейрі.

Унаслідок того що в експериментах виконується нерівність  $d_c \ll d_e$ , для оцінки уширення рівнів у сферичному кластері можна використовувати розв'язок задачі про розпад станів у сферично симетричному потенціалі завглибшки  $U_0$ , завширшки  $R$  (радіус кластера) і з товщиною бар'єру  $d_c$  (тобто модифікувати формулу (6.70)). Для резонансних рівнів уширення можна визначити як

$$\gamma_p \approx 8e^{-2\kappa_p d_c} \frac{\hbar^2 k_p^3 \kappa_p^3}{m_e k_0^4 (1 + \kappa_p d_c)}, \quad (6.74)$$

### 6.5.3. Концепція нагріву електронів

При проходженні через метал швидкої зарядженої частинки її енергія витрачається на взаємодію з йонами і електронами металу. При цьому на взаємодію з електронами витрачається більша частина енергії. В результаті цього виникають великі локальні різниці температур між електронами та йонами. В подальшому передача енергії від електронів до йонів відбувається за допомогою релаксаційного механізму.

Розглянемо гарячі електрони, які розподілені з деякою температурою  $T_e$ , і поверхневі фонони – з температурою  $T$  ( $T < T_e$ ). Розподіли електронів  $f_k$  і фононів  $f_q$  мають вигляд

$$\begin{aligned} f_k &= \{\exp[\beta_e(\varepsilon - \varepsilon_F)] + 1\}^{-1}, \quad \beta_e = (k_B T_e)^{-1}, \\ f_q &= \{\exp(\beta_e \hbar \omega_q) - 1\}^{-1}, \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \end{aligned} \quad (6.75)$$

Електрон до зіткнення з поверхнею має імпульс  $\hbar \mathbf{k}'$  та енергію  $\varepsilon_{k'} = \hbar^2 k'^2 / (2m)$ . Після зіткнення імпульс електрона буде  $\hbar \mathbf{k}$ , енергія  $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$ , а імпульс утвореного фонона  $\hbar \mathbf{q}$  (рис. 6.19). Закони збереження імпульсу і енергії мають вигляд

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}, \quad (6.76)$$

$$\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k = \hbar \omega_q, \quad (6.77)$$

де  $\omega_q = sq$ ,  $s$  – швидкість звуку.

Систему координат обираємо таким чином, щоб  $k'_z = -k_z$ ,  $k'_x - k_x = q_x$ ,  $k'_y - k_y = q_y$ . Тоді можна записати, що

$$\begin{aligned} k'^2 - k^2 &= (k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2) - (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \\ &= (k_x + q_x)^2 + (k_y + q_y)^2 + (k_z + q_z)^2 - (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \\ &= q_x^2 + 2q_x k_x + q_y^2 + 2q_y k_y = -q_x^2 + 2q_x k'_x - q_y^2 + 2q_y k'_y. \end{aligned} \quad (6.78)$$

Використовуючи (6.78), перепишемо (6.77) як

$$\frac{\hbar^2}{2m} (2[q_x k'_x + q_y k'_y] - [q_x^2 + q_y^2]) = \hbar s q. \quad (6.79)$$

Оскільки вектор  $\mathbf{q}$  розташований в горизонтальній площині на рис. 6.19, то  $q_x^2 + q_y^2 = q^2$ .

З урахуванням виразів  $k'_x = k' \sin \theta \cos \phi$ ,  $q_x = q \cos \phi'$ ,  $k'_y = k' \sin \theta \sin \phi$  та  $q_y = q \sin \phi'$  формулу (6.78) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} k'^2 - k^2 &= -q^2 \cos^2 \phi' + 2qk' \sin \theta \cos \phi \cos \phi' - q^2 \sin^2 \phi' - \\ &- 2qk' \sin \theta \sin \phi \sin \phi' = -q^2 + 2qk' \sin \theta (\cos \phi \cos \phi' - \sin \phi \sin \phi') = \\ &= -q^2 + 2qk' \sin \theta \cos(\phi - \phi'). \end{aligned} \quad (6.80)$$

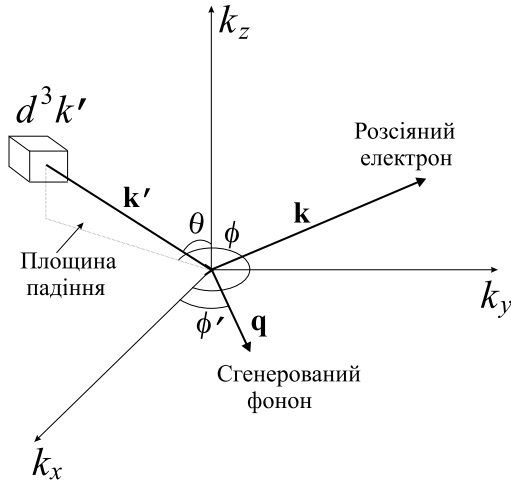


Рис. 6.19. Схема розсіяння електрона на металевій поверхні,  $\phi$  – кут між віссю  $k_x$  та площиною падіння електрона,  $\phi'$  – між напрямом руху утвореного фонуна та віссю  $k_x$ ,  $\theta$  – між напрямом падіння електрона та віссю  $k_z$

З використанням (6.78) підставимо (6.80) у (6.79) і отримаємо

$$\frac{\hbar}{2m}(k'^2 - k^2) = \frac{\hbar}{2m}[2qk' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q^2] = \hbar s q.$$

Тепер закон збереження енергії має вигляд

$$\frac{\hbar}{2m}[2k' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q] = \hbar s. \quad (6.81)$$

Ймовірність того, що електрон розсіюється із стану  $\mathbf{k}'$  в стан  $\mathbf{k}$  і випромінює фонов з хвильовим вектором  $\mathbf{q}$  дорівнює

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \alpha \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega), \quad \alpha = \frac{\pi U_{e-ph}^2}{\rho V s^2} \quad (6.82)$$

де  $U_{e-ph}$  – постійна електрон-фоновної взаємодії,  $\rho$ ,  $V$  і  $s$  – густина металу, об'єм комірки і швидкість звуку, відповідно. Зміна в одиницю часу в одиниці об'єму числа поверхневих фоновнів з хвильовим вектором  $q$  та енергією  $\hbar\omega_q$  описується рівнянням Блоха–Больцмана–Пайерлса:

$$\frac{df_q}{dt} = \frac{2\alpha}{(2\pi)^3} \int \omega_q (f_q + 1) f_{k'} (1 - f_k) - f_q f_k (1 - f_{k'}) \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) d^3 k'. \quad (6.83)$$

Використовуючи закони збереження імпульсу, енергії і формулу (6.81), дельта-функція може бути записана як

$$\delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) = \frac{2m}{\hbar^2 q} \delta \left( 2k' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q - \frac{2ms}{\hbar} \right).$$

Оскільки  $(q \sim 10^9 \text{ м}^{-1}) \gg (2ms/\hbar \sim 10^7 \text{ м}^{-1})$  і  $d^3 k' = k'^2 \sin \theta d\theta d\phi dk'$ , то рівняння (6.83) можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{df_q}{dt} = & \frac{4\alpha m \omega_q}{(2\pi)^3 \hbar^2 q} \int_{k_m}^{\infty} [k'^2 (f_q + 1) f_{k'} (1 - f_k) - f_q f_k (1 - f_{k'})] dk' \times \\ & \times \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \delta[2k' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q] d\phi. \quad (6.84) \end{aligned}$$

Далі, використовуючи властивість дельта-функції

$$\delta(y(x)) = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{|y'(x_n)|},$$

де  $x_n$  – прості нулі функції  $y(x)$ , знаходимо нулі функції

$$2k' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q = 0 \rightarrow \phi_{1,2} = \phi' \pm \arccos \frac{q}{2k' \sin \theta}.$$

Тоді

$$\delta(2k' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q) = \frac{1}{|2k' \sin \theta|} \left( \frac{\delta(\phi - \phi_1)}{|\sin(\phi_1 - \phi')|} + \frac{\delta(\phi - \phi_2)}{|\sin(\phi_2 - \phi')|} \right).$$

Остаточно маємо

$$\int_0^{2\pi} \delta(2k' \sin \theta \cos(\phi - \phi') - q) d\phi = \frac{2}{2k' \sin \theta \sqrt{1 - \frac{q^2}{4k'^2 \sin^2 \theta}}}.$$

Другий інтеграл рівняння (6.84) приймає вигляд

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta d\theta}{k' \sin \theta \sqrt{1 - \frac{q^2}{4k'^2 \sin^2 \theta}}} &= \frac{1}{k'} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta - \frac{q^2}{4k'^2}}} = \\ -\frac{1}{k'} \int_0^{\pi/2} \frac{d(\cos \theta)}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{4k'^2} - \cos^2 \theta}} &= -\frac{1}{k'} \arcsin \left( \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{4k'^2}}} \right) \Bigg|_0^{\pi/2}. \end{aligned}$$

Оскільки  $k, k' \gg q$ , то  $q/(4k') \simeq \sin \theta$ , і

$$\arcsin \left( \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{4k'^2}}} \right) = \arcsin \left( \frac{\cos \theta}{\cos \theta} \right) = \frac{\pi}{2}$$

при  $\theta = 0$ . Остаточо цей інтеграл дорівнює  $\pi/(2k')$ . Тепер рівняння (6.84) з використанням (6.75) переписують у вигляді

$$\frac{df_q}{dt} = \frac{m\alpha s}{(2\pi\hbar)^2} \int_{k_m}^{\infty} \frac{e^{\beta\hbar\omega_q} e^{\beta_e(\varepsilon_k - \varepsilon_F)} - e^{\beta_e(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_F)}}{(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1)(e^{\beta_e(\varepsilon_k - \varepsilon_F)} + 1)(e^{\beta_e(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_F)} + 1)} k' dk'. \quad (6.85)$$

Оскільки  $\varepsilon_k = \varepsilon_{k'} - \hbar\omega_q$ ,  $\hbar\omega_q \ll k_B T_e$  (тобто  $\beta_e \hbar\omega_q \sim 0$ ), то

$$\begin{aligned} \frac{df_q}{dt} &= \frac{m\alpha s}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e^{\beta\hbar\omega_q} - e^{\beta_e \hbar\omega_q}}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1} \int_{k_m}^{\infty} \frac{e^{\beta_e(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_F)} k' dk'}{(e^{\beta_e(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_F)} + 1)^2} = \\ &= \frac{m\alpha s}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e^{\beta\hbar\omega_q} - e^{\beta_e \hbar\omega_q}}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1} \frac{m}{\hbar^2 \beta_e} \frac{1}{e^{\beta_e(\varepsilon_{k_m} - \varepsilon_F)} + 1}. \end{aligned}$$

Оскільки  $\beta_e \varepsilon_{k_m} \ll \beta_e \varepsilon_F$ , то

$$\frac{m}{\hbar^2 \beta_e} \frac{1}{e^{\beta_e(\varepsilon_{k_m} - \varepsilon_F)} + 1} = \frac{m}{\hbar^2 \beta_e} = \frac{m\omega_q}{\hbar} \frac{1}{\beta_e \hbar\omega_q} = \frac{m\omega_q}{\hbar} \frac{1}{e^{\beta_e \hbar\omega_q} - 1}.$$

Остаточне рішення рівняння (6.85) з урахуванням  $\alpha$  (6.82) має вигляд

$$\frac{df_q}{dt} = \frac{m^2 U_{e-ph}^2 \omega_q}{4\pi\hbar^3 \rho V s} \left( \frac{e^{\beta\hbar\omega_q} - e^{\beta_e \hbar\omega_q}}{(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1)(e^{\beta_e \hbar\omega_q} - 1)} \right). \quad (6.86)$$

Введемо позначення:

$$x = \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} = \frac{\hbar S q}{k_B T} = \frac{T_{D0}}{T} \frac{q}{q_{D0}}, \quad q = \frac{k_B T}{\hbar S} x, \quad k_B T_{D0} = \hbar\omega_{D0}$$

і запишемо енергію, що передається електронами в об'ємі  $\Omega$  в одиницю часу як

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T_e, T_i) &= \Omega \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{df_q}{dt} \hbar\omega_q V d^3 k' = \Omega \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{m_e^2 U_{e-ph}^2 k_B^5 T_{D0}^5}{\hbar^7 \rho s^4} \times \\ &\times \left\{ \left( \frac{T_e}{T_{D0}} \right)^5 \int_0^{T_{D0}/T_e} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} - \left( \frac{T_i}{T_{D0}} \right)^5 \int_0^{T_{D0}/T_i} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \right\}, \quad (6.87) \end{aligned}$$



де  $T_{D0}$  – температура Дебая у нескінченному зразку. Таким чином ми одержали результат роботи [49]. За умови  $T_e, T_i \gg T_{D0}$  вираз (6.87) у літературі прийнято записувати у вигляді

$$\mathcal{Q}(T_e, T_i) = \Omega \alpha (T_e - T_i).$$

Для розрахунку електронної температури потрібно розв'язати рівняння балансу енергії у двохтемпературній моделі металу.

**Розмірна залежність температури Дебая.** Деформація фононного спектру малих часток є причиною зміни дебаєвської температури. Розглянемо не дуже маленьку частку, щоб можна було скористатися квазікласичним наближенням. Тоді для граничного (дебаєвського) хвильового вектора  $\bar{k}$  виконується рівність

$$N = \frac{L^3}{6\pi^2} \bar{k}^3 + \epsilon \frac{L^2}{8\pi} \bar{k}^2 + \frac{3}{4} \frac{L}{\pi} \bar{k}, \quad (6.88)$$

де  $N$  – кількість атомів,  $L$  – розмір частки,  $\epsilon$  – коефіцієнт, що враховує вільну поверхню ( $\epsilon = 1$ ) та закріплену ( $\epsilon = -1$ ). В границі великих розмірів у виразі (6.88) достатньо обмежитися першим доданком. Тоді граничний хвильовий вектор в масивному випадку

$$\bar{k}_{WS} = (6\pi^2/v)^{1/3}, \quad (6.89)$$

де  $v = 4\pi r_0^3/3$  – об'єм одного атому,  $r_0$  – радіус комірки Вігнера–Зейца ( $r_0 = 3a_0$  для Au). Уявно виділимо з масивного матеріалу дану частку об'ємом  $\Omega = L^3$ , що містить ті ж  $N$  атомів. Одержимо

$$N = \frac{\Omega}{v} = \frac{L^3}{6\pi^2} \bar{k}^3. \quad (6.90)$$

Якщо прирівняти вирази (6.90) і (6.88), то з точністю до членів першого порядку мализни  $\bar{k} = \bar{k}_{WS}(1 + \Delta\bar{k}/\bar{k}_{WS})$  виконується співвідношення

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}_{WS}} = \frac{T_D}{T_{D0}} = \frac{4L^3\bar{k}_{WS}^2 + \epsilon 6\pi L^2\bar{k}_{WS}}{4L^3\bar{k}_{WS}^2 + \epsilon 6\pi L^2\bar{k}_{WS} + 6\pi L}, \quad (6.91)$$

де  $T_D$  – температура Дебая металеві часточки.

Для вільної частинки  $T_D/T_{D0} \leq 1$ . Ця нерівність посилюється із зменшенням  $L$ , оскільки в цьому випадку внесок доданків, що містять  $L^2$  і  $L$  в (6.88) збільшується. Для закріпленої поверхні  $T_D/T_{D0} > 1$ . Таким чином, збільшення/ зменшення густини станів коливальних мод в малих частках з вільною/ закріпленою поверхнею приводить до зменшення/ збільшення дебаєвської температури. Втім, випадок часток із закріпленою поверхнею слід віднести швидше до екзотичного. Таким чином, для низькорозмірного

об'єкту об'ємом  $\Omega$  і площею поверхні  $S$  вираз для розмірної залежності температури Дебая має вигляд [50]:

$$T_D = T_{D0} \frac{1 + \pi\xi/8}{1 + \pi\xi/4 + (\xi/3)^2}, \quad \xi = \frac{1}{k_{WS}} \frac{S}{\Omega}. \quad (6.92)$$

У подальшому експерименті [51] по розсіянню рентгенівських променів на кластерах Au з діаметрами  $\{1.5, 4.3\}$  нм було підтверджено задовільну працездатність виразу (6.92).

Ще однією з причин зміни дебаєвської температури є всебічне стиснення малих частинок через малий радіус їх кривизни (тиск Лапласа). В результаті зменшується період ґрат в малих частках  $a(L)$ , що приводить до розмірної залежності  $\bar{k}_{WS}(L)$ , яка має простий вигляд

$$\bar{k}_{WS}(L) = \bar{k}_{WS}(\infty) \frac{a}{a(L)}. \quad (6.93)$$

Таким чином, в малих металевих частках дебаєвська температура змінюється в результаті перенормування коливального спектру.

#### 6.5.4. Тунельний струм

Струм, який протікає через квантову гранулу (з обмеженням на її кулонівську нестійкість, визначається рівністю емітерного і колекторного струмів ( $I^e = I^c \equiv I$ ) (див. формулу (6.47)). Тепер з урахуванням уширення рівнів для прямої гілки ВАХ:

$$\begin{aligned} \vec{w}_n^e &= \frac{1}{\pi} \Gamma^e \sum_p \int_{U_0 + \vec{U}^e}^{+\infty} \frac{\gamma(\vec{\varepsilon}^e)}{(\varepsilon' - \vec{\varepsilon}^e)^2 + (\gamma(\vec{\varepsilon}^e)/2)^2} \times \\ &\times f(\varepsilon' - \mu_V^e; T) [1 - f(\varepsilon' - \vec{\mu}_C^e; T_e)] d\varepsilon', \end{aligned} \quad (6.94)$$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{w}_n^c &= \frac{1}{\pi} \Gamma^c \sum_p \int_{U_0 + \overleftarrow{U}^c}^{+\infty} \frac{\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c)}{(\varepsilon' - \overleftarrow{\varepsilon}^c)^2 + (\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c)/2)^2} \times \\ &\times f(\varepsilon' - \mu_V^c; T) [1 - f(\varepsilon' - \overleftarrow{\mu}_C^c; T_e)] d\varepsilon', \end{aligned} \quad (6.95)$$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{w}_n^e &= \frac{1}{\pi} \Gamma^e \sum_p \int_{U_0 + \overleftarrow{U}^e}^{+\infty} \frac{\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e)}{(\varepsilon' - \overleftarrow{\varepsilon}^e)^2 + (\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e)/2)^2} \times \\ &\times [1 - f(\varepsilon' - \mu_V^e; T)] f(\varepsilon' - \overleftarrow{\mu}_C^e; T_e) d\varepsilon', \end{aligned} \quad (6.96)$$

$$\begin{aligned} \vec{w}_n^c &= \frac{1}{\pi} \Gamma^c \sum_p \int_{U_0 + \vec{U}^c}^{+\infty} \frac{\gamma(\vec{\varepsilon}^c)}{(\varepsilon' - \vec{\varepsilon}^c)^2 + (\gamma(\vec{\varepsilon}^c)/2)^2} \times \\ &\times [1 - f(\varepsilon' - \mu_V^c; T)] f(\varepsilon' - \mu_C^c; T_e) d\varepsilon'. \end{aligned} \quad (6.97)$$

де  $f(\varepsilon - \mu; T) = \{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)]\}^{-1}$  – функція розподілу Фермі – Дірака,

$$\begin{aligned} \overleftarrow{U}^e &= -e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) - \eta^+ V, \\ \overleftarrow{U}^c &= -e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+) V, \\ -\mu_V^e &\equiv W_0^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^{e,c} = \mu^g + \overleftarrow{U}^{e,c}, \quad \mu_V^c = \mu_0^c - eV. \end{aligned}$$

Фракція напруги  $\eta^+$  на прямій гілці ВАХ

$$\eta^+ = \frac{d_e + \epsilon L/2}{\epsilon(d_c + L) + d_e}, \quad (6.98)$$

де  $L \equiv 2R$  і  $H$  відповідно для сфери і диска;  $\epsilon$  – діелектрична проникність плівки, яка покриває лівий електрод. Величина  $\eta^+ V$  є потенціалом у точці  $d_e + L/2$ , якщо немає кластера (передбачається, що електричне поле в острівці повністю екрановане). Аналогічно описують і зворотню гілку ВАХ структури ( $\eta^- = 1 - \eta^+$ ).

**Рівняння балансу.** У двотемпературній моделі рівняння балансу енергії в кластері при наявності напруги зсуву має вигляд

$$\begin{aligned} \Omega \frac{\partial(c_e T_e)}{\partial t} &= \mathcal{P}(T_e, T_i) - \mathcal{Q}(T_e, T_i), \\ \Omega \frac{\partial(c_i T_i)}{\partial t} &= \mathcal{Q}(T_e, T_i), \end{aligned} \quad (6.99)$$

де  $c_{e,i}$  – питомі теплоємності, відповідно, електронної та йонної підсистем (з температурами  $T_e$  і  $T_i$ ) кластера об'ємом  $\Omega$ ,  $\mathcal{P}(T_e, T_i)$  – потужність, що поглинається кластером,  $\mathcal{Q}(T_e, T_i)$  – енергія обміну між електронами і йонами в одиницю часу. Внаслідок того, що рівновага встановлюється насамперед в електронній підсистемі ( $dT_e/dt = 0$ ), то за умов сталого процесу

$$\mathcal{P}(T_e, T_i) - \mathcal{Q}(T_e, T_i) = 0. \quad (6.100)$$

Для того щоб підрахувати  $\mathcal{Q}$  скористаємося результатом (6.87), що одержаний для масивного металу розв'язанням кінетичного рівняння.

На прямій гілці ВАХ потужність, що закачують в острівцець, підраховують за експериментальною залежністю  $I(V)$  з урахуванням виразу (6.98) як  $\mathcal{P} = I\eta^+V$ . Потім вираз (6.87), в якому роблять заміну  $T_{D0} \rightarrow T_D$ , використовуючи (6.92), підставляють у (6.100). Вважаючи, що температура  $T_i$  дорівнює температурі термостата  $T$ , і розв'язуючи (6.100), визначають електронну температуру  $T_e$ , яка і характеризує розподіл електронів за енергіями в острівці (див. (6.94) і (6.97)).

**Результати обчислень.** Моношарові острівці-диски Au, радіуси яких знаходяться у діапазоні  $2R \simeq \{1; 8, 5\}$  нм, містять  $\simeq \{14; 10^3\}$  атомів. Сферичні острівці, радіуси яких знаходяться у діапазоні  $2R \simeq \{1, 4; 2, 8\}$  нм, містять  $\simeq \{100; 600\}$  атомів.

Характеристична енергія зарядження кластера визначається тепер як  $\tilde{E}_C = e^2/C_{\text{eff}}$ . Ефективна електрична ємність сферичного кластера  $C_{\text{eff}} = (R + \delta)$ , де величина  $\delta$  характеризує впливання електронної зарядової хмари за геометричні розміри кластера. Для золота  $\delta \approx 1,8a_0$ . Для диска  $C_{\text{eff}}$  оцінюють як ємність сплюсненого сфероїда, мала вісь якого дорівнює  $H$ . Велику вісь  $a$  визначають з умови  $\pi R^2 H = 4\pi a(H/2)^2/3$ . При цьому враховують той факт, що диск майже половиною площі своєї поверхні перебуває в контакті з діелектричною плівкою, проникність якої  $\epsilon = 3$ . Тому використано вираз

$$C_{\text{eff}} = \frac{1 + \epsilon \sqrt{a^2 - (H/2)^2}}{2 \arccos[H/(2a)]}.$$

Розрахунки проведені для структур на кластерах, для яких ВАХ виміряно при різних температурах: диска діаметром  $2R = (4 \pm 0,5)$  нм і товщиною  $H \approx 0,3$  нм і сфери з  $2R = (2 \pm 0,35)$  нм. Унаслідок невизначеності точних розмірів і способу підрахунку кількості атомів використано модель желе та узяті значення 240 і 248 атомів відповідно для диска і сфери. Для цих острівців розраховані значення  $\tilde{E}_C$  відповідно дорівнюють 0,44 і 1,31 еВ. Унаслідок того, що об'єми кластерів близькі, значна відмінність величин  $\tilde{E}_C$  зумовлена відмінністю форми поверхні.

Вказані острівці є немагічними. Енергії нижчого незайнятого  $\epsilon^{\text{LU}}$ , вищого зайнятого станів  $\epsilon^{\text{HO}}$  і положення хімічного потенціалу електронів  $\mu^g$  у них збігаються.

Виходячи з умов експериментів та виду симетрії прямої і зворотної гілок виміряних тунельних ВАХ, як початкові параметри для розрахунків було обрано значення  $d_e = 1$  нм,  $d = 0,1$  нм, а також значення параметра  $\beta \equiv \Gamma^e/\Gamma^c = 2$  і  $1/2$  для структур відповідно на диску і сфері.

Як видно з формули для щільності струму

$$\Delta V_g = \frac{\tilde{E}_C}{2e} \left( \frac{1}{2 - \eta^+} + \frac{1}{2 - \eta^-} \right),$$

у структурі на немагічному кластері залежності від параметра  $\beta$  немає. Із зростанням  $\beta$  зменшувалася/збільшувалася крутість прямої/зворотної гілок ВАХ.

У розрахунку нагріву для Au використано: константа електрон-фононної взаємодії  $U_{e-ph} = 1$  eВ, температура Дебая  $T_{D0} = 150$  К, густина метала  $\rho = 19.3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, “усереднена” швидкість звуку  $s = 1500$  м/с.

Розмірні залежності дебаєвської температури  $T_D(R)$  (6.92) для широкого діапазону розмірів кластерів Au наведено на рис. 6.20. Відмінність асимптотичної поведінки цих кривих обумовлена тим, що у виразі (6.92) при  $R \rightarrow \infty$  для сфер і дисків відповідно  $S/\Omega \rightarrow 0$  і  $2/H$ . На кривих хрестиком вказано значення температури  $T_D(R)$ , які використовано далі для розрахунків нагріву у сфері з  $R = 1$  нм і диску з  $R = 2$  нм. Для цих двох кластерів наведено залежності електронної кінетичної температури  $T_e(V)$  в острівцях від напруги зсуву.

На рис. 6.20 для двох структур (сфери і диску, температура йонів відповідно 5 К і 30 К) наведені залежності  $T_e(V)$ . Спостерігається сильна залежність електронної температури від напруги

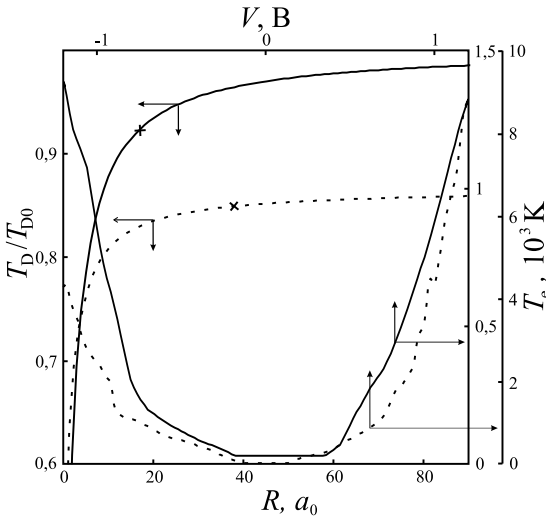


Рис. 6.20. Розмірні залежності дебаєвської температури  $T_D(R)$  для Au кластерів-сфер (суцільна лінія) і дисків (штрихова лінія)

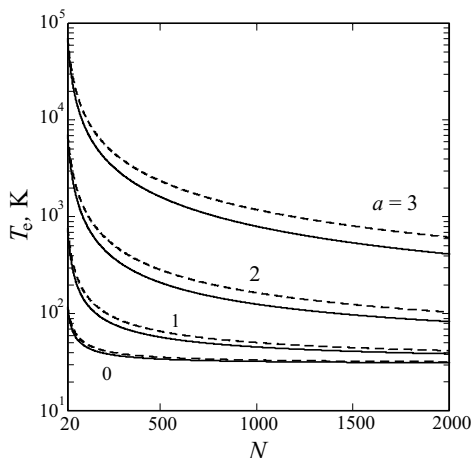


Рис. 6.21. Розмірна залежність електронної кінетичної температури  $T_e(N)$  у Au сферах (суцільна лінія) та дисках (штрихова лінія) для різних значень інжектованої потужності ( $P = 10^a P_0$ ,  $P_0 = 10^{-12}$  Вт.  $N$  – кількість атомів)

зсуву. Нагрів електронів в диску майже на порядок перевищує подібний ефект у сфері й досягає тисяч градусів. Цікаво відзначити, що тунельний струм всього в 1 пА забезпечується  $\sim 10^6$  електронів, що є значною величиною для гранули, яка містить сотні атомів.

У публікації [52] досліджено термо- та фотоemisійні характеристики гранульованих плівок Ag і Au під дією піко- та фемто-секундних лазерних імпульсів. Встановлено, що із зменшенням розмірів кластера при  $P = \text{const}$  зростає кінетична температура електронів. Також оцінено температуру електронів у 2800 К для гранул Au з діаметром 5 нм. Результати наших обчислень, наведені на рис. 6.20 і 6.21, узгоджуються з цими висновками.

На рис. 6.22 наведено результати обчислень ВАХ (для зручності криві злегка зсунуто по вертикалі). При низьких температурах термостата розрахункові значення струмової щільності  $\Delta V_g$  добре узгоджуються з експериментальними значеннями для структури на дископодібному кластері. Відмінність (приблизно у півтора разу) для структури на сферичному кластері зумовлена, мабуть, неврахованими взаємними ємностями.

Уширення рівнів “імітує” безперервний спектр у кластері. Розрахунок уширення рівнів у дисках виконано за умови відсутності напруги зсуви, а це слід розглядати як нижню оцінку уширення для всієї ВАХ. У ямі дископодібної форми реалізуються лише стани з “підзонами”  $n_z = 1$  і 2. Стани з  $n_z = 1$  майже не розпа-

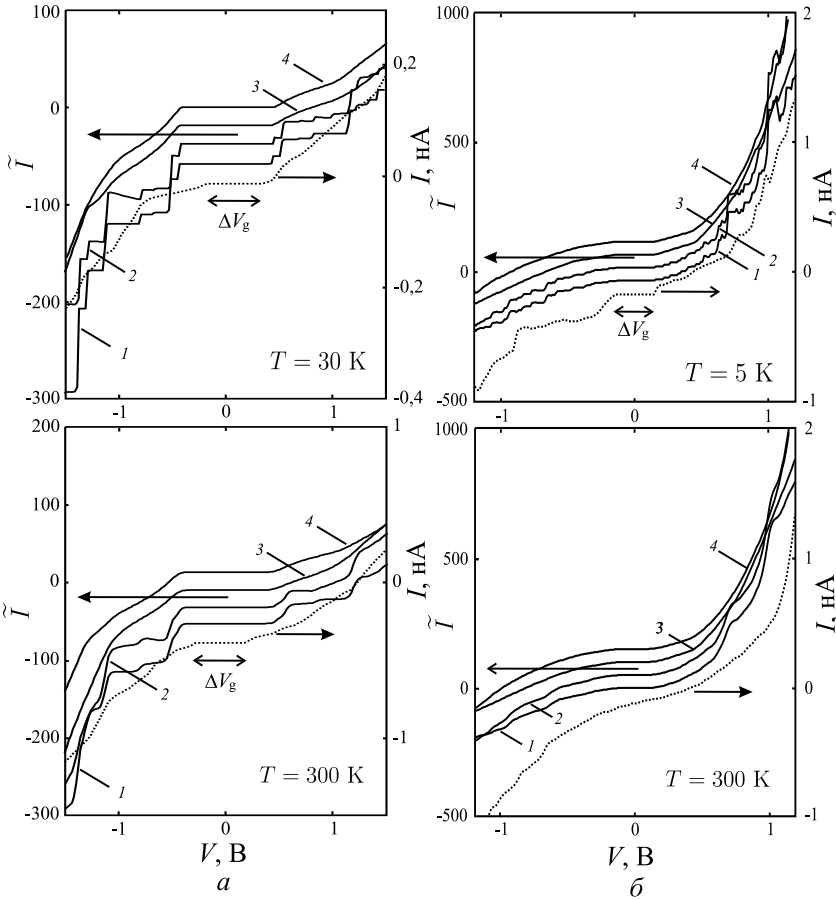


Рис. 6.22. Розрахункові залежності  $\tilde{I}(V)$  для Au структури на сфері (а) радіусом 1 нм й диску (б) радіусом 2 нм: 1 -  $T_e = T_i = T$  (тобто без урахування уширення і перегріву), 2 - з урахуванням тільки перегріву, 3 - з урахуванням тільки уширення, 4- з урахуванням уширення і перегріву. Пунктирні лінії - експериментальні криві

даються. Уширення рівнів з  $n_z = 2$  становить приблизно 0,7 еВ. Уширення енергетичних термів у сферах оцінено досить грубо і не враховує явної тривимірності задачі. Рис. 6.23 демонструє залежність уширення від товщини тунельного переходу.

Щілина струму  $\Delta V_g$  для немагічних острівців визначається лише енергією зарядження  $\tilde{E}_C$ . Перегрів неістотний в зоні щілини струму, оскільки закачувана енергія мінімальна. При  $T = 300$  К

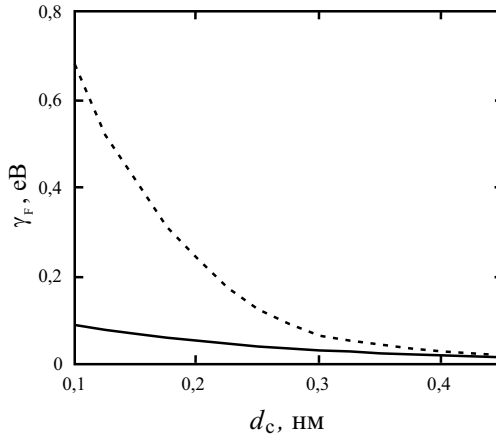


Рис. 6.23. Розрахункова залежність уширення робочої підзони  $\gamma_F$  від товщини переходу гранула – колектор для Au трьохелектродної структури на сфері з  $R = 1$  нм (суцільна лінія) та диску з  $R = 2$  нм (пунктирна лінія)

розрахункові й експериментальні значення  $\Delta V_g$  задовільно узгоджуються для структур на сферах. Ємність структури на диску, проте, чутлива до температури термостата. Це може бути зумовлено зміною форми острівця одноатомної висоти і його металевих властивостей унаслідок термічних флуктуацій.

На ВАХ, розрахованих без урахування уширення і перегріву, помітні дрібні квантові сходинки (унаслідок дискретності рівнів) і широкі сходинки кулонівської блокади. Із зростанням напруги зсуву струм протікає на фоні зростання температури електронного газу і для аналізу зручно користуватися диференціальними залежностями  $dI(V)/dV$ . Уширення і перегрів дають один і той самий результат – згладження ВАХ. Проте роль уширення набагато значніша.

Названі механізми стосуються основної нерівності роботи одноелектронних приладів  $\{\hat{E}_C, \Delta\varepsilon_F\} \gg k_B T$ , де необхідно тепер замінити  $\Delta\varepsilon_F$  на  $\Delta\varepsilon_F - \gamma_F$  і  $T$  на  $T_e$  ( $\gamma_F$  – “середнє” уширення рівнів поблизу ферміївського).

Одне із основних завдань одноелектроніки – створення стійких за формою і розміром ключових компонент елементної бази. Структури на металевих кластерах створити поки що не вдається. Можливо цю задачу вдасться виконати на пікоелектронному рівні, тобто на кластерах-ендофулеренах типу  $Zn@C_{28}$  (див. рис. 9.13). Вони зручні тим, що тунельні переходи можна досить точно організувати, оскільки діелектрична оболонка навколо ато-



ма металу стійка. Описати роботу приладу на такому кластері в простих моделях складно, зокрема через неможливість використати  $\tilde{E}_C$  на прямій і зворотній гілках ВАХ. Для цього треба знати енергію прилипання електронів і потенціал іонізації атома металу в оболонці атомів Карбону. Ефекту нагріву немає, бо немає колективу електронів провідності.

Термоемісійний струм визначається експоненціальним співвідношенням роботи виходу електронів гранули до кінетичної температури. Зміна струму буде істотною в разі змінення температури в десятки разів. Слід вважати, що уширення рівнів також треба враховувати при моделюванні термо- і фотоемісії в подібних структурах.

### **Основні запитання і завдання**

1. Сформулюйте принципи одноелектроніки: умови спостереження зарядних ефектів, квантовий опір тощо.
2. У чому полягає суть одноелектронного тунелювання?
3. Наведіть енергетичну діаграму тунельного контакту і прокоментуйте її.
4. Дайте визначення кулонівської блокади, кулонівських сходінок.
5. Наведіть приклади одноелектронних приладів на кластерах і технологію їх виготовлення. Які особливості вольт-амперних характеристик цих приладів?
6. Як зменшення розміру острівцевого електрода вплине на роботу приладу?
7. Для яких контурів і вузлів схеми рис. 6.4 використовують рівняння Кірхгофа? Запишіть ці рівняння.
8. У чому полягає суть “кулонівського діаманта”?
9. Яка причина виникнення струмової щілини на ВАХ одноелектронного транзистора?
10. У чому полягає суть нагрівання електронного газу у низькорозмірних структурах?
11. Вкажіть причину уширення енергетичних рівнів електронів у острівцевому електроді.
12. У чому полягає суть квантової інформатики? Що таке “кубіт”?

## Розділ 7.

# Спектроскопія низькорозмірних систем

### 7.1. Екситони в структурах

**Екситони в напівпровідниках.** Найпростіше збудження електронної системи напівпровідника виникає в разі переходу електрона з валентної зони у зону провідності. При цьому у валентній зоні залишається дірка. Електрон і дірка притягаються завдяки кулонівській взаємодії і можуть утворити квазічастинку, подібну до атома Гідрогену, чи, точніше, на позитроній, оскільки обидві частинки легкі. Цю квазічастинку, яка складається з електрона і дірки, називають *екситоном Ваньє–Мотта* або *екситоном великого радіуса*. Розміри екситону Ваньє–Мотта великі порівняно з періодом ґратки твердого тіла. Саме ця обставина дає можливість з певним наближенням розглядати взаємодію між електроном і діркою як кулонівську взаємодію двох точкових зарядів, ослаблену в  $\epsilon$  разів, де  $\epsilon$  – діелектрична проникність матеріалу.

Атоми або молекули кристала є диполями, які існують або самі по собі, або виникають під дією електричного поля, яке зсуває різноімненні заряди. Диполі намагаються повернутися так, щоб біля позитивної дірки утворилася екранувальна “шуба” з негативних зарядів, а біля негативних електронів – “шуба” з позитивних зарядів. Отже, відбувається ослаблення кулонівської взаємодії між електроном і діркою, відстань між якими  $r$ , сила притягання  $F = e^2/(\epsilon r^2)$ . Для напівпровідників характерні значення  $\epsilon > 10$ . *Екситоном малого радіуса (екситоном Френкеля)* називають зв'язаний стан електрона і дірки, які розміщені поблизу одного атома чи молекули [13, 20]. Екситони Френкеля характерні для молекулярних кристалів. Рух екситону Френкеля визначається передачею

збудження від одного атома (чи молекули) до іншого. При цьому радіус збудженого стану (радіус екситону Френкеля) приблизно дорівнює розміру атома. Тому екситони Ваньє–Мотта є зв'язаними станами електрона і дірки, які можуть розміщуватися в різних вузлах кристалічної ґратки, а екситони Френкеля можна вважати граничним випадком екситонів Ваньє–Мотта, якщо електрон і дірка розміщені в одному вузлі. Екситони Френкеля є і в біологічних структурах поза кристалічним упорядкуванням.

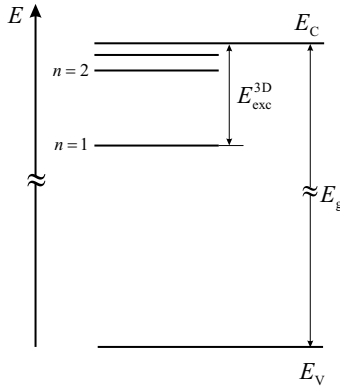


Рис. 7.1. Рівні енергії екситону

Хоча екситон складається з електрона і дірки, його можна вважати елементарною частинкою, якщо енергія взаємодії їх того самого порядку, що й енергія їхнього руху, а енергія взаємодії між двома екситонами незначна порівняно з енергією кожного із них. Екситон можна вважати елементарною квазічастинкою у тих явищах, де він виступає як ціле утворення, що не піддається діям, здатним його зруйнувати. Так, у спектрах поглинання і люмінесценції багатьох кристалів з'являються не пов'язані з домішками і дефектами вузькі смуги, зумовлені поглинанням і випромінюванням екситонів. Екситонні рівні енергії розміщено всередині забороненої зони поблизу дна зони провідності (рис. 7.1). Спектри поглинання містять воднеподібну серію ліній. Проте зареєструвати такі спектри, як правило, можна лише в напівпровідниках, які містять мало дефектів і домішок у разі глибокого охолодження кристалів до гелієвих температур.

Під час взаємодії екситонів з фотонами виникають нові квазічастинки і змішані екситонно-фотонні стани, так звані *поляритони*. Властивості поляритонів (наприклад, їх закон дисперсії) істотно відрізняються від властивостей як екситонів, так і фотонів. Поляритони відіграють істотну роль у процесах перенесення енергії електронного збудження в кристалі, вони зумовлюють осо-

бливості оптичних спектрів напівпровідників у зоні екситонних смуг і т. ін.

При малих концентраціях екситони поведуться в кристалі подібно до газу квазічастинок. Їх взаємодія стає істотною при високих концентраціях. Може утворитися зв'язаний стан двох екситонів – екситонна молекула (біекситон). Однак, на відміну від молекули водню, енергія дисоціації біекситону значно нижча, ніж його енергія зв'язку (ефективні маси електронів і дірок у напівпровідниках одного порядку). З підвищенням концентрації екситонів відстань між ними може стати сумірною з їх радіусом, що призводить до руйнування екситонів. Це може супроводжуватися виникненням “крапель” електронно-діркової рідини. Утворення електронно-діркових крапель у таких напівпровідниках, як Ge і Si, супроводжується появою нової широкої лінії люмінесценції, зсунутої у бік зменшення енергії фотона. Електронно-діркові краплі мають деякі цікаві властивості: високу густину електронів і дірок при малій (середній за об'ємом) концентрації, значну рухливість у неоднорідних полях тощо.

При низьких концентраціях екситон, що складається з двох ферміонів (електрона провідності і дірки), можна розглядати як бозон. Це означає, що можлива бозе-ейнштейнівська конденсація екситонів (накопичення значної їх кількості на нийнижчому енергетичному рівні). Бозе-ейнштейнівська конденсація може породити в кристалі незатухаючі потоки енергії. Проте, на відміну від рідкого He чи надпровідника, надтекучий потік екситонів може існувати не як завгодно довго, а лише протягом тривалості життя екситонів.

Спектр екситонів аналізують, розв'язуючи рівняння Шредінгера для електрона і дірки, що рухаються у періодичному полі кристала і взаємодіють один з одним за законом Кулона. При цьому можна довести, що екситон рухається як вільна частинка з масою  $M = m_e^* + m_h^*$ , де  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  – ефективні маси електрона, дірки. Водночас відносний рух електрона і дірки можна уявити як рух електрона навколо нерухомої дірки ( $m_{e,h}^* = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$  – зведена ефективна маса електронно-діркової пари).

Енергія зв'язку екситону, тобто енергія, необхідна для того, щоб розірвати екситон на електрон і дірку,

$$E_{\text{exc}}^{3D} = \frac{e^4 m_{e,h}^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} \equiv \frac{e^2}{2\epsilon a_{\text{exc}}}, \quad (7.1)$$

де

$$a_{\text{exc}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_{e,h}^*} \quad (7.2)$$

– ефективний (чи борівський) радіус екситону; індекс 3D означає, що екситон може рухатись у будь-якому напрямку. Як і для атома

Гідрогену, енергетичний спектр екситону можна записати як

$$E_n^{3D} = -E_{\text{exc}}^{3D} \frac{1}{n^2}, \quad (7.3)$$

де  $n$  – ціле число, а енергію відраховують від дна зони провідності.

Оскільки у більшості напівпровідників ефективна маса електрона приблизно на порядок менша від маси вільного електрона, з виразу (7.1) випливає, що екситони в напівпровідниках – це досить розряджені квазічастинки. Для них енергія зв'язку в тисячі разів менша, ніж енергія зв'язку електрона в атомі Гідрогену (13,5 eV). Ефективний радіус екситонів у напівпровідниках у сотні разів перевищує радіус Бора для атома Гідрогену. Так, для кристала GaAs енергія зв'язку  $E_{\text{exc}}^{3D} = 4,2$  меВ,  $a_{\text{exc}} = 15$  нм.

Малі значення енергії зв'язку екситонів у напівпровідниках ускладнюють спостереження екситонних переходів при температурі  $T = 300$  К, оскільки середня теплова енергія  $\sim 30$  меВ. Крім того, ефективність поглинання і заломлення світла на частоті екситонного переходу (сила осцилятора екситонного переходу) незначна через великі значення ефективного радіуса екситону.

Отже, створення напівпровідникових приладів, що могли б працювати на екситонних переходах ускладнюють дві обставини, [20]:

- незначна енергія зв'язку екситонів і розпад екситонів при кімнатній температурі для більшості напівпровідників;
- незначний внесок екситонних станів в оптичні константи напівпровідників через великі значення екситонних радіусів (незначні сили осциляторів екситонних переходів).

Частково підвищити енергію зв'язку екситонів можна в низькорозмірних структурах, тобто в структурах, лінійні розміри яких порівняні з  $a_{\text{exc}}$ . При  $l < a_{\text{exc}}$  екситон не існує, оскільки невизначеним є його квазіімпульс. Якщо обмеження руху відбувається в одному напрямку (у шарі з поперечним розміром  $d \ll a_{\text{exc}}$ ), то екситон стає двовимірним і його енергетичний спектр

$$E_n^{2D} = -E_{\text{exc}}^{3D} \frac{1}{(n - 1/2)^2}. \quad (7.4)$$

Отже, енергія зв'язку 2D при  $n = 1$  зростає у 4 рази, а його ефективний радіус зменшується вдвоє порівняно з тривимірним екситоном. У цьому разі спостерігається такий екситонний стан, в якому електрон і дірка взаємодіють не тільки електростатично, а й за допомогою поляризаційної взаємодії, яка може переважати.

Останнім часом у фізиці напівпровідників намітилась різка зміна інтересів на користь гетеросистем зниженої розмірності. До них належать квантові ями, квантові нитки і квантові точки, а також перехідні стани між ними. Змінюючи розмірність і регулюю-

чи величину квантового обмеження, можна радикально змінювати енергетичний спектр системи. Це сприяє не тільки вирішенню фундаментальних проблем квантової механіки і фізики напівпровідникових кристалів, а й створенню абсолютно нових напівпровідникових приладів. З'явився навіть термін “зонна інженерія” подібно до “генної інженерії” в біології на позначення штучного створення нових матеріалів із заданою зонною структурою або із заданим спектром електронних енергетичних рівнів.

**Екситони в структурах із квантовими ямами.** Квантові ями – це планарні гетероструктури, в яких нанометрових розмірів шар одного напівпровідника розміщено між шарами іншого. Наприклад, у гетероструктурі  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs (рис. 7.2), де  $x$  – атомна концентрація алюмінію, ширина забороненої зони внутрішнього шару GaAs менша від ширини забороненої зони сполуки, яка утворює зовнішні (бар’єрні) шари. Для електронів провідності, як і для дірок у валентній зоні, внутрішній шар GaAs відіграє роль потенціальної ями, яка обмежує рух уздовж осі  $z$  (у площині, перпендикулярній до  $z$ , рух залишається вільним). Просторове обмеження руху називають конфайнментом (від англ. confinement – полон).

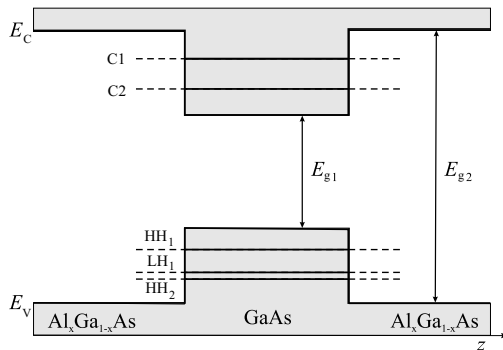


Рис. 7.2. Схема підзон розмірного квантування в гетероструктурах з квантовою ямою

Енергетичним спектром системи визначається її відгук на зовнішнє електромагнітне збурення. Так, в атомах і молекулах оптичні спектри випромінювання і поглинання складаються з вузьких ліній, сукупність яких є характерною лише для цього атома чи молекули.

Один із найпростіших збуджених станів кристала можна уявити як перехід електрона з валентної зони в зону провідності. Електрон може переносити енергію збудження (і негативний електричний заряд), а вакантне місце (дірка), яке залишилося у ва-

лентній зоні, також беручи участь у перенесенні енергії збудження, переносить позитивний заряд. Електрон і дірка можуть змінювати свої квазіімпульси залежно від роду взаємодії в системі. Їхнє поведіння, наприклад у зовнішньому електричному полі, істотно залежить від взаємодії між електронами й іонами всього кристала. Щоб описати рух зарядів у кристалі, вводять так звані ефективні маси електрона і дірки. Структура валентної зони допускає наявність дірок двох сортів – так званих важких і легких дірок з відповідними ефективними масами  $m_{\text{HH}}$  і  $m_{\text{LH}}$ .

Перехід електрона провідності на вакантне місце у валентній зоні (анігіляція електрона і дірки) супроводжується випромінюванням кванта світла з частотою  $\omega_n = E_g/\hbar$ . Наявність таких збуджених станів, як екситони Ванье, є причиною появи в оптичних спектрах випромінювання і поглинання напівпровідників досить різких піків при  $\omega_n < E_n^{3\text{D}}/\hbar$ . Зокрема, може проявлятися воднеподібна серія піків при частотах

$$\omega_n = E_n^{3\text{D}}/\hbar. \quad (7.5)$$

При  $n \rightarrow \infty$  ця серія сходиться до  $\omega_n = E_g/\hbar$ . В реальних напівпровідниках випромінювання і поглинання на частотах  $\omega_n$  зазвичай відбувається при низьких температурах. Середня теплова енергія достатня для того, щоб через короткий час (менший за час випромінювання екситоном кванта світла) 3D екситон з енергією зв'язку близько 5 меВ розпався на його складові: електрон і дірку. Екситонних ліній (7.5) в оптичних спектрах при кімнатній температурі, природно, немає. Спостереження таких ліній в наноструктурах ставить насамперед питання про енергію зв'язку екситону в низькорозмірних системах.

Порівняно нескладно отримати точний розв'язок задачі для 2D екситону Ванье. Енергетичний спектр 2D екситону має вигляд (7.2). Подальше зниження розмірності системи до одиниці призводить до досить значного результату: серія рівнів (7.2) зберігається, проте з неї випадає нижній рівень, енергія якого наближається до  $-\infty$ . Це означає, що в 1D системах екситонів Ванье фактично немає внаслідок надзвичайно швидкого зростання енергії взаємодії електрона і дірки при  $r \rightarrow 0$ .

Наноструктури, як правило, не є строго 2D, 1D чи 0D системами. Відмінність діелектричних проникностей компонентів наноструктури, наприклад, матеріалів квантової ями і бар'єрних шарів, також породжує неоднорідну поляризацію структури. Виявляється, що при  $r \ll d$  має місце логарифмічна залежність енергії взаємодії від відстані:

$$U(r) = \frac{2e^2}{\epsilon d} \ln \frac{d}{r} + \text{const}, \quad (7.6)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність матеріалу квантової ями. Отже, на маленьких відстанях взаємодія внаслідок конфайнмента й електричної неоднорідності структури істотно відрізняється від однорідного, що позначається на значенні енергії зв'язку 2D екситону в основному ( $n = 1$ ) стані:

$$E_1 = \frac{e^2}{\epsilon d} \left[ \ln \left( \left( \frac{\epsilon}{\epsilon'} \right)^2 \frac{d}{a_{\text{exc}}} \right) + \text{const} \right], \quad (7.7)$$

де  $\epsilon'$  – діелектрична проникність бар'єрних шарів.

Характерно, що ефективний борівський радіус екситону набагато більший від ширини квантової ями:  $a_{\text{exc}} \gg d$ . За умови виконання цієї нерівності логарифм у рівнянні (7.7) набуває великих значень, і енергія основного стану екситона в квантовій ямі істотно відрізняється від значення з (7.2). При  $\epsilon' \ll \epsilon$  може виявитися, що  $|E_1| > |E_1^{2D}|$ , оскільки внаслідок тунельного проникнення електрона і дірки в зону бар'єрних шарів з незначною діелектричною проникністю ефективно збільшується їх кулонівська взаємодія.

Порівнюючи результати, отримані для 3D і 2D екситонів, зі значеннями енергії зв'язку, визначеними з оптичних експериментів у реальних структурах з квантовими ямами, можна перекоонатися в тому, що поведження екситонів у таких структурах не можна задовільно описати на основі простих 3D чи 2D моделей. Властивості реального екситону відповідають проміжному стану між властивостями 3D і 2D екситонів. Можна припустити, що ці властивості відповідають екситону, розміщеному в деякому просторі дробової розмірності  $\alpha$ , причому  $2 < \alpha < 3$ . Енергетичний спектр зв'язаних станів має вигляд

$$E_n^{\alpha 3D} = - \frac{E_n^{3D}}{\left( n - \frac{\alpha-3}{3} \right)^2}. \quad (7.8)$$

На жаль, немає фізично обґрунтованого способу вибору величини  $\alpha$  для конкретної структури з квантовою ямою. Досить вдалим є припущення, що  $\alpha$  може бути пов'язане з безрозмірним параметром  $\gamma$ , який визначається відношенням середньої відстані між електроном і діркою уздовж осі  $z$  до ефективного борівського радіуса екситону. У 3D просторі  $\gamma \rightarrow \infty$ , а в 2D просторі  $\gamma \rightarrow 0$ .

Можна запропонувати простий вираз для дробової розмірності, що відповідає граничним випадкам  $\alpha = 3 - \exp(-\gamma)$ . Оскільки  $\gamma$  залежить від ширини  $d$  квантової ями, то можна побудувати залежність енергії зв'язку екситону від  $d$  (рис. 7.4). При  $d \rightarrow \infty$  енергія зв'язку наближається до свого граничного 3D значення; при  $d \leq a_{\text{exc}}$  енергія зв'язку помітно зростає, не досягаючи, проте, граничного 2D значення. При  $d \rightarrow 0$  зниження енергії зв'язку зумовлене тим, що при зменшенні  $d$  електрон і дірка локалізовані



переважно в зонах бар'єрних шарів, тому енергія зв'язку наближається до 3D значення, характерного для матеріалу бар'єрів.

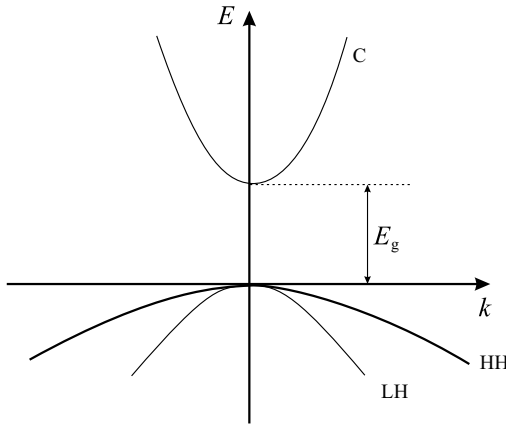


Рис. 7.3. Залежність енергії від хвильового числа: зона провідності (C) і валентні зони важких (HH) і легких (LH) дірок для  $k \leq \pi/a$

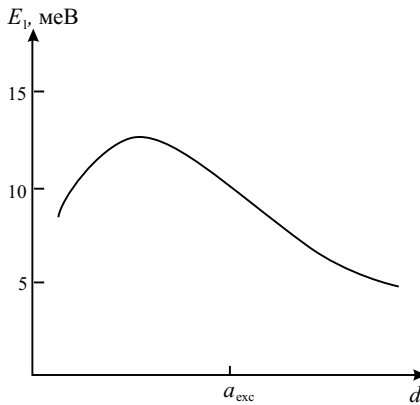


Рис. 7.4. Енергія зв'язку екситону в основному стані як функція ширини квантової ями

Однак екситонні спектри реальних напівпровідникових наноструктур значно складніші. Наявність потенціалу, що забезпечує конфайнмент електронів і дірок і розмірне квантування їхнього енергетичного спектра, є причиною того, що, наприклад, у структурі з квантовою ямою кожна із енергетичних зон розпадається на систему 2D підзон.

Імовірно, що у квантовій ямі мають виникати екситони різних типів, пов'язані, наприклад, з підзонами розмірного квантування валентної зони важких дірок і зони провідності. Можливе також виникнення екситонів, пов'язаних з підзонами легких дірок і підзонами провідності (рис. 7.3). Дійсно, в оптичних спектрах ідеальних наноструктур спостерігається до десятка екситонних серій, кожену із яких можна упевнено вважати екситонами зазначених типів, незважаючи на те, що підзони легких і важких дірок не є повністю незалежними.

Взаємозв'язок НН- і ЛН-підзон, так зване змішування станів важких і легких дірок, підсилюється зі зростанням квазіімпульсу дірки, внаслідок чого в деяких діркових підзонах ефективні маси можуть стати негативними. Нехай  $m_h^* < 0$  – ефективна маса дірки в такій підзоні. Взаємодія цієї дірки з електроном (з ефективною масою  $m_e^*$ ) в одній із підзон провідності характеризується зведеною масою  $m_{e,h}^*$ , яка залежно від співвідношення між  $m_e^*$  і  $m_h^*$  може бути як позитивною, так і негативною. В останньому випадку пара не може мати зв'язаних станів, оскільки сила кулонівської взаємодії електрона і дірки спричинює відносне прискорення, що відповідає їх взаємному відштовхуванню.

Негативній ефективній масі зобов'язана своїм існуванням своєрідна квазічастинка, яка відповідає зв'язаному стану двох дірок. Нескладно уявити структуру з квантовою ямою, в якій дві діркові підзони мають різні за знаком ефективні маси, а їхня зведена маса негативна. У разі збудження дірки у таких підзонах можуть взаємно притягуватися, внаслідок чого утворюються зв'язані стани.

Подібний екситон, на відміну від звичайного електрично нейтрального, має позитивний заряд, що дорівнює подвоєному елементарному заряду. В оптичних спектрах йому може відповідати серія, яка, однак, сходиться не у фіолетову, а в червону ділянку спектра, тобто в ділянку нижчих частот. Такий ефект не є особливою властивістю наноструктур: так звана зворотна воднеподібна серія спостерігалася на кристалах йодиду бісмуту і була інтерпретована саме як наслідок виникнення зв'язаних станів двох дірок чи двох електронів.

Максимальне значення енергії зв'язку екситона істотно не перевищує 10 меВ, тому властивість екситонних спектрів наноструктур виявляється аж до кімнатної температури потребує відповідного пояснення. Екситон – квазічастинка, однією із найважливіших характеристик якої є тривалість життя. Можливо, у помітному зростанні тривалості його життя в ідеальних наноструктурах слід шукати причину цього ефекту. Збільшення тривалості життя може бути пов'язано з високим ступенем атомного упорядкування і відносно незначним вмістом домішок в зоні квантової ями, а також з пригніченням (через квазідвовимірний характер екситонів)

деяких каналів взаємодії з тепловими коливаннями атомів.

Дійсно, гетеромежі в реальних структурах із квантовими ямами – це острівці атомної висоти, розміри яких істотно перевищують характерний розмір екситону. Рух екситону в межах кожного острівця є вільним, а тривалість його життя обмежується лише взаємодією з тепловими коливаннями. Внаслідок цього час вільного пробігу екситону може виявитися більшим за час, необхідний для випромінювання кванта світла  $\tau \sim 10^{-8} \dots 10^{-7}$  с.

Острівцевий характер гетеромежі допускає наявність в одній і тій самій структурі шарів квантових ям різної товщини, відмінних на одну міжатомну відстань. Рівні розмірного квантування електронів і дірок, а також їх екситонні спектри в таких шарах можуть помітно різнитися. Зокрема, при такій зміні товщини зведена маса пари для однієї із 2D підзон може змінити знак. Як наслідок, екситон певного типу може виявлятися в оптичних спектрах структури.

Сильна залежність екситонних спектрів від параметрів квантової ями є основою методу діагностики якості наноструктур, зокрема визначення їхніх геометричних розмірів.

**Екситон у надґратках.** Надґраткою (superlattice) називають гетеросистему з численними квантовими ямами, бар'єри яких тунельнопрозорі для електронів (дірок). Як правило, для цього необхідні товщини бар'єрів в декілька нанометрів. Для надґратки транспортування носіїв струму стає можливим як уздовж, так і впоперек шарів. Проте зонна структура системи повністю перебудовується і більше не є еквівалентною ні структурі рівнів квантової ями, ні структурі вихідних матеріалів ями і бар'єрів.

З'являються нові заборонені й дозволені міні-зони; ширина дозволених міні-зон зростає, а заборонених – падає зі зменшенням ширини бар'єрів і підвищенням енергії та номера рівня  $n$ . Цікаво, що густина станів також втрачає простий східчастий характер (1.5). Кожна міні-зона дозволених станів має власний закон дисперсії і, відповідно, власну ефективну масу електронів чи дірок. До особливостей густини станів у міні-зонах може бути "прив'язаний" власний екситон. При цьому його місце не обмежується низькоенергетичним краєм кожної міні-зони, він може вибирати й іншу особливу точку зонної структури. Енергія зв'язку екситону в надґратці на краях міні-зон знижується відносно відповідних квантових ям з непрозорим бар'єром.

У системі електронних станів, які характеризують надґратку, роль домішок і дефектів можуть відігравати будь-які порушення періодичної послідовності шарів. Наприклад, від періодично повторюваного збою у вигляді розширеного бар'єра може виникнути домішковий рівень у забороненій міні-зоні, яка розміщується на місці колишнього суцільного спектра дозволених станів матеріалу бар'єра.

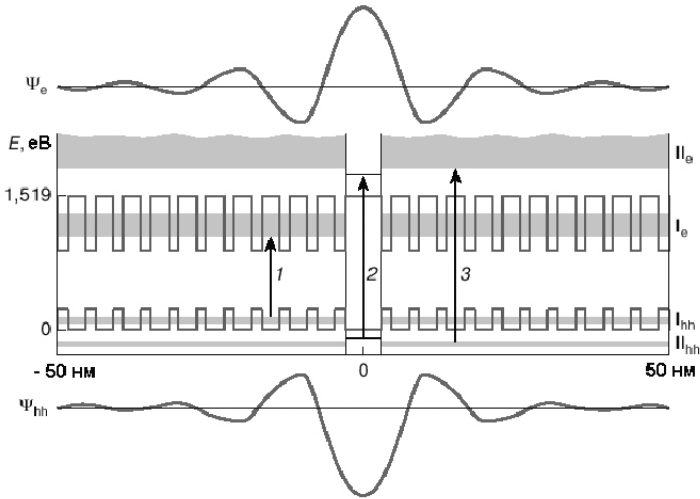


Рис. 7.5. Фрагмент надгратки з періодично повторюваним розширеним бар'єром (у центрі), створеної на базі гетеросистем  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  з дотриманням умови бреггівської локалізації електронних хвильових функцій над бар'єром. Верхня і нижня криві – хвильові функції локалізованих електронів і дірок. Вертикальними стрілками позначено оптичні переходи в екситонні стани: 1, 3 – між краями відповідно перших і других міні-зон; 2 – переходи між надбар'єрними локалізованими станами електрона і дірки

Ефект можна істотно підсилити, якщо розміри елементів надгратки підібрати так, щоб задовольнити бреггівським умовам відбиття на відрізках надгратки, які оточують бар'єр. Це спричинює сильну локалізацію електронної хвильової функції в надбар'єрній зоні оточення (рис. 7.5).

Екситон у квантових нитках подібний до екситону в об'ємному кристалі за наявності сильного магнітного поля. У цьому разі поперечним розміром (радіусом) нитки є магнітна довжина  $\lambda = (e^2\hbar/c)^{1/2}$ , а всі збуджені стани двічі вироджені внаслідок симетрії.

Першим видом об'єктів, продуктивним для дослідження квантових точок, виявилися нанокристали напівпровідникових сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  у склоподібній матриці. Нанокристали практично сферичної форми отримували внаслідок кристалізації відповідних компонентів, уведених у силікатне скло під час його охолодження і перекристалізації в процесі подальшої термообробки. Такі кристали мали відповідний розподіл за розмірами, внаслідок чого виникало неоднорідне розширення спектральних ліній

пропускання, відбиття або люмінесценції.

За допомогою оптичної спектроскопії ближнього поля спостерігали спектр люмінесценції маленької ділянки зразка, що містить мінімальну кількість нанокристалів. Встановлено, що широка лінія, утворена сукупністю нанокристалів з невеликим розкидом радіусів, у разі зменшення розмірів кристалів замінюється вузькими лініями, характерними для атомної спектроскопії.

Досліджуючи енергетичний спектр квантової точки, слід розрізняти два граничних випадки:  $a \ll a_{e,h}^*$  і  $a \gg a_{e,h}^*$ .

У першому випадку спектр визначається переважно електронами. Оскільки в режимі сильного квантування електростатична взаємодія електрона і дірки слабка і набагато менша за кінетичну енергію екситону, то

$$E_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^* a^2} \beta_{l,n} \quad (7.9)$$

де  $\beta_{l,n}$  – універсальний набір чисел, що є коренями функцій Бесселя;  $l$  і  $n$  – квантові числа (орбітальний момент кількості руху і номер кореня функції Бесселя).

Для міжзонних переходів між першими рівнями розмірного квантування електронів і дірок край поглинання визначається зворотною зведеною масою електрона і дірки та радіусом нанокристала:

$$E_{0,1} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e,h}^* a^2}. \quad (7.10)$$

З урахуванням кулонівської взаємодії маємо червоний зсув ліній. Однак екситонні поправки до положень спектральних ліній стають неістотними при дуже маленьких радіусах нанокристалів.

У разі виконання другої умови короткохвильовий зсув ліній розмірного квантування стає незначним і спектр може змінитися тільки внаслідок квантування екситону як цілого, якщо для основного стану  $n = 1$ :

$$E_{0,1} = E_g - E_n^{3D} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M a^2}. \quad (7.11)$$

Типовий вигляд спектрів поглинання нанокристалом Cd різних середніх радіусів наведено на рис. 7.6. Видно, що при одній і тій самій кількості напівпровідникової компоненти в склі край поглинання зсувається більш ніж на 1 еВ зі зменшенням радіуса  $a$  від 32 до 1,2 нм. Завдяки розмірному квантуванню колір скляного бруска з нанокристалом Cd змінюється від цілком прозорого (1,2 нм) до густо-червоного (32 нм).

Уявлення про екситони важливі для всіх міжзонних оптичних процесів, які відбуваються в низькорозмірних системах. Це пов'язано з неможливістю повного екранування в них кулонівської взаємодії електрона і дірки, які народжуються внаслідок поглинання кванта світла. Крім того, енергія зв'язку і сила осцилятора екситонних станів зростають зі зменшенням розміру системи. Підкреслимо, що енергія зв'язку екситонів обернено пропорційна першому степеню найменшого розміру системи. Однак виникають проблеми, пов'язані із застосуванням в обчисленні енергії зв'язку статичної діелектричної проникності кристала і навіть ефективної маси.

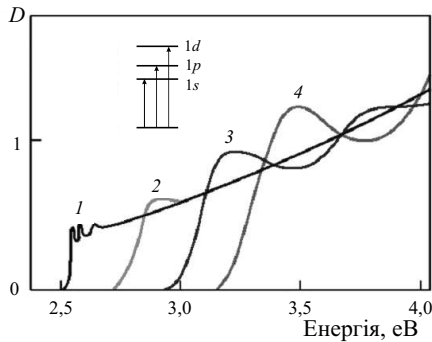


Рис. 7.6. Спектри оптичної густини  $D$  зразків, що містять нанокристали Cd різних радіусів: 1 – 32; 2 – 2,3; 3 – 1,5; 4 – 1,2 нм

Незначна енергія зв'язку і значний ефективний розмір екситонів в об'ємних напівпровідниках і напівпровідникових наноструктурах типу напівпровідник – напівпровідник з більшою шириною забороненої зони, яка виконує роль бар'єра, зумовлені насамперед великими значеннями діелектричної проникності напівпровідника. В наноструктурах, що складаються з напівпровідника і діелектрика, можна отримати значне підсилення взаємодії між електроном і діркою всередині напівпровідникового шару чи нитки.

Для тонкого напівпровідникового шару чи нитки, оточених діелектриком, більшість силових ліній проходить через діелектрик, діелектрична проникність якого  $\epsilon_d \ll \epsilon_s$ . Для дуже тонких квантових ниток (граничний випадок) сила кулонівської взаємодії між електроном і діркою на відстані  $z \gg (\epsilon_s/\epsilon_d)d_s$ , де  $d_s$  – поперечний розмір напівпровідникової нитки,  $F \approx e^2/(\epsilon_d z^2)$ . Для цього випадку ефективна діелектрична проникність системи напівпровідник – діелектрик дорівнює діелектричній проникності діелектрика, хоча як електрон, так і дірка розміщуються в напівпровідниково-

вому шарі чи напівпровідниковій нитці.

Для циліндричних квантових ниток з діаметром у декілька десятків нанометрів, оточених діелектриком, енергія екситонів зростає до 100 меВ, а ефективний об'єм одного екситону зменшується як  $(d_s/a_{\text{exc}}^{3D})^{8/3}$ . При цьому зростає імовірність поглинання і випромінювання на частоті екситонного переходу.

## 7.2. Електромагнітне поглинання металевими квантовими точками

Оптичні вимірювання є традиційно одним із прямих способів спостереження властивостей металевих і напівпровідникових частинок малих розмірів. Розмірні характеристики кластерів залежать від властивостей дисперсних середовищ, а їх дослідження важливе для розроблення оптично ефективних покриттів. Наприклад, за допомогою гальмівного випромінювання низькоенергетичних електронів на частинках конденсованої дисперсної фази в плазмі й на металевих кластерах можна проводити діагностику середовища.

Вимірюваннями інфрачервоного поглинання металевими частинками радіуса  $R = 1...10$  нм у смузі частот  $\tilde{\nu} = 10...100$  см<sup>-1</sup> виявили аномалію, яка на декілька порядків перевищує оцінку електричного дипольного поглинання. В експериментах вимірювали коефіцієнт поглинання  $\gamma$  спеціально виготовлених діелектричних “пігулок”, які містять суспензію частинок приблизно сферичної форми й однакового радіуса. Величина  $\eta = \frac{4}{3}\pi R^3 n_c$  характеризує частку наночастинок концентрації  $n_c$  в діелектричній матриці. Якщо  $\eta \ll 1$ , то кореляцією між частинками можна знехтувати і  $\gamma(R, \tilde{\nu}) = n_c \sigma(R, \tilde{\nu})$ , де  $\sigma(R, \tilde{\nu})$  – переріз поглинання хвилі частинкою.

З експериментальних даних, отриманих при температурі  $T = 4,2$  К, за спеціальною методою виділено значення безрозмірного фактора поглинання  $K_{\text{eff}} = \sigma(R, \tilde{\nu})/(\pi R^2)$  (рис. 7.7). Експериментальні залежності  $K_{\text{eff}}(\tilde{\nu})$  пояснюються наявністю “електрооптичного” ефекту, аналогічного ефекту Франца–Келдиша в напівпровідниках за наявності зовнішнього постійного електричного поля. Передбачалося, що роль зовнішнього поля, яке стимулює поглинання електромагнітної хвилі, виконує “власне” електричне поле поверхневого шару. Однак це поле, як відомо з розрахунків методом функціонала густини, зосереджене у вузькому поверхневому шарі. Воно охоплює тільки зовнішню координаційну сферу атомів, експоненційно убуваючи з обох боків поверхні. Тому для частинок, які містять уже кілька координаційних сфер, цим ефектом можна знехтувати.

Прості обчислення доводять, що в поглинанні аномалії немає, а

експериментальні залежності задовільно інтерпретуються в рамках класичної електродинаміки з огляду на магнітне дипольне поглинання і дифузійне розсіювання електронів на стінках частинки.

Незважаючи на те що електромагнітному поглинанню частинок присвячено безліч теоретичних досліджень, передбачені розміри та частотні залежності  $\sigma(R, \tilde{\nu})$  виявилися занадто перебільшеними [19]. Це стосується переважно спроб виявити квантові ефекти в дипольному поглинанні. Для гелієвих температур квантуванням рівнів у частинках можна знехтувати при  $R > 1,5$  нм (у всякому разі врахування квантування зумовлює появу коефіцієнта 5...10, але не зміну на порядки величин). Частка поверхневих атомів визначається відношенням площі поверхні частинки до її об'єму і є малопомітною величиною для частинок радіуса  $R > 2$  нм. Енергетику таких частинок можна описати квазікласично. Квазікласичний підхід добре зарекомендував себе при описі фотоемісії з малих частинок Ag і Au, детально дослідженої експериментально.

Розглянемо поглинання інфрачервоного випромінення малими частинками, розміри яких менші за довжину вільного пробігу електронів у масивному металі (при кімнатній температурі для Al – це 30 нм) і набагато менші за довжину електромагнітної хвилі. У цьому разі поле у масштабі частинки є однорідним і для оцінок придатна теорія Мі [2, 6]. Переріз поглинання частинки визначається комплексними електричною  $\alpha_e$  і магнітною  $\alpha_m$  поляризованостями:

$$\sigma = \frac{4\pi w}{c} \text{Im}(\alpha_e + \alpha_m), \quad (7.12)$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі, а знак  $\text{Im}$  позначає уявну частину.

Для щільноупакованих сферичних частинок поверхня частинки має “шорсткість” принаймні атомного масштабу і дифузійне розсіювання електронів на стінках є фізично прийнятним. Ефективна частота зіткнень електронів у частинці

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{R}, \quad (7.13)$$

де  $\tau_0$  – час релаксації електрона в масивному металі;  $v_F$  – швидкість електронів на поверхні Фермі.

Оцінки дають підстави стверджувати, що для досліджуваних розмірів частинок при  $T = 295$  К ефективна частота зіткнень визначається однаковою мірою електронно-фононним розсіюванням в об'ємі й розсіюванням електрона на стінках, а при  $T = 4$  К - лише другим доданком у формулі (7.13).



Вдалині від плазмового резонансу ( $w \ll w_p$ ), використовуючи вираз (7.12) і визначення діелектричної функції

$$\varepsilon = 1 - \frac{w_p^2}{[w^2 + iw/\tau_{\text{eff}}]},$$

маємо

$$K_{\text{eff}} = \frac{12\pi\tilde{\nu}^2 cR}{\sigma_D} \left( 1 + \frac{16\pi^2 R^2 \sigma_D^2}{90Ac^2} \right), \quad (7.14)$$

де  $\sigma_D$  – статична провідність Друде,  $w_p^2 = 4\pi\bar{n}e^2/m$ ,  $\bar{n}$  – концентрація електронів,  $A$  дорівнює 1 і  $w^2\tau_{\text{eff}}^2$  для  $w\tau_{\text{eff}} \ll 1$  і  $w\tau_{\text{eff}} \gg 1$ , відповідно [19].

Результат для  $w\tau_{\text{eff}} \ll 1$  отриманий при розрахунку коефіцієнта поглинання  $\gamma$  згідно теорії Максвелл–Гарнет за умови малої концентрації металевих частинок в діелектричній матриці в лінійному за  $\eta \ll 1$  наближенні. Другий доданок у (7.14) відповідає магнітному дипольному поглинанню (вихровим струмам) і приблизно дорівнює  $(R/(22r_s))^4$ . Для Al – частинок при  $R > 2$  нм магнітна частка поглинання в (7.14) превалює над електричною.

На рис. 7.7 наведені дані обчислень за формулою (7.14). Мо-

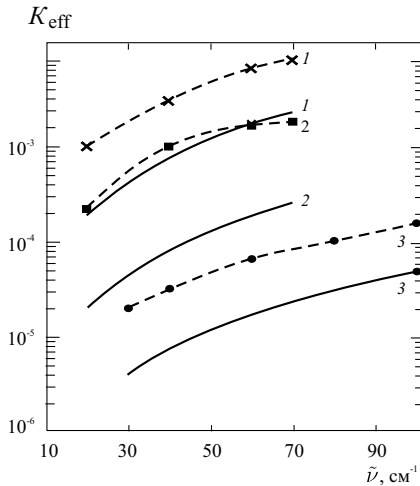


Рис. 7.7. Залежність фактора поглинання для частинок: 1 – Au ( $R = 70$  нм), 2 – Ag ( $R = 40$  нм), 3 – Al ( $R = 18,3$  нм). Суцільні лінії – розрахунок за формулою (7.14), штрихові – експериментальні залежності

жна відзначити кількісне узгодження розрахункових і експериментальних кривих. Непогано відтворюється частотна залежність  $K_{\text{eff}}(\tilde{\nu})$ . Спостерігається також слабка температурна залежність

$K_{\text{eff}}$ , яка відповідає результатам вимірювань. Кількісне розходження може визначатись як несферичністю форми частинок і розмитістю її поверхні, так і наявністю на ній оксидної плівки.

### 7.3. Балістична провідність квантових ниток

Звернімося до питання про провідність квантових ниток. Найцікавішим є дослідження коротких ниток (довжина їх  $L$  менша від довжини вільного пробігу електронів і визначається розсіюванням на домішках та дефектах нитки). При цьому електрон, що вилетів з одного контакту, долітає до другого контакту без зіткнень.

Нехай є балістична одновимірна структура з металевими контактами, між якими приклали різницю потенціалів  $V$ . Контакти можна розглядати як електронні резервуари, що характеризуються хімічними потенціалами  $\mu_1$  і  $\mu_2$ , причому  $\mu_1 - \mu_2 = eV$ . При низьких температурах електрони в резервуарах повністю вироджені. В області енергій  $E < \mu_2$  стани в лівому і правому контактах повністю заповнені, тому електрони з цих станів не можуть створювати струму в ланцюзі. Такий струм пов'язаний виключно з електронами з енергетичного інтервалу  $\mu_2 < E < \mu_1$ , де в лівому контакті є електрони, що вилітають у нитку, а стани правого контакту порожні і здатні ці електрони прийняти. Розрахуємо силу струму, що виникає.

Якщо електрон має імпульс  $p_x$  і, отже, швидкість  $p_x/m$ , то його внесок у струм дорівнює  $-ep_x/(Lm)$ . Щоб отримати повну силу струму  $I$ , треба скласти такі внески від усіх електронів нитки з енергіями в інтервалі від  $\mu_1$  до  $\mu_2$ :

$$I = \frac{-e}{mL} \sum_{i,p_x} p_x, \quad \mu_2 < E_i + \frac{p_x^2}{2m} < \mu_1. \quad (7.15)$$

Якщо різниця  $\mu_1 - \mu_2$  незначна, то електрони наявні лише в підзонах з енергіями  $E_i < \mu_2$ , причому імпульси їх лежать в інтервалі завдовжки  $\Delta p = -eVm/p$  поблизу імпульсу  $\sqrt{2m(\mu_2 - E_i)}$ . В інтервалі  $\Delta p$  кількість різних електронних станів визначається виразом  $\Delta pL/(2\pi\hbar)$ . У цьому разі рівняння для повної сили струму має вигляд

$$I = e^2VN/(2\pi\hbar), \quad (7.16)$$

де  $N$  – кількість рівнів (підзон), що лежать нижче від рівня хімічного потенціалу, тобто містять електрони. Отже, провідність

(кондактанс) балістичної квантової нитки можна записати так:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} N. \quad (7.17)$$

Ця формула має загальний характер і не залежить ні від характеристик нитки (за винятком кількості заповнених рівнів), ні від умов вимірень. Оскільки електрони описуються моделлю ефективної маси, то їх вільний рух уздовж осі нитки характеризується квадратичною залежністю енергії від імпульсу. Проте формула (7.17) залишається справедливою і при довільному законі дисперсії  $E(p_x)$ . При цьому швидкість електрона із заданим  $p_x$  дорівнює  $dE/dp_x$ , а кількість станів в інтервалі енергій  $\Delta E$  становить

$$\frac{L}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{dE}{dp_x} \right\}^{-1} \Delta E.$$

Інтегруючи їх добуток за інтервалом енергій  $eV$ , одержуємо формулу (7.17).

Наявність скінченної провідності у системі означає, що в разі прикладання до неї напруги  $V$  в системі протікає струм і виділяється енергія  $\sigma V^2$  в одиницю часу. Це аналог ефекту Джоуля–Ленца у звичайному провіднику. В класичній фізиці джоулеві втрати визначаються передачею енергії електронів кристалічній ґратці внаслідок зіткнень. Оскільки у балістичній нитці електронних зіткнень немає, то теплові втрати відбуваються не в самій нитці, а в контактах, причому в обох контактах порівну.

Відомо, що в системі вирождених електронів все струмоперенесення здійснюється електронами на рівні Фермі. Тобто всі електрони, які надходять у лівий контакт із зовнішнього ланцюга, мають енергію  $\mu_1$ . Йдуть же з контакту в нитку електрони з інтервалу енергій  $\mu_2 < E < \mu_1$ , тобто з середньою енергією  $\langle E \rangle = (\mu_1 - \mu_2)/2$ . Якщо вважати, що розподіл електронів у лівому контакті рівноважний і не змінюється з часом, то кожний електрон, що приходить із зовнішнього ланцюга, внаслідок розсіювання в контакті має віддати кристалічній ґратці енергію  $\langle E \rangle$ . Аналогічна ситуація і в правому контакті. В нього з нитки надходять електрони з енергіями від  $\mu_2$  до  $\mu_1$ . Зрівноважуючись, вони мають “охолоджуватись” до значення  $\mu_2$  і тим самим віддати енергію, що також дорівнює  $\langle E \rangle$ .

Цікаво простежити, як залежить провідність балістичної нитки від концентрації електронів у ній. Концентрацію можна змінювати за допомогою напруги, що подається на додатковий електрод, відокремлений діелектриком (як в МДН-структурах). При низьких температурах електрони заповнюють стани з найнижчими енергіями. В кожному стані може перебувати по два електрони

з протилежними спінами. Повну кількість можливих станів можна розрахувати так само, як це було зроблено при виведенні формули (7.17) для провідності.

Встановлено, що поки кількість електронів на одиницю довжини нитки  $n$  менша ніж  $2\sqrt{2m(E_2 - E_2)}/(\pi\hbar)$ , то всі вони розміщуються на першому квантовому рівні й провідність нитки  $\sigma = e^2/(\pi\hbar)$ . Як тільки концентрація їх перевищить це значення, частина електронів буде вимушена розміститися на другому рівні і в провідності з'явиться додатковий член  $e^2/(\pi\hbar)$ , що описує внесок цього рівня, а провідність стрибком зростає. Такі стрибки відбуватимуться кожного разу, коли електрони починають заповнювати черговий рівень. Унаслідок цього залежність  $\sigma(n)$  матиме східчастий вигляд, причому висота східців дорівнює універсальній величині  $e^2/(\pi\hbar)$ .

Якщо нитка не є достатньо короткою і високоякісною, то електрон на шляху від контакту до контакту може зазнати розсіяння на домішці або іншому дефекті нитки. Таке розсіяння є пружним, тобто відбувається без зміни енергії. Якщо електрон залишається на тому самому квантовому рівні  $E_N$ , то пружне розсіяння можна здійснити лише змінивши імпульс  $p_x$  уздовж осі нитки на  $-p_x$ . Природно, що сила струму при цьому знижується. Якщо для електрона  $N$ -го рівня ймовірність такого відбиття дорівнює  $R_N$ , то замість формули (7.17) матимемо

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_N (1 - R_N). \quad (7.18)$$

Унаслідок залежності коефіцієнтів відбиття  $R_N$  від енергії електронів та теплового розмивання функції розподілу носіїв східця, що даються формулою (7.18), можуть бути дещо розмитими, проте в реальних високоякісних структурах вони спостерігаються дуже чітко.

Експериментальні дослідження описаного квантування провідності в коротких нитках проводяться на структурах, що є, точно кажучи, не нитками, а так званими точковими контактами, тобто вузькими перемичками, що з'єднують між собою дві ділянки двовимірного електронного газу досить значної площі. Формально це ніби нитка, що має довжину, порівнянну з її шириною, причому остання досить незначна. Квантування провідності має спостерігатися і в таких структурах, оскільки формула (7.17) не містить ніяких конкретних параметрів, що описують розміри і форму нитки. На рис. 7.8 наведено результати одного із перших спостережень квантування провідності в точковому контакті.

Рухливість електрона – це величина, яка характеризує, наскільки вільно електрон рухається через речовину. При низьких температурах, коли розсіянням на фонах можна знехту-

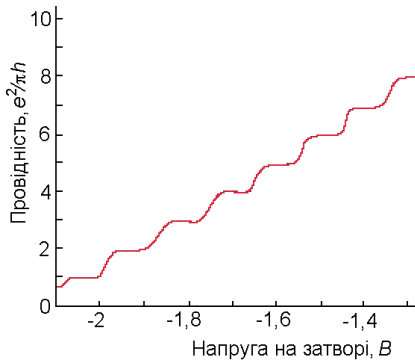


Рис. 7.8. Експериментальна залежність провідності квантової нитки від напруги на затворі, яка визначає концентрацію носіїв

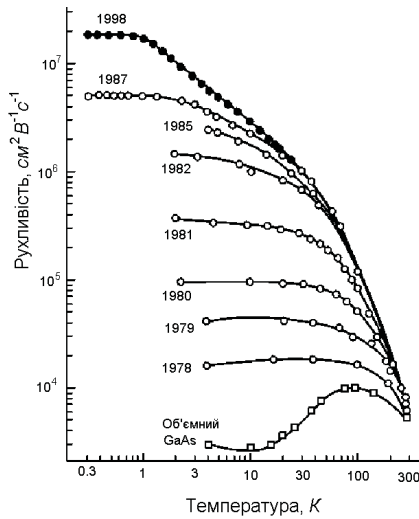


Рис. 7.9. Прогрес у підвищенні рухливості електронів у двовимірній електронній системі модульовано-легованих гетероструктур GaAs/AlGaAs

вати, рухливість у гетероструктурах GaAs/AlGaAs майже в тисячу разів більша, ніж у силіцієвих польових МОН-транзисторах. Модульовано-леговані зразки є найдосконалішим втіленням концепції двовимірного металу, в якому практично немає небажаного розсіяння (рис. 7.9).

За високих температур значення рухливості обмежене розсіянням на фонах у твердому тілі, а при наднизьких температурах обмежене розсіянням на домішках і дефектах матеріалу. Крива “об’ємний GaAs” (див. рис. 7.9) подає характерні дані для об’ємного зразка GaAs. Тобто з моменту відкриття модульованого легування рухливість зросла більш як у  $10^3$  разів. Рухливість  $2 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  приблизно відповідає середній довжині вільного пробігу електрона між двома зіткненнями (балістичному польоту електрона через напівпровідник)  $1/5$  мм. Це означає, що електрон провідності проходить повз  $10^6$  атомів напівпровідника без розсіяння.

## 7.4. Спектри плівок і ниток

Перспективне використання низькорозмірних структур в нанотехнологіях стимулює численні дослідження їх фізичних властивостей. Недавно вперше були проведені вимірення роботи виходу плівок Ag в кількості моношарів від 1 до 24 на підшарку Fe(100). Магічні значення товщини, яким відповідають максимуми роботи виходу, дорівнювали 3, 7, 12...15, 21...23 кількостям моношарів. В іншій роботі експериментально також виявлено магічні числа для висот  $h$  острівців Pb на поверхні Cu(111) [19, 20]. Дослідження найбільш імовірних висот проведено за допомогою СТМ аж до  $h = 23$  моношару. Острівці мали діаметр приблизно 50 нм, тим самим забезпечуючи одновимірне квантування спектра в острівцях. Магічні значення  $h = 4, 6, 8, 11, 15, 17, 20, 22$  пояснюються не тільки таким квантуванням, а й специфічними особливостями зонної структури Cu(111).

В експериментах, проведених на мікрозвуженнях, сформованих у двовимірних електронних шарах, виявлено ефект стрибкоподібного змінення кондактанса залежно від звуження, ширину якого регулювали напругою на затворі [43]. Цей ефект досліджували в деталях, включаючи моделювання одновимірних металевих, вуглецевих контактів і нанотрубок.

Робота виходу електронів плівки вперше обчислена В.Б. Сандомірським. Робота виходу осцилювала поблизу свого середнього значення, яке не залежить від товщини плівки. Наступні детальні обчислення (зокрема і *ab initio*) не дають однозначної інформації про характер розмірної залежності роботи виходу ізольованих плівок і ниток, а її осциляції виходять нефізично великими [19, 20].

В експерименті з дослідження точкового контакту золотих зразків у процесі його “видовження” аж до розриву виявилось, що осциляції його пружних констант виникають одночасно зі стрибкоподібним змінням кондуктанса (рис. 7.10). “Розмірність” контакту має змінюватися під час розмикання контакту. І якщо в момент утворення контакту його можна уявити як пластинку, “вставлену” в контакт, то в момент розриву контакту - це дротик або нитка. Отже, в експерименті варто говорити про перехід від 2D (чи 0D) до 1D відкритої електронної системи.

#### 7.4.1. Розмірна залежність роботи виходу

Дослідимо тонку металеву плівку, товщина якої  $L_z$  близька до ферміївської довжини хвилі  $\lambda_F^0$  і набагато більша за інші розміри

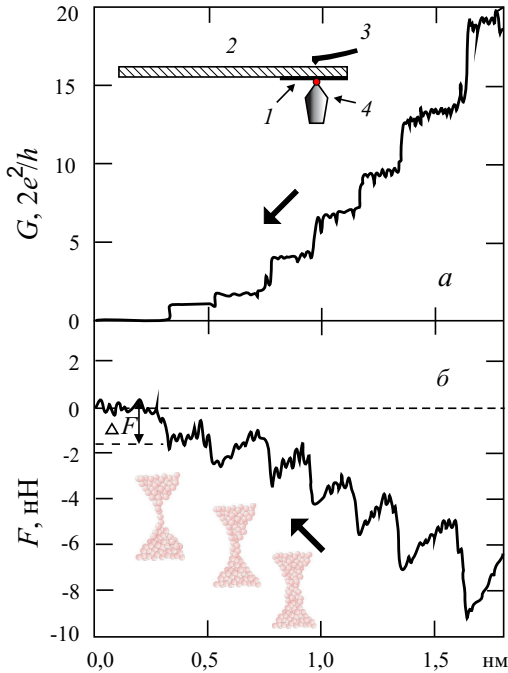


Рис. 7.10. Залежність кондуктанса  $G$  (а) і деформаційної сили  $F$  (б), що виникають у процесі поступового розривання “точкового” контакту між золотими електродами. Лівий край горизонтальної осі відповідає розриву контакту [43]: 1 – золотий зразок; 2 – підтримувач зразка; 3 – кантилівер АСМ; 4 – золота голка

$L_x \gg L_z, L_y \gg L_z$ , так що дискретність спектра проєкцій імпульсу електрона  $p_x$  і  $p_y$  не має наслідків, які б спостерігались. Для типової концентрації електронів у металі  $\lambda_F^0 \simeq 0,5$  нм.

Профіль потенціальної енергії електронів усередині пластини в першому наближенні можна уявити у вигляді прямокутної потенціальної ями зі сторонами  $L_x, L_y, L_z$  і постійної глибини  $U_0 < 0$  (див. розділ 1). У результаті розв'язування рівняння Шредінгера для такого потенціалу виходить набір хвильових чисел електрона  $k_j = 2\pi j/L_x, k_s = 2\pi s/L_y, j, s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  і  $k_i, i = 1, 2, 3, \dots$ , що є коренями рівняння

$$k_i L_z = -2 \arcsin(k_i/k_0) + \pi i, \quad (7.19)$$

де  $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$ ;  $m_e$  – маса електрона.

Набір хвильових чисел визначає енергію одноелектронних станів, по яких розподіляються електрони:

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_j^2 + k_s^2 + k_i^2).$$

Відлік  $\varepsilon_p$  від вакуумного рівня, тому  $\varepsilon_p < 0$ . Енергію Фермі для зручності відлічуємо від *плоского* дна ями  $U_0$ :

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0 + \frac{\pi \hbar}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{2m_e}} \left( 1 - \frac{8}{3\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{|U_0|}} \right) \frac{1}{L_z}. \quad (7.20)$$

Вираз у дужках має позитивний знак, тобто в асимптотиці завжди  $\varepsilon_F > \varepsilon_F^0 > 0$ .

Розмірну роботу виходу електронів визначаємо тривіально:

$$W = -U_0 - \varepsilon_F. \quad (7.21)$$

У цьому формулюванні  $W$  є енергетичною дистанцією від верхнього зайнятого рівня квазінеперервного спектра до вакуумного рівня електронів. Для напівнескінченного металу робота  $W$  відрізняється від  $W_0$  ( $W < W_0$ ).

Для того, щоб визначити силові характеристики, необхідно обчислити розмірнозалежну кінетичну енергію електронів:

$$K = \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 + \frac{3\pi \hbar}{8} N \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{2m_e}} \left( 1 - \frac{32}{15\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{|U_0|}} \right) \frac{1}{L_z}, \quad (7.22)$$

де  $N$  – кількість валентних електронів у пластинці. Другий доданок у дужках є поправкою на скінченну глибину потенціальної ями. Ця поправка дуже істотна і становить приблизно 50 %. На відміну від нескінченної ями, локалізація електронів у ямі скінченної глибини не є повною і тому кінетична енергія в цьому разі нижча.



### 7.4.2. Осциляції сили

Визначимо тепер силу тиску електронного газу на стінки ями. Під час скорочення розмірів пластинки виконується робота проти сил тиску, внаслідок якої зростає кінетична енергія електронного газу при незмінній глибині потенціального ящика. У виразі для диференціалу енергії

$$dK = \frac{\partial K}{\partial L_x} dL_x + \frac{\partial K}{\partial L_y} dL_y + \frac{\partial K}{\partial L_z} dL_z$$

частинні похідні зі зворотним знаком є відповідними компонентами “електронної” сили. Наприклад, сила, що діє в напрямку осі  $z$ , має вигляд

$$F_z = - \left( \frac{\partial K}{\partial L_z} \right)_{L_x, L_y}.$$

Реальна пластинка є електрон-йонною системою, і тому повну “електрон-йонну” силу, що виникає в процесі деформації пластинки, у такому одночастинковому формулюванні задачі обчислити не можна. Щоб порівняти результати розрахунків з експериментом в рамках цієї моделі, можна визначити осциляційну частину електронної сили за умови ідеальної пластичної деформації, тобто збереження повного об’єму пластинки в процесі деформації:

$$F_z = - \left( \frac{\partial K}{\partial L_z} \right)_V.$$

Ця частина сили не стосується тих фаз розтягання, яким відповідає зміна об’єму, а характеризує зміну *пружних характеристик* пластинки при варіюванні її товщини. Ця сила залежить від кількості частинок у пластині, тому зручно відносити її до  $N$ .

**Результати обчислень для ізольованої плівки.** Обчислення проведено для пластинок тривалентного Al, одновалентних Au і Na з концентрацією електронів  $\bar{n} = 3/4\pi r_s^3$ , відповідними значеннями  $r_s = 2,07; 3,01$  і  $3,99 a_0$  і значеннями роботи виходу для півнескінченного металу  $W_0 = 4,25; 5,15$  і  $2,75$  еВ, відповідно.

Результати розрахунків роботи виходу електронів з ізольованих пластинок різної товщини наведено на рис. 7.11. В усьому діапазоні розмірів виконується нерівність  $W < W_0$ . Амплітуди найбільших осциляцій роботи виходу  $\sim 0,1 \dots 0,2$  еВ відповідають експериментальним.

З рис. 7.11 можна визначити також контактну різницю потенціалів  $\delta\phi = W_0 - W$ , що виникає під час контакту пластинки з берегами і спричинює негативний за знаком зсув глибини потенціальної ями.

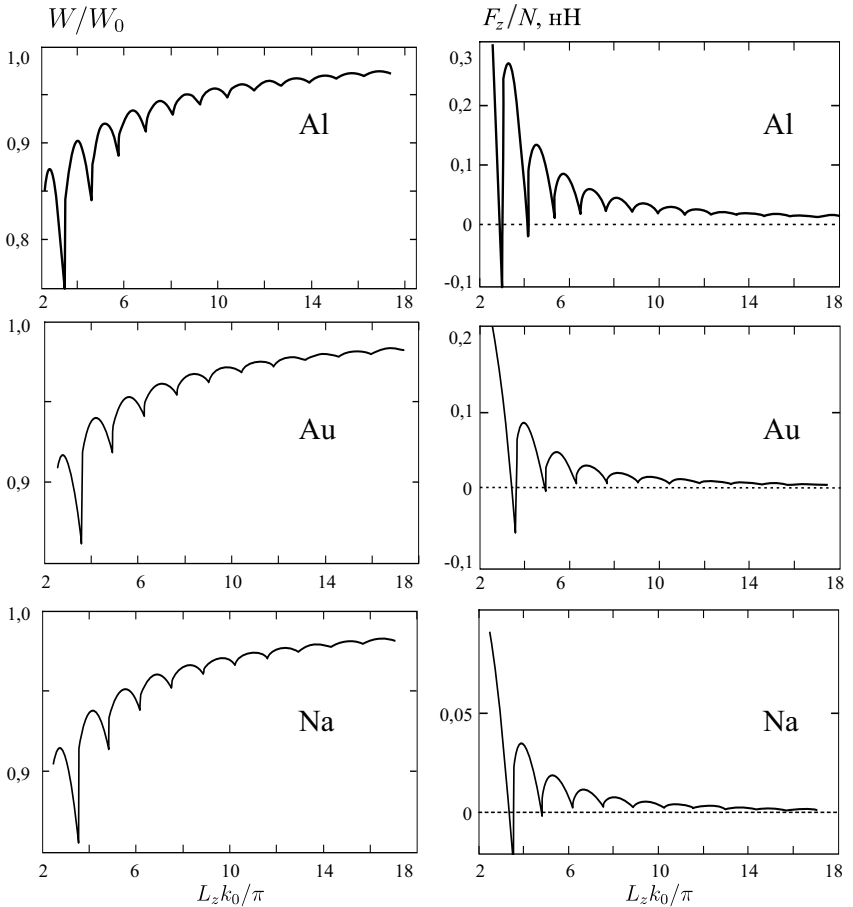


Рис. 7.11. Розмірна залежність роботи виходу електронів і осциляційна частина пружної сили  $F_z/N$  пластинок різної товщини [19, 20]

На рис. 7.11 наведено частину сили, зумовлену розмірним квантуванням рівнів. Порівняння зображених на цьому рисунку осциляцій сили за значенням виявляє значну залежність від значення  $r_s$ . Для Na осциляції у 8 разів менші, ніж для Al.

Перша амплітуда осциляційної частини сили  $F_z/N$  для Au (вона відповідає товщині пластинки в 1 атом) має значення 0,2 нН, що набагато менше від експериментального значення, яке дорівнює 1,5 нН для нитки. Різницю можна пояснити як різною розмірністю електронного газу в нитці й пластинці, так і впливом струму через контакт.

### 7.4.3. Квантовий зразок у “точковому” контакті

Розглядається паралелепіпед об'ємом  $V = a \times a \times L$ , де  $L$  – його довжина вздовж осі  $z$ . Нерівності  $a \gg L$  і  $a \ll L$  відповідають геометрії відповідно пластинки і нитки. Опишемо ці дві асимптотичні межі, що імітують початкову і фінальну фази видовження контакту. Це дасть змогу простежити еволюцію енергетичних і силових характеристик 2D і 1D металевих структур [19, 20, 23].

Потенціальне поле усередині кластера представимо у вигляді прямокутної потенціальної ями, глибина якої  $U_0 < 0$  і ширина  $L$  (пластинка) чи  $a$  (нитка).

Дозволені рівні 2D і 1D систем, відраховані від дна, утворюють квазіконтинуум:  $E_p = E_j + E_s + E_i$ . Компоненти хвильових векторів визначають розв'язуванням рівнянь (7.19).

Густина станів електронів  $D(E)$  визначається сумою  $\sum_p \delta_D(E - E_p)$  за всіма заповненими станами. Замінивши тривимірне підсумовування в  $k$  – просторі інтегруванням за  $k_j$  і  $k_s$  (чи  $k_i$ ) і підсумовуванням за  $i$  (або за  $j$  і  $s$ ), отримуємо для нитки (чи плівки) аналітичний вираз для густини станів. Наприклад, для нитки (див. п. 1.4):

$$D(E) = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E - E_j - E_s)^{-1/2}. \quad (7.23)$$

Тут знак (+) у верхній межі підсумовування означає, що номери “підзон”  $j$  і  $s$  пробігають значення від 1 до таких значень, при яких величина під коренем залишається додатною. Відповідно кількість електронів, наприклад, у нитці

$$N = V \sum_{j,s}^+ \int_{E_j + E_s}^{\infty} dE [D(E - E_j - E_s) f(E)].$$

Тут функцію розподілу електронів  $f(E)$  замінимо сходявкою функцією  $\theta(E - \varepsilon_F)$ . Тоді для пластинки

$$N = \frac{a^2 m_e}{\pi \hbar^2} \sum_{i=1}^{i_F} (\varepsilon_F - E_i), \quad (7.24)$$

де  $i_F$  – номер найвищої підзони,

$$i_F = \left[ \frac{k_F L + 2 \arcsin(k_F/k_0)}{\pi} \right], \quad (7.25)$$

[...] – ціла частина числа.

Для нитки

$$N = 2L \sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (\varepsilon_F - E_j - E_s)^{1/2}. \quad (7.26)$$

Повна кінетична енергія всіх електронів у нитці

$$K = \frac{2L}{3} \sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (\varepsilon_F - E_j - E_s)^{1/2} (\varepsilon_F + 2E_j + 2E_s). \quad (7.27)$$

Вимірюваною характеристикою ізольованого скінченного зразка є потенціал іонізації

$$IP = W + \frac{e^2}{2C}, \quad (7.28)$$

де  $C$  – його електрична ємність. Для довгих плівок чи ниток  $C \rightarrow \infty$ , і робота виходу збігається з потенціалом іонізації. А якщо ні, то  $W$  є тільки корисною методично, але не вимірюваною безпосередньо величиною. Вираз (7.28) можна інтерпретувати як вплив зарядження на роботу виходу нейтрального скінченного зразка. Розмірна поправка  $W(L)$  конкурує з членом  $e^2/(2C)$  (вони різного знака). Оскільки для паралелепіпеда неможливо записати ємність в аналітичних функціях, для оцінки  $IP$  пластинки і нитки можна скористатися добре відомими виразами для ємності сферодів: диска затовшки  $L$  і голки завдовжки  $L$  (див. п. 4.4).

Пружна сила має визначитися як  $F_z = -dE_t/d$ , де  $E_t$  – сумарна енергія електронів та іонів зразка. З віральної теореми для кулонівської системи в адіабатичному наближенні випливає, що  $E_t = -K$ , тобто повна енергія зв'язаної електронно-іонної системи негативна за знаком. Використання віральної теореми є виходом за рамки одночастинкового підходу, у якому підрахувати повну потенціальну енергію неможливо. Пружна сила

$$F_z = \frac{dK}{dL}. \quad (7.29)$$

Унаслідок використання віральної теореми вираз (7.29) відрізняється знаком від відповідних формул у попередньому підрозділі.

Після введення зразка в контакт з берегами хімічні потенціали електронів вирівнюються, й електронну систему можна розглядати як відкриту за умови  $W(L_z) = W_0$ . Електронейтральність кластера – пластинки чи нитки порушується, і частина електронної рідини  $\delta N$  вихлюпується в резервуари, внаслідок чого виникає контактна різниця потенціалів  $\delta\phi$  (рис. 7.12).

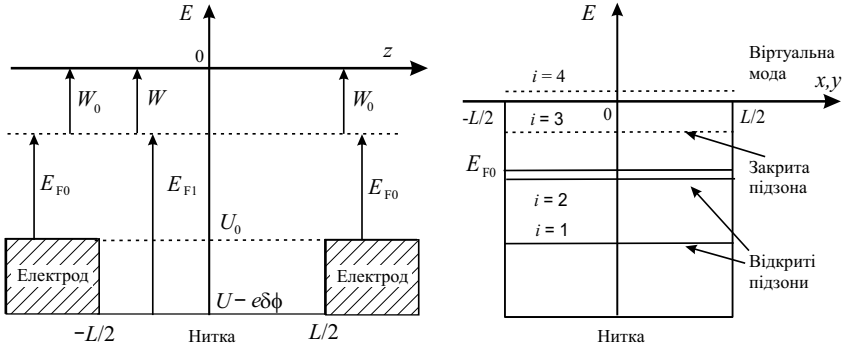


Рис. 7.12. Енергетичні схеми контакту, які пояснюють стрибки кондактанса

Щоб визначити величину  $\delta\phi$ , скористаємося енергетичними циклами, в яких електронний заряд переноситься спочатку на нескінченність, а потім у береги – електроди. За аналогією зі сферичним кластером, виражаючи потенціал іонізації вже зарядженого зарядом  $+e\delta N$  зразка як

$$IP = E_{N-\delta N-\Delta} - E_{N-\delta N} = W\Delta + \frac{e^2}{2C}[(\delta N + \Delta)^2 - \delta N^2]$$

і енергію прилипання заряду  $-e\Delta$  до резервуарів як  $EA = W_0\Delta$ , а потім прирівнюючи їх, отримаємо

$$W_0 - W - \frac{e^2}{2C}(2\delta N + \Delta) = 0. \tag{7.30}$$

Зауважимо, що величина  $\Delta$  може бути нескінченно малою, оскільки через контакт “останній” електрон може переходити тільки частково (тобто його з відмінної від нуля ймовірністю можна знайти по обидва боки геометричного контакту)<sup>1</sup>.

Передбачається також, що ємність  $C$  відповідає повній ємності  $C_c$  обох контактів. Справедливість такого припущення залежить від геометрії кластера. Поблизу граней паралелепіпеда надлишковий позитивний заряд через наявність плоских граней має поверхневий розподіл, аналогічно, як у реальній іонізації. Для кластера-кульки в безпосередньому контакті з електродами це неправильно, але справедливо для кластера-паралелепіпеда. Тоді, припускаючи, що  $C_c = e\delta N/\delta\phi$ ,  $\delta N \ll N$  і  $\Delta \rightarrow 0$ , з виразу (7.30) впливає

$$e\delta\phi = W_0 - W. \tag{7.31}$$

<sup>1</sup>Величину  $\delta N$  можна вважати неперервною. Ця ситуація типова для одноелектронних приладів (див. також п. 6.4.2).

Тепер, наприклад, енергетичний спектр  $E_{n_{1,x}}$  електронів, що залишилися в пластинці ( $N_1 = N - \delta N$ ), можна визначити, розв'язавши рівняння (7.19) для прямокутної ями іншої глибини:

$$U_1 = U - e\delta\phi, \quad (7.32)$$

де  $U$  відповідає ізольованій пластинці. Порівнюючи вирази (7.32) з (4.26) і використовуючи (7.31), з'ясуємо в умовах рівноваги збіг енергій Фермі в ізольованому кластері  $E_F$  і кластері в контакті  $E_{F1}$ . Величину  $\delta N$  визначаємо з виразу (7.24), в якому варто зробити заміну:  $N \rightarrow N_1$  і  $k_i \rightarrow k_{i1}$ . Повна кінетична енергія  $K_1$  електронів, що залишилися, визначатиметься, як і для ізольованої нитки, виразом (7.27), але із зміненими спектром і кількістю електронів. Оскільки нитка в контакті є відкритою системою зі змінною кількістю електронів (не йонів), розмірна складова пружної сили нитки тепер визначатиметься надлишковим стосовно берегів тиском, помноженим на площу контакту:

$$F_1 = -\frac{d\Omega}{dL}, \quad (7.33)$$

де надлишковий термодинамічний потенціал  $\Omega$

$$\Omega = E_1 + W_0 N_1, \quad (7.34)$$

а  $E_1 = -K_1$  відповідно до віріальної теореми.

Коли внаслідок деформації підзони, піднімаючись угору за шкалою енергій, перетинають рівень Фермі (рис. 7.12), виявляються особливості густини стану електронів і виникають стрибки контактанса.

Обчислення виконували для набору ізольованих, а потім приведених у контакт із берегами зразків Au. Це дало змогу визначити контактну різницю потенціалів, необхідну для моделювання силових характеристик точкового контакту. Зразки мали однакокий об'єм  $V = 4 \text{ нм}^3$  і кількість електронів  $N = 236$ . Поперечний розмір зменшували в межах:  $\sqrt{\pi}r_s < L < 13a_0$  для пластинки і  $L_0/10 > a > \sqrt{\pi}r_s$  для нитки,  $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$  – радіус Бора, а довжину нитки  $L = L_0 + \Delta L$  збільшували приблизно у 7 разів. Отже, довжина  $L$  передбачалася неперервною.

На рис. 7.13, а наведено розраховану густину станів  $D$  ферміївських електронів ізольованих зразків і зразків, приведених у контакт з електродами. Для кращої демонстрації крива 2 трохи зсунута вгору. Ліва частина рисунка відповідає пластинці, права – нитці. Піки залежності  $D(E_F)$  є більш інтенсивними для додатково вироджених станів,  $k_j = k_s$ . Це виродження визначається формальними особливостями подвійного підсумовування у формулі (7.26).

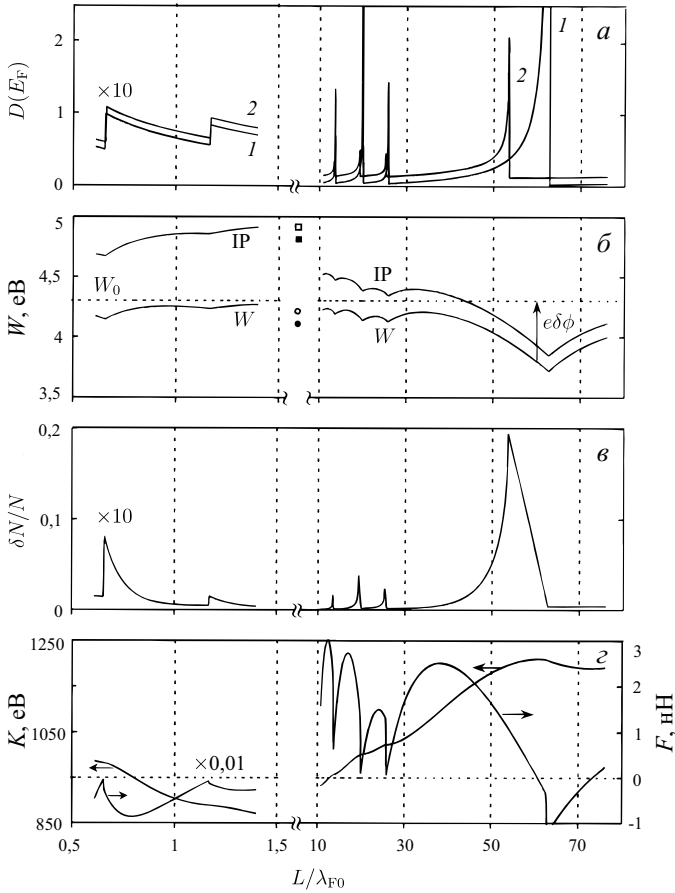


Рис. 7.13. Розмірні залежності характеристики зразка: а – густина станів в ізолюваному зразку (1) і зразку в контакті (2); б – робота виходу і потенціал іонізації; в – частина електронів, що покинула зразок завдяки контакту; г – повна кінетична енергія електронів  $K$  і пружна сила  $F$  ізолюваного зразка

На рис. 7.13, б подано результати розрахунків роботи виходу електронів з ізолюваної нитки. У короткій нитці реалізується п'ять підзон, чотири з яких "зникають" у процесі видовження. Як бачимо, є інтервали розмірів, де  $IP < W_0$  і  $IP > W_0$ . Результат  $IP < W_0$  є досить несподіваним<sup>2</sup>, оскільки розмірна складова в  $W(L)$  конкурує з членом  $e^2/(2C)$  у виразі (7.28). Величина

<sup>2</sup> Див. обговорення в п. 4.5

$IP(L)$  залежить від форми зразка:  $IP(L) > W_0$  для  $L < 43\lambda_{F0}$  і  $IP(L) < W_0$  для  $L > 43\lambda_{F0}$ . Зазначимо, що положення локальних мінімумів у  $IP(L)$  і  $W(L)$  збігаються з піками густини станів в ізольованому зразку (див. рис. 7.13, а). Якщо  $a = L$ , то маємо справу з металевим кубиком, потенціал іонізації якого має бути близьким до потенціалу йонізації сфери. Для порівняння криві  $W$  і  $IP$  для твердого (верхні точки) і самостиснутого (нижні точки) сферичного кластера об'ємом  $4 \text{ нм}^3$  поміщено “між” пластинками і нитками.

На рис. 7.13, б зазначено також величину різниці потенціалів  $\delta\phi$ , що виникає з приведенням ниток у контакт. З її виникненням глибина потенціальної ями зсувається, а це, у свою чергу (див. рис. 7.13, а), зумовлює зсув густини станів (крива 2) в область великих перерізів (чи менших довжин).

На рис. 7.13, в наведено розмірну залежність кількості електронів  $\delta N$ , що залишили пластинку або нитку. Для поперечного розміру нитки  $a$  близько атомного діаметра значення  $\delta N$  становить понад 20 % початкової кількості електронів. Якщо врахувати контактну різницю потенціалів при підрахунку спектра, то  $\delta N$  залежить також і від ієрархії рівнів в ізольованій нитці. Внаслідок цього в  $\delta N(L)$  з'являються характерні зломи, місце яких

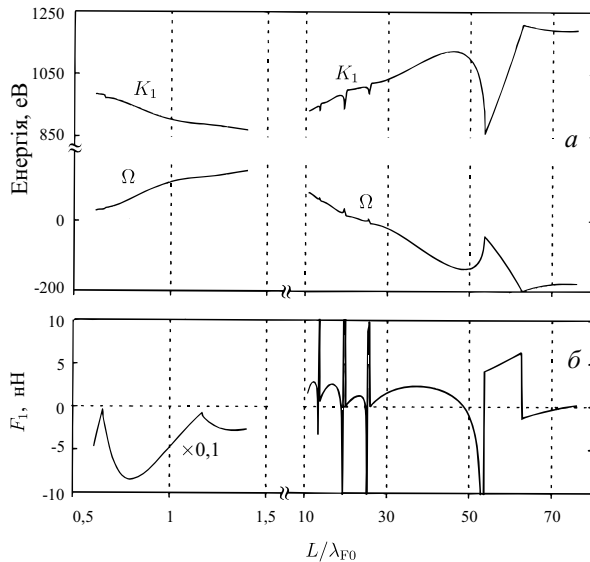


Рис. 7.14. Результати обчислення: а – повної кінетичної енергії  $K_1$  і термодинамічного потенціалу  $\Omega$ , б – пружної сили  $F_1$  пластинок і ниток у контакті з електродами



збігається з піками обох  $D(E_F)$ . Стосовно берегів зразок, що розтягується, діє як “електронний насос”, сприяючи то виплескуванню електронної рідини, то втягуванню її назад. Дипольні шари поблизу обох контактів мають стимулювати додаткову подовжену деформацію нитки, змінюючи її форму і густину електронів. Отримані дані дають можливість розрахувати розмірну залежність ємності нитки у “точковому” контакті  $C_c = e\delta N/\delta\phi$ . Із зростанням поперечного перерізу чи зі зменшенням довжини нитка втрачає свої розмірні властивості. Якщо  $L = a$ , то величини  $\delta\phi(L)$  і  $\delta N(L)$  відповідають кубіку в контакті.

Обчислення повної кінетичної енергії електронів  $K_1(L)$ , термодинамічного потенціалу  $\Omega$  і пружної сили до і після приведення зразка в контакт довели, що (рис. 7.14) залежності  $K(L)$  і  $K_1(L)$  металевого кубика асимптотично близькі до  $\frac{3}{5}NE_{F0}$  (рис. 7.13, 7.14)).

Амплітуди осциляцій сили  $F(L)$  ізольованої нитки коливаються в межах від 1,5 до 3,0 нм і добре узгоджуються з вимірюваними величинами. Для пластинки амплітуди в кілька разів більші, що зумовлено великим значенням поперечного перерізу  $a \times a$ . З приведенням нитки в контакт характер залежності  $K(L)$  значно змінюється внаслідок виснаження електронної підсистеми електронів і зсуву спектра. Незважаючи на те що  $K(L)$  і  $K_1(L)$  зі зменшенням деформації наближаються до відомої асимптотики, ці розмірні залежності у двох моделях кінцевої і нескінченно глибокої ями істотно різняться. Урахування другого доданка у виразі (7.34) тільки частково згладжує осциляції  $\Omega(L)$ , тоді як для ями з непроникиними стінками вони взагалі зникають. Внаслідок цього значно різняться амплітуди сили  $F_1(L)$ , кількість їх і форма. Якщо врахувати контактну різницю потенціалів, то з’являються вузькі сплески пружної сили, що виникають через розбіжність густини станів. Можливо, в експерименті ці сплески непомітні на тлі теплових флуктуацій форми нитки в разі деформації<sup>3</sup>. З цієї тематики опубліковано огляд [43].

## 7.5. Оптична прозорість нанометрових металевих плівок в інфрачервній смузі

У ході ранніх досліджень [53] передбачено резонансні піки поглинання і ефекти розмірного квантування оптичних характеристик

<sup>3</sup>Варто зазначити, що поверхневу енергію, роботу виходу й об’ємний модуль стискання Au вдається описати тільки для валентності, що дорівнює трьом. Перехід від одновалентного до тривалентного Au може зумовити зростання амплітуд осциляцій пружної сили в кілька разів.

суцільних металевих плівок. Потім (див. [54–56]) виконані різні вимірення емісійних властивостей, коефіцієнта прозорості й провідності ультратонких суцільних і острівцевих металевих плівок у різних частинах спектра при різних температурах.

Однією із найпопулярніших теоретичних робіт з дослідження відгуку нанорозмірних металевих об'єктів на електромагнітну хвилю є *теорія Вуда і Ашкрофта*. Одноелектронний ефективний потенціал моделювали нескінченно глибокою ямою з вертикальними стінками. Цю теорію потім тестовано експериментами. Наступні численні роботи (див. посилання в [54]) присвячено теоретичному дослідженню розмірних ефектів у композитах і поздовжньої провідності неоднорідних за товщиною плівок на різних частотах. Серед порівняно недавніх робіт слід назвати роботу, у якій вперше наведено результати вимірювання інфрачервоної провідності ультратонких плівок Pb, а зменшення їхньої провідності пояснено гранулярністю структури. Наступна робота присвячена вимірюванню оптичних характеристик металевих плівок при температурі 10 K і при цьому виявлено аномальну оптичну прозорість у далекій ІЧ-частині спектра. Методом інфрачервоної спектроскопії вивчено квантово-розмірні ефекти в спектрах пропускання тонких плівок Pb. При цьому експериментатори для трактування результатів досліджень використовують модифіковану теорію Друде.

У роботах [54–56] наведено результати досліджень оптичних характеристик тонких металевих плівок і дротиків. Використовуючи припущення щодо квазіоднорідності плівки, досліджено її діагональний відгук на падаючу хвилю ІЧ діапазону. За моделлю потенціальної ями скінченної глибини з урахуванням розмірної залежності енергії Фермі отримано формулу для діелектричної функції. Для субатомних тонких плівок такий підхід варто розглядати як екстраполяційний. Розраховано коефіцієнт пропускання і значення його порівняно з експериментальними для нанометрових плівок Au і Ag.

### 7.5.1. Наближення діагонального відгуку

Назвемо тонкою такою плівку, товщина якої  $L$  порядку ферміївської довжини хвилі електрона в нескінченному металі  $\lambda_F^0$  ( $\lambda_F^0 \approx 0,5$  нм). Поздовжні розміри плівки передбачаються набагато більшими за її товщину:  $a \gg L$ . У цьому разі квантування поперечної (відносно плівки) компоненти імпульсу електронів є істотним, унаслідок чого формуються підзони – групи енергетичних рівнів, які відповідають тому самому значенню поперечної компоненти імпульсу.

Гамільтоніан електронів провідності за наявності електрома-

гнітної хвилі має вигляд

$$H = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{-e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (7.35)$$

де  $m_e$  – маса електрона;  $(-e)$  – заряд електрона;  $c$  – швидкість світла у вакуумі;  $\hat{\mathbf{p}}$  – оператор імпульсу;  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$  – векторний потенціал хвилі;  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  – ефективний одноелектронний потенціал за умови, що поля немає. Зберігаючи тільки лінійні за  $\mathbf{A}$  члени, перепишемо (7.35) у вигляді

$$H = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) - \frac{-e}{2m_e c} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \equiv H_0 + H_1. \quad (7.36)$$

Будемо розглядати  $H_1$  як збурення станів  $|i\rangle$  гамільтоніана  $H_0$  електронів провідності коли поля немає.

Матрицю густини визначаємо співвідношенням

$$\hat{\rho} = \frac{1}{e^{(H - \mu_e)/(k_B T)} + 1}, \quad (7.37)$$

так що для будь-якого стану  $|i\rangle$  гамільтоніана  $H$

$$\hat{\rho}|i\rangle = f_i|i\rangle,$$

де

$$f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu_e)/(k_B T)} + 1}$$

– коефіцієнт заповнення стану  $\varepsilon_i$ . У лінійному наближенні

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1, \quad (7.38)$$

де  $\hat{\rho}_0$  – матриця густини, що відповідає гамільтоніану  $H_0$ ;  $\hat{\rho}_1$  – її мале збурення, зумовлене  $H_1$ .

Матриця густини підкоряється рівнянню Ліувілля, ліанеризована форма якого має вигляд

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = (H_1 \hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 H_1) + (H_0 \hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_1 H_0). \quad (7.39)$$

Припускаючи відгук на тій самій частоті, що і збурення, з рівняння (7.39) отримуємо

$$\langle i|\hat{\rho}_1|j\rangle = \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_i - \varepsilon_j - \hbar\omega} \langle i|H_1|j\rangle. \quad (7.40)$$

Виведено рівняння для струму, породженого збуренням  $H_1$ .

Оператор струму визначається співвідношенням

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{-e}{2m_e} \left\{ \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{-e}{c} \mathbf{A} \right) + \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{-e}{c} \mathbf{A} \right) \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \right\}.$$

Індукційний струм можна визначити усередненням за допомогою матриці густини:

$$\hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{\mathbf{j}}\} \approx \text{Tr}\{\hat{\rho}_0\hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\rho}_1\hat{\mathbf{j}}_0\}, \quad (7.41)$$

де

$$\hat{\mathbf{j}}_0 = \frac{-e}{2m_e} \left\{ \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \right\}, \quad (7.42)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_1 = \frac{-e^2}{m_e c} \mathbf{A} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}). \quad (7.43)$$

Після усереднення і розкладання результату в ряд Фур'є отримуємо вираз для  $\hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega)$ , в якому припускаємо  $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ . У наближенні діагонального відгуку всі інші компоненти Фур'є індукційного струму опускаємо. У цьому наближенні нехтуємо будь-якою неоднорідністю у розподілі заряду незбуреної електронної підсистеми плівки. Тим самим передбачаємо, що в тонких плівках розмірне квантування переважає над впливом неоднорідності розподілу заряду. Тоді з виразів (7.41) – (7.43) отримуємо

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{iNe^2}{m_e \omega \Omega} \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{ie^2}{m_e \omega \Omega} \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \\ &\times \sum_{ij} \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij} - \hbar \omega} \left( \langle i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{p}_E | j \rangle + \frac{1}{2} \hbar q_E \langle i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | j \rangle \right) \\ &\times \left( \langle j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{q} \langle j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle \right), \quad (7.44) \end{aligned}$$

де  $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = (i\omega/c)\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)$  – напруженість електричного поля;  $\hat{p}_E$  і  $q_E$  – компоненти імпульсу і хвильового вектора вздовж напрямку електричного поля;  $\varepsilon_{ij} \equiv \varepsilon_i - \varepsilon_j$ ;  $N$  – кількість електронів провідності в плівці, об'єм якої  $\Omega = a \times b \times L$ . Оскільки в цій роботі акцент робиться на оптичних переходах між підзонами зі зміненням поперечної компоненти імпульсу електронів  $k_x$ , дослідимо випадок, коли поле спрямоване перпендикулярно до поверхні плівки (уздовж осі  $x$ ). Відповідно до такого випадку оптичну провідність визначаємо із співвідношення

$$j_x = \sigma_{xx} E_x, \quad (7.45)$$

а також її легко можна визначити з формули (7.44):

$$\sigma_{xx} = \frac{iNe^2}{m_e\omega\Omega} + \frac{ie^2}{m_e\omega\Omega} \sum_{ij} \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega} \left| \langle i | \hat{p}_E | j \rangle \right|^2. \quad (7.46)$$

Оскільки для тонкої плівки в оптичній зоні виконуються умови  $q_x \ll k_x$ ,  $q_x L \ll 1$ , ми прийняли  $\mathbf{q} = 0$ .

Діелектрична функція плівки пов'язана з оптичною провідністю співвідношенням

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{xx}. \quad (7.47)$$

Використовуючи вираз (7.46), після деяких перетворень отримуємо

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} \frac{f_i |p_{ij}|^2}{\varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij}^2 - \hbar^2 \omega^2)}, \quad (7.48)$$

де  $p_{ij} \equiv \langle i | \hat{p}_E | j \rangle$ , яке використовуємо далі.

### 7.5.2. Діелектрична функція і коефіцієнт поглинання

Передбачається, що електрони провідності плівки квантуються у прямокутному потенціальному ящику  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  завглибшки  $U_0 < 0$ , форма якого повторює форму плівки. Незбурені стани в плівці описуються хвильовими функціями

$$\Psi_{mnp} = \frac{1}{\sqrt{ab}} \psi_m(x) e^{2\pi n i y/a} e^{2\pi p i z/b}, \quad (7.49)$$

де  $n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $m = 1, 2, \dots$ . Індекс  $m$  нумерує підзони. При парних значеннях  $m$

$$\psi_m(x) = \begin{cases} A_m \sin k_{xm} x, & -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m/2)+1} B_m e^{-\kappa_m x}, & x > \frac{L}{2}, \\ (-1)^{m/2} B_m e^{\kappa_m x}, & x < -\frac{L}{2}, \end{cases} \quad (7.50)$$

а при непарних  $m$

$$\psi_m(x) = \begin{cases} A_m \cos k_{xm} x, & -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m-1)/2} B_m e^{-\kappa_m x}, & x > \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m-1)/2} B_m e^{\kappa_m x}, & x < -\frac{L}{2}, \end{cases} \quad (7.51)$$

де  $A_m = 1/\sqrt{\frac{1}{\kappa_m} + \frac{L}{2}}$ ;  $B_m = A_m \frac{k_{xm}}{k_0} e^{\kappa_m L/2}$ ;  $\kappa_m = \sqrt{k_0^2 - k_{xm}^2}$ ,  $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$ ;  $k_{xm}$  – корінь рівняння

$$k_{xm}L = -2 \arcsin(k_{xm}/k_0) + \pi m. \quad (7.52)$$

Після обчислення матричних елементів оператора проекції імпульсу  $\hat{p}_E = i\hbar\partial/\partial x$  за рівняннями (7.49) – (7.51) дістанемо

$$\begin{aligned} \left| \langle mnp | \hat{p}_E | m'n'p' \rangle \right|^2 &= \frac{\hbar^2}{\left(\frac{1}{\kappa_m} + \frac{L}{2}\right)\left(\frac{1}{\kappa_{m'}} + \frac{L}{2}\right)} \\ &\times \frac{2k_{xm}^2 k_{xm'}^2}{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2} \left\{ 1 - (-1)^{m+m'} \delta_{nn'} \delta_{pp'} \right\}, \quad (7.53) \end{aligned}$$

Як видно, всередині однієї підзони переходи взагалі не відбуваються, а перехід між підзонами відбувається тільки в тому разі, якщо  $m$  і  $m'$  – числа різної парності, тобто  $m + m'$  – непарне число.

Як апроксимацію коефіцієнта заповнення використано східчасту функцію  $f_{mnp} = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{mnp})$ , де  $\varepsilon_F$  – енергія Фермі. Після підставлення виразу (7.53) в (7.48) і заміни підсумовування за  $n, n', p, p'$  відповідним інтегруванням для діелектричної функції отримано таку формулу:

$$\begin{aligned} \epsilon(k_\omega) &= 1 + \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} \sum_{m=1}^{m_F} \sum_{m'=1}^{m_{\max}} \frac{\{1 - (-1)^{m+m'}\}}{\left(1 + \frac{2}{L\kappa_m}\right)\left(1 + \frac{2}{L\kappa_{m'}}\right)} \\ &\times \frac{k_{xm}^2 k_{xm'}^2 (k_F^2 - k_{xm}^2)}{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^3 \{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^2 - k_\omega^4\}}, \quad (7.54) \end{aligned}$$

де  $\hbar k_\omega = \sqrt{2m_e\omega}$ ;  $\hbar k_F = \sqrt{2m_e\varepsilon_F}$ ;  $a_0$  – радіус Бора;

$$m_F = \left[ \frac{Lk_F}{\pi} + \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{k_F}{k_0}\right) \right], \quad m_{\max} = \left[ \frac{Lk_0}{\pi} \right] + 1. \quad (7.55)$$

Квадратні дужки в (7.55) відповідають цілій частині числа.

Уведемо розширення рівнів способом, запропонованим у роботі Д. Мерміна. Формальна заміна  $\omega \rightarrow \omega + i/\tau$ , де  $\tau$  – час релаксації, у виразі для діелектричної функції призводить до локального незбереження кількості електронів. Щоб цього уникнути, використовують таку процедуру. По-перше, у визначення матриці густини (7.37) вводять зсув локального хімічного потенціалу  $\delta\mu_e$ , а це дає необхідний ступінь вільності, щоб забезпечити виконання рівняння неперервності. По-друге, у праву частину рівняння (7.39) додають член  $-i\hbar\hat{\rho}_1/\tau$ . Потім для спільного розв'язання з уже зміненим рівнянням (7.39) використовують рівняння неперервності. У результаті діелектрична функція стає комплексною

функцією, яка пов'язана з початковою діелектричною функцією співвідношеннями

$$\operatorname{Re} \epsilon_1(\omega, \tau) = \operatorname{Re} \epsilon(\omega + i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau} \operatorname{Im} \epsilon(\omega + i/\tau), \quad (7.56)$$

$$\operatorname{Im} \epsilon_1(\omega, \tau) = \operatorname{Im} \epsilon(\omega + i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau} \left\{ \operatorname{Re} \epsilon(\omega + i/\tau) - 1 \right\}. \quad (7.57)$$

Після підставлення (7.54) в (7.56) і (7.57) отримуємо

$$\operatorname{Re} \epsilon(k_\omega) = 1 + \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} F_{\mp}, \quad \operatorname{Im} \epsilon(k_\omega) = \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} \frac{\gamma^2}{k_\omega^2} F_{\mp}, \quad (7.58)$$

де  $\gamma = \sqrt{2m_e/(\hbar\tau)}$  (тут і далі індекс 1 в діелектричній функції опущено);

$$\begin{aligned} F_{\mp} = & \sum_{m=1}^{m_F} \sum_{m'=1}^{m_{\max}} \frac{\{1 - (-1)^{m+m'}\}}{\left(1 + \frac{2}{Lk_m}\right)\left(1 + \frac{2}{Lk_{m'}}\right)} \times \\ & \times \frac{k_{xm}^2 k_{xm'}^2 (k_F^2 - k_{xm}^2)}{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^3 \{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^2 - k_\omega^4\}} \times \\ & \times \frac{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2 \mp k_\omega^4 \mp \gamma^4}{\{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2 - k_\omega^4 + \gamma^4\}^2 + 4k_\omega^4 \gamma^4}. \quad (7.59) \end{aligned}$$

(верхній/нижній знак відповідає дійсній/уявній частині  $\epsilon(k_\omega)$ ).

Наступний етап – урахування розмірної залежності енергії Фермі. Для цього ми використаємо розкладання коренів рівняння (7.52) і енергії Фермі  $\varepsilon_F$  за малим параметром  $\alpha = \pi/(Lk_0)$ . Щоб урахувати тільки першу поправку на скінченну глибину потенціального ящика, в розкладанні для кореня рівняння (7.52) можна обмежитися двома членами:

$$k_{xm}/k_0 = m\alpha - 2m\alpha^2/\pi. \quad (7.60)$$

У правій частині перший із них – розв'язок для нескінченно глибокого ящика, другий – мала поправка. Після підставлення (7.60) у формулу для енергії Фермі тонкої плівки

$$\frac{\varepsilon_F}{|U_0|} = \frac{k_F^2}{k_0^2} = \frac{1}{m_F} \left( \frac{\nu}{2\pi\alpha} + \sum_{m=1}^{m_F} \frac{k_{xm}^2}{k_0^2} \right),$$

наступного відкидання членів більш високого порядку мализни та підсумовування отримуємо вираз

$$\frac{k_F^2}{k_0^2} = \frac{\nu}{2\pi m_F \alpha} + \frac{1}{6} (2m_F^2 + 3m_F + 1) \left( 1 - \frac{4}{\pi} \alpha \right) \alpha^2, \quad (7.61)$$

де  $\nu = (4\pi^3/k_0^3)(N/\Omega)$ . Отже, енергія Фермі залежить від товщини плівки не тільки прямо через малий параметр  $\alpha$ , а й побічно через кількість заповнених (повністю або частково) підзон  $m_F$ . Зазначимо, що відповідний результат для нескінченно глибокого потенціального ящика відрізняється від формули (7.61) тим, що в ньому немає множника  $(1 - 4\alpha/\pi)$  у правій частині.

Визначимо кількість заповнених підзон для плівки заданої товщини  $L$ . Мінімально можлива кількість заповнених підзон (1) не реалізується зовсім, тому що відповідні значення  $L$  занадто малі і не мають фізичного змісту. Можна довести, що зі збільшенням  $L$  (зменшенням  $\alpha$ ) кількість заповнених підзон зростає на одиницю ( $m \rightarrow m + 1$ ), коли  $\alpha_{m+1}$  досягає значення, що є відповідним коренем рівняння

$$\alpha_{m+1}^4 - \frac{\pi}{4}\alpha_{m+1}^3 + \frac{\nu}{8m(m+1)(2m/3 + 5/6)} = 0.$$

Оцінка цього кореня дає

$$\alpha_{m+1} \approx \alpha'_{m+1} = \left\{ \frac{\nu}{2\pi m(m+1)(2m/3 + 5/6)} \right\}^{1/3}.$$

Її можна поліпшити способом послідовних наближень:

$$\alpha_{m+1} = \alpha'_{m+1} + \frac{4}{3\pi}\alpha'^2_{m+1} + \frac{64}{9\pi^2}\alpha'^3_{m+1}.$$

В інтервалах  $(\alpha_m, \alpha_{m+1})$ ,  $m = 2, 3 \dots$  кількість заповнених підзон має постійне значення, що дорівнює  $m$ , тому щоб її обчислити при заданій товщині плівки потрібно лише визначити інтервал, у який потрапляє відповідне значення  $\alpha$ .

Діелектричну функцію розраховували за формулами (7.58) і (7.59), у яких кількість заповнених підзон  $m_F$  визначали за наведеною вище процедурою. Значення  $k_{xm}$  і  $k_F$  обчислювали за формулами відповідно (7.60) і (7.61). У роботі Вуда і Ашкрофта використано значення енергії Фермі для нескінченного металу  $\epsilon_F^0$  і формула для кількості заповнених підзон, що дає правильний результат тільки при досить великій товщині плівки. При  $|U_0| \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $m_F \rightarrow k_F^0 L/\pi$ , де  $\hbar k_F^0 \equiv \sqrt{2m_e \epsilon_F^0}$ , формули (7.58) і (7.59) переходять у відповідні формули з роботи Вуда і Ашкрофта.

*Коефіцієнт поглинання визначають за співвідношенням*

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (7.62)$$

Його можна обчислити також за допомогою формул (7.45) і (7.46) для дійсної та уявної частин діелектричної функції:

$$\eta = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re } \epsilon + \sqrt{(\text{Re } \epsilon)^2 + (\text{Im } \epsilon)^2}}{2}}. \quad (7.63)$$



Особливістю оптичних характеристик тонких плівок є наявність піків, пов'язаних з оптичними переходами між підзонами. Розмірний ефект проявляється в зміні кількості піків, їхнього місця та відстані між ними. Положення піків визначають за наближеною формулою  $\hbar\omega_{mm'} \approx |m'^2 - m^2|$ , де  $m$  та  $m'$  – номери підзон, між якими відбувається перехід,  $\hbar\omega_c \equiv \pi^2\hbar/(2m_eL^2)$ . Цікавий інтервал частот лежить в інфрачервоній і видимій діапазонах спектра. Його нижня межа ( $\hbar\omega_{12}$ ) відповідає початку оптичних переходів між підзонами з номерами 1 і 2. Верхньою межею інтервалу частот є  $W/\hbar$ , де  $W$  – робота виходу електронів із плівки. Щоб оцінити, можна використати значення роботи виходу для Au, Ag або Cu у нескінченному металі  $W_0 \approx 4$  еВ.

### 7.5.3. Розрахунки фотопровідності та поглинання

Результати розрахунку уявної частини діелектричної функції для плівок Al завтовшки 1, 2 і 5,8 нм наведено на рис. 7.15. Для  $L = 1$  нм добре помітний пік  $\hbar\omega_{12} \approx 9$  еВ, що відповідає нижній межі інтервалу частот. При товщині плівки 1 або 2 нм проявляються лише переходи між підзонами з номерами  $m, m' \leq m_F$ . У тонких плівках кількість підзон, заповнених електронами повністю або частково, невелика і становить  $m_F \approx 2L/\lambda_F^0$ , тому й кількість піків невелика. Відстань між будь-якими двома сусідніми піками однакова й приблизно дорівнює  $\hbar\omega_c$ . Зі збільшенням товщини плівки  $L$  усі піки зсуваються вліво, відстань між ними зменшується і вони починають зливатися один з одним. Перекриття піків стає значним, коли відстань між ними порівнюється з їхньою шириною. Ширина піків визначається механізмами дисипації й приблизно дорівнює  $2\hbar/\tau$ . У тонких плівках основним механізмом дисипації є розсіювання електронів на поверхні. У цьому разі  $\tau \simeq l/v_F$ , де  $v_F$  – швидкість електронів на поверхні Фермі. Щоб оцінити величину  $\tau$  використаємо значення  $\varepsilon_F^0 \simeq 11$  еВ для Al, тоді для плівки завтовшки  $L = 2$  нм отримуємо  $\tau \simeq 3 \cdot 10^{-15}$  с. Для порівняння  $\tau^0 \simeq 8 \cdot 10^{-15}$  с у масивних зразках Al (див. Т. 1, С. 25 двотомника [37]). Зазначимо, що результати наших розрахунків виявилися малочутливими до зміни значення  $\tau$ .

З рис. 7.15 видно, що при  $L = 2$  нм злиття піків набагато сильніше, ніж при  $L = 1$  нм, однак піки усе ще чітко помітні. При товщині плівки  $L = 5,8$  нм піки взагалі зникають.

Ліворуч від максимуму функції  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  розміщуються піки, що відповідають переходам між сусідніми підзонами  $m'$  і  $m = m' - 1$ . Їхня висота зростає пропорційно  $\omega$  аж до максимального значення, що досягається на частоті  $\omega_{\max} \simeq \omega_c(2m_F - 1)$ . Ця частота відповідає переходу між підзонами  $m = m_F - 1$  і  $m' = m_F$ . Для  $\omega > \omega_{\max}$  функція  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  швидко спадає.

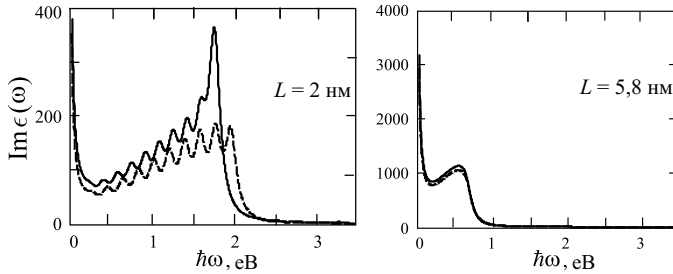


Рис. 7.15. Частотні залежності уявної частини діелектричної функції плівок Al різної товщини, розраховані за формулою (7.59) (суцільні лінії) [54]. Пунктирні криві – розрахунок за формулами з статті Вуда і Ашкрофта

Рис. 7.15 демонструє, що зі зменшенням товщини плівки розбіжність між результатами розрахунків за формулою (7.59) і результатами теорії Вуда і Ашкрофта зростає і стає досить значною. Причини такої розбіжності полягають у тому, що у виразі (7.59) враховано залежність рівня Фермі  $k_F(L)$  від товщини плівки, а також точно підраховано кількість заповнених підзон  $m_F$ . Попередній спосіб підрахунку  $m_F$  дає похибку  $\pm 1$ , що для плівок з  $L \simeq \lambda_F$  призводить до втрати деяких ефектів.

Розраховані частотні залежності TR коефіцієнта пропускання тонких плівок Au і Ag різної товщини порівняно з експериментальними даними наведено на рис. 7.16. Коефіцієнт пропускання (Transparence) визначали за формулою

$$TR \equiv I/I_0 = \exp(-\eta L), \tag{7.64}$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивності хвилі до і після проходження. Коефіцієнт поглинання  $\eta$  визначався функціями  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  і  $\text{Re } \epsilon(\omega)$  згідно з рівнянням (7.63). Ці функції поведуться по-різному під час змінення частоти (рис. 7.17).

На відміну від  $\text{Im } \epsilon(\omega)$ , функція  $\text{Re } \epsilon(\omega)$  має не тільки яскраво виражені резонансні максимуми, а й мінімуми, які відображаються зворотними піками. Висота і тих, і других спочатку збільшується зі зростанням частоти, так що зрештою один із зворотних піків перетинає вісь абсцис і  $\text{Re } \epsilon(\omega)$  стає негативною (на відміну від  $\text{Im } \epsilon(\omega)$ , що завжди позитивна). Мінімальне значення коефіцієнта пропускання відповідає мінімуму  $\text{Re } \epsilon(\omega)$ , що досягається при  $\omega_{\max} = \omega_c(2m_F - 1)$ .

Коефіцієнт поглинання визначається внятково дійсною частиною діелектричної функції ( $\eta \approx (2\omega/c)\sqrt{|\text{Re } \epsilon|}$ ) на частотах  $\omega > \omega_{\min}$ . Легко перевірити, що з підвищенням частоти коефіцієнт поглинання наближається до деякого постійного значення.

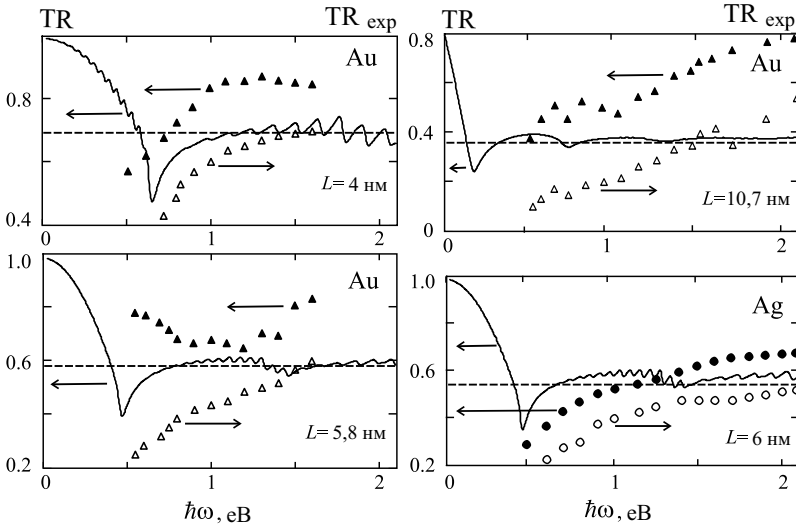


Рис. 7.16. Частотні залежності коефіцієнта пропускання TR плівок Au і Ag різної товщини, розраховані за виразами (7.63) і (7.64) (суцільні лінії) [54]. Експериментальні дані для плівок Au і Ag (права вертикальна вісь) і перераховані для порівняння з розрахунками (ліва вісь)

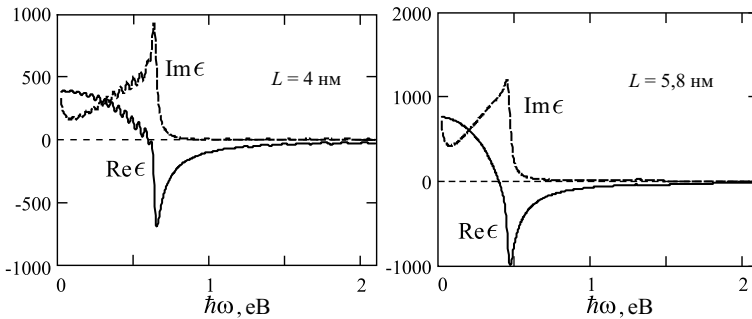


Рис. 7.17. Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції плівок Au, розраховані за виразами (7.58) і (7.59) в [54]

Таку саму тенденцію має коефіцієнт пропускання TR. Це добре помітно на рис. 7.16. На тлі монотонного підйому чітко розрізняються піки, пов'язані з переходами між далекими підзонами. Так, перехід  $m_F - 3 \rightarrow m_F$  спостерігається при  $\hbar\omega \approx 1,7$  eV. Цікаво, що таких піків немає на рис. 7.17. Експонента в (7.64) є своєрідним “підсилювачем” невеликих варіацій  $\text{Re } \epsilon(\omega)$ , пов'язаних з цими піками.

Виготовлені нанометрові плівки досить неоднорідні за товщиною, тому експериментальні дані для таких плівок є результатом усереднення в деякому інтервалі значень товщини, від чого усереднені піки згладжуються і зникають. Узгодження між розрахунковими й експериментальними кривими на рис. 7.16 можна визнати задовільним.

**Задачі**

1. Визначити, як зміниться спектр екситону, якщо він локализований у кластері інертного газу радіуса  $R$  за умови  $R \gg a_{\text{exc}}$ ,  $a_{\text{exc}}$  – ефективний (чи борівський) радіус екситону (див. формулу (7.2)).

*Розв'язання.* Розмірне рівняння отримаємо, використовуючи модель ями з нескінченно високими стінками:

$$E_{\text{exc}}^{0\text{D}} = E_{\text{exc}}^{3\text{D}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{MR^2},$$

де  $E_{\text{exc}}^{0\text{D}}$  – спектр екситону в кластері;  $E_{\text{exc}}^{3\text{D}}$  – спектр екситону в кластері з  $R \rightarrow \infty$ ; другий доданок – мала поправка;  $M = m_e^* + m_h^*$  – маса екситону (використати дані п. 5. 4).

2. На рис. 7.18 наведено схему вимірювання струму в наноплівці. При якій товщині плівки можна спостерігати квантоворозмірні явища при кімнатній температурі, якщо:

- а) плівка металева, а ефективна маса носіїв заряду  $m^* = m_e$ ?
- б) плівка напівпровідникова, а ефективна маса носіїв заряду  $m^* = 0,1m_e$ ?

*Розв'язання.* Якщо підвести напругу до плівки у точках 1 і 2, то вектор струму

$$\mathbf{j}_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \mathbf{E}_\beta,$$

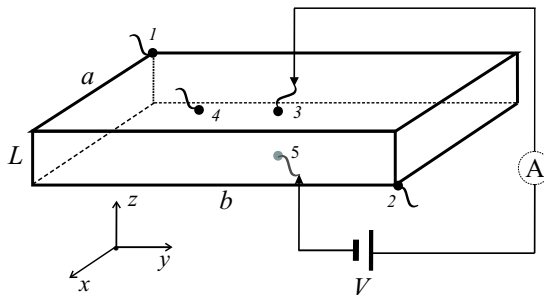


Рис. 7.18. Схема вимірювання струму в наноплівці

де  $\sigma_{\alpha\beta}$  – тензор провідності;  $\mathbf{E}_\beta$  – напруженість електричного поля; індекси  $\alpha, \beta \equiv \{x, y, z\}$ .

Якщо підвести напругу у точках 3 і 4, то компоненту струму можна записати так:

$$j_{yy} \approx \sigma_{yy} E_y = en v_y = e \bar{n} \mu_y E_y,$$

де  $\bar{n}$  – концентрація електронів (дірок) провідності;  $v_y$  – швидкість носіїв;  $\mu_y = v_y / E_y$  – рухливість носіїв;  $\sigma_{yy} = e \bar{n} \mu_y$ .

Якщо підвести напругу у точках 3 і 5, то

$$j_{zz} \approx \sigma_{zz} E_z = en v_z = e \bar{n} \mu_z E_z.$$

Концентрація електронів  $\bar{n}$  у металевій плівці визначається концентрацією атомів металу і валентністю. Газ електронів у такій плівці є виродженим, і його властивості майже не залежать від температури твердого стану [37].

Якщо плівка напівпровідникова, то треба з'ясувати, чи є газ електронів виродженим. Ця умова визначається шириною забороненої зони, концентрацією домішок, ефективною масою (типом напівпровідника) та температурою. Це справа класичної фізики твердого тіла (відомо, що енергія Фермі  $E_F$  має лежати приблизно на  $5k_B T$  вище від дна зони провідності  $E_C$  на шкалі енергії [29]). Тоді й визначають концентрацію електронів у зоні провідності [29].

Якщо ( $a = b = L$ ), то маємо справу з квантовою точкою, спектр якої дискретний. Струм протікає через ці стани, тобто резонансним чином, тому залежність струму від напруги (вольт-амперна характеристика) буде *східчастою*.

У плівці ( $a, b \gg L$ ) енергетичний спектр носіїв – квазинеперервний, тому що у напрямках  $x$  і  $y$  рух їх “необмежений”. Квантування енергії носіїв заряду відбувається лише в напрямку  $z$ . Щоб оцінити роль квантування, припустимо, що рух носіїв заряду у цьому напрямку ідентичний рухові частинки в одновимірній нескінченно глибокій потенціальній ямі. Тоді

$$E_{n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} n_z^2,$$

де  $n_z = 1, 2, 3, \dots$  – квантове число;  $L$  – товщина плівки. З мінімальної енергії  $E_1$  (не нуль!) починається неперервний спектр, тобто енергію квазічастинок відраховуємо від  $E_C + E_1$ .

Якщо товщина плівки не перевищує декількох нанометрів, то вона менше, ніж довжина вільного руху носіїв у цьому матеріалі (необмежених розмірів). Тому носії балістично рухаються від стінки до стінки без зіткнень всередині плівки. Це означає, що компонента імпульсу  $p_z$  і швидкість  $v_z = p_z / m = \sqrt{2mE_{n_z}} / m$

квантуються,  $v_z \equiv v_{n_z}$ , а вольт-амперна характеристика плівки буде східчастою (див. п. 7.3), як у квантовій нитці.

Тому для виродженого електронного газу ( $E_F$  – енергія Фермі, яку відраховуємо від  $E_1$ ) граничну товщину плівки  $L^*$  можна визначити, якщо східець “розмивається” температурним збудженням:

$$k_B T \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^{*2}} (n_z + 1)^2 - (E_1 + E_F).$$

Потрібне  $n_z > 1$  треба визначити з простих міркувань.

Для невиродженого електронного газу

$$k_B T \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^{*2}},$$

але ефект квантування буде малопомітним, якщо концентрація вільних електронів на рівні  $E_1$  буде незначною.

3. Оцінити граничну товщину плівки (рис. 7.18), при якій можна спостерігати квантово-розмірні явища, якщо рухливість електронів у плівці  $\mu_z = 1 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

*Розв’язання.* Швидкість електронів

$$v_z = \mu_z \frac{V}{L^*},$$

де  $V$  – різниця потенціалів;  $L^*$  – гранична товщина плівки. Квантово-розмірні явища можна спостерігати, якщо виконується умова

$$E_{\min} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^{*2}} = \frac{m_e v_z^2}{2} = eV,$$

тому

$$\frac{m_e v_z^2}{2} = e \frac{v_z}{\mu_z L^*}, \quad v_z = \frac{2eL^*}{m_e \mu_z},$$

звідки

$$\frac{m_e}{2} \frac{4e^2 L^{*2}}{m_e^2 \mu_z^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^{*2}}$$

і  $L^* = \sqrt{\pi \hbar \mu_z / (2e)} = 32 \text{ нм}$ .

4. Знайти звязок між концентрацією електронів і рівнем Фермі для виродженого одновимірного електронного газу (металевий квантовий дріт).

5. Знайти звязок між концентрацією електронів і рівнем Фермі

для виродженого двовимірного електронного газу (металева квантова плівка).

### **Основні запитання і завдання**

1. Які відмінності характеристик екситонів у напівнескінчених матеріалах і низькорозмірних структурах?
2. Наведіть принципові результати експериментів з дослідження стану плівок за допомогою сканувального тунельного мікроскопа.
3. У чому полягає суть магічних висот острівців?
4. У яких випадках в енергетичному спектрі електронів виникають підзони?
5. Опишіть експеримент, в якому спостерігалися флуктуації енергетичних і силових характеристик металевих наноконтактів.
6. Наведіть якісну теорію квантування електропровідності металевих наноконтактів, спричиненого деформацією.
7. Наведіть якісну теорію квантування силових характеристик металевих наноконтактів, спричиненого деформацією.
8. Яку роль відіграють відкриті і закриті електронні підзони на характеристики металевих наноконтактів під час його деформації?

## **Розділ 8.**

# **Композити і низькорозмірні системи у магнітних полях**

### **8.1. Гранульовані магнітні матеріали**

Сучасна технологія відкрила можливості синтезу складних композиційних матеріалів і сполук, що характеризуються гетерогенною, багатофазною структурою або значною неоднорідністю фізичних властивостей на мікроскопічному рівні (гранульовані композити, багатошарові структури, синтетичні перовскіти на основі оксидів мангану – манганіти). У таких матеріалів відносний магнітоопір (МО) може сягати десятків тисяч відсотків у сильних магнітних полях. Значення МО у багатофазних гетерогенних матеріалів настільки великі, що було спеціально введено термін “гігантський магнітоопір” (ГМО).

Механізми, що обумовлюють виникнення ГМО, інші, ніж у простих провідників і значно складніші. Залежно від типу матеріалу його магнітоопір пов’язують або з розсіюванням поляризованих носіїв заряду на структурних неоднорідностях провідника, або з тунелюванням поляризованих електронів через непровідні ділянки композита, або зі зміною провідних властивостей усього матеріалу (перехід ізолятор-метал).

Усі ці матеріали, а також механізми, що відповідають за появу ГМО, нині активно досліджуються, оскільки МО надзвичайно привабливий для практичного використання й інтерес до вивче-



ння цього явища підтримується новими варіантами застосування МО у техніці. Найбільш традиційні напрямки використання матеріалів з МО – це виготовлення головок для зчитування інформації з магнітних носіїв, створення носіїв інформації, виробництво надчутливих датчиків магнітного поля і температури тощо.

### 8.1.1. Манганіти металу

*Магнітоопір* або *магніторезистивний ефект* – це зміна електричного опору матеріалів під дією зовнішнього магнітного поля. У металів, металічних сплавів та напівпровідників причина магніторезистивного ефекту полягає у скривленні траєкторії носіїв струму в магнітному полі. Очевидно, що з цієї причини для гомогенних провідників значимою є взаємно перпендикулярна орієнтація електричного струму і магнітного поля. На практиці зазвичай оперують поняттям “відносний магнітоопір”:

$$\Delta\rho/\rho = [R(H)/R(0) - 1], \quad (8.1)$$

де  $R(H)$  – опір у фіксованому полі  $H$ ;  $R(0)$  – опір при  $H = 0$ .

У однорідних металах та сплавах відносна зміна електроопору при  $T = 300$  К складає 0,01...0,1 % у полях  $H = 0,8$  МА/м. Зазвичай, значення магнітоопору позитивне, тобто збільшення магнітного поля призводить до зростання електроопору.

**Магнітні властивості манганітів лантану зі структурою перовскіта.** Перовскітами (від назви мінералу перовскіта,  $\text{CaTiO}_3$ ) називають сполуки класу складних оксидів, галогенідів і сульфідів. Загальна хімічна формула перовскітів має вигляд  $A_m B_n X_p$ , де  $A$  і  $B$  – атоми металу,  $X$  –  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ . У випадку оксидів можливі перовскіти сполук  $A^+ B^{5+} O_3$ ,  $A^{2+} B^{4+} O_3$  та  $A^{3+} B^{3+} O_3$ .

Найбільш повно у плані МО досліджено перовскіти на основі оксидів мангану. Класичною сполукою такого типу є манганіт лантану. Магнітна структура  $\text{LaMnO}_3$  являє собою антиферомагнітну ґратку, що складається з феромагнітних шарів йонів  $Mn$  у площині (100). Площини (100) чергуються і кожна з них має протилежну орієнтацію спінів (рис. 8.1, а). Вісь  $z$  – це напрям вектора антиферомагнетизму, а магнітні моменти розташовані у площині  $xy$ . Температура Нееля  $T_N$  для  $\text{LaMnO}_3$  дорівнює 141 К.

Заміна тривалентних йонів  $La$  у діелектрику  $\text{LaMnO}_3$  двовалентними йонами  $Ca$ ,  $Ba$  і  $Sr$  призводить до того, що тривалентні йони марганцю стають чотиривалентними –  $Mn^{4+}$ . Подвійна обмінна взаємодія між  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$  призводить до появи феромагнітного упорядкування в матеріалі. Намагніченість насичення в сплавах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  досягає максимуму за концентрації  $Ca \sim 30$  % ат. При вмісті  $Ca$  близько 50 % ат. феромагнетизм знову

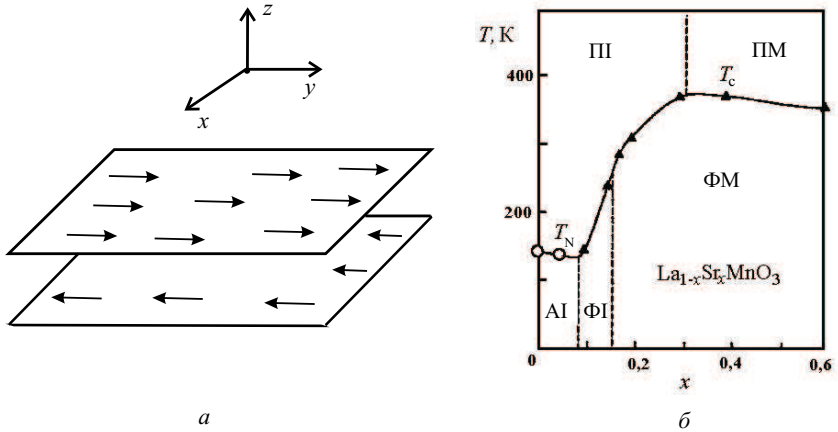


Рис. 8.1. *a* – Схема розташування магнітних моментів у антиферромагнітній ґратці сплаву  $\text{LaMnO}_3$ . *б* – Фазова діаграма  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : AI – антиферромагнітний ізолятор; ФІ – феромагнітний ізолятор; ПІ – парамагнітний ізолятор; ПМ – парамагнітний метал

зникає, оскільки манганіт кальцію  $\text{CaMnO}_3$  є антиферромагнетиком. Характерно, що нижче температури Кюрі  $T_c$  “напівзаміщені” манганіти виявляють металічну провідність, незважаючи на вихідні діелектричні властивості [57].

У ненасичених сплавах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  встановлюється двофазний феро- і антиферромагнітний стан. За малих концентрацій Са (30 % ат.) у сполучі зароджуються феромагнітні області розміром 8...10 нм, розділені антиферромагнітною фазою, причому опір феромагнітних областей набагато менший, ніж опір антиферромагнітних. Зі зміною концентрації легувального елемента змінюється не лише магнітне впорядкування, але й тип провідності.

На рис. 8.1, б наведено фазову діаграму манганіту лантану, в якому здійснюється заміщення лантану стронцієм. Для кераміки  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x < 0,1$  і температур, нижчих температури Нееля ( $T_N$ ), матеріал являє собою антиферромагнітний ізолятор, а вище  $T_N$  – парамагнітний ізолятор. При  $0,1 < x < 0,15$  у низькотемпературній області матеріал стає феромагнітним, але залишається ізолятором і лише за концентрації стронцію  $x > 0,15$  матеріал нижче від температури Кюрі є феромагнетиком з металічною провідністю. Характерно також, що вище від температури Кюрі матеріал залишається ізолятором до  $x = 0,3$ .

Постає питання: як і чому виникають феромагнітні області? Відомо два механізми зворотного поділу магнітних фаз: електронний, що утворюється на “заморожених”, фіксованих домішках, і

магніто-домішковий, що формується шляхом дифузії домішкових атомів. Обидва процеси формування феромагнітної фази пов'язані між собою тим, що феромагнітне впорядкування ймовірніше для носіїв заряду, порівняно з антиферомагнітним. Носії заряду прагнуть забезпечити формування феромагнітного впорядкування магнітних моментів. Для встановлення феромагнітного впорядкування у всьому сплаві необхідна досить висока концентрація носіїв заряду – висока концентрація домішок (рис. 8.1, б). Якщо ж вона недостатня, то всі носії можуть розміститися в окремих областях сплаву, і тоді у кожній такій області виникає феромагнітне впорядкування. При цьому інша частина кермету залишається антиферомагнітною та непровідною або слабкопровідною.

Електронні носії, зосереджені у місцях утворення феромагнітного впорядкування, створюють навколо себе заряд позитивних йонів, які рівномірно розподілені по об'єму області. Внаслідок цього з'являються сильні кулоновські поля, що прагнуть перемішати області з феромагнітною й антиферомагнітною фазами і знизити кулонівську енергію системи. За відносно невисокої концентрації носіїв високопровідні феромагнітні області утворюють кластери, які не стикаються між собою і знаходяться всередині ізолюючої матриці (рис. 8.2, а). Внаслідок розділення кластерів ізолюючими шарами, кермет у цілому при  $T = 0$  є ізолятором (без врахування струмів, що виникають у результаті тунелювання між провідними кластерами).

Зі зростанням концентрації носіїв при легуванні об'єм феромагнітної фази збільшується і з деякої критичної концентрації  $x$ , феромагнітні кластери починають торкатися один одного, тобто настає перколяція феромагнітних областей, які складаються з електронної рідини. Тим самим здійснюється концентраційний перехід ізолятор - метал. При подальшому зростанні концентрації електронних носіїв феромагнітна область із багатозв'язаної пере-

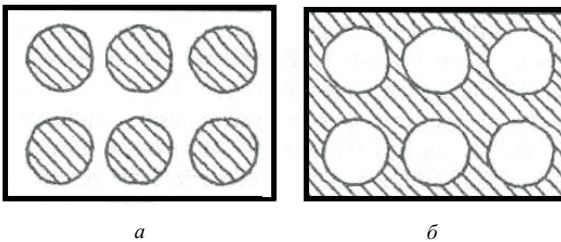


Рис. 8.2. Двофазний стан виродженого антиферомагнітного напівпровідника: а – провідна феромагнітна фаза у вигляді кластерів, оточена непровідною антиферомагнітною фазою; б – непровідна антиферомагнітна фаза, оточена провідною феромагнітною фазою

творюється на монозв'язану, тобто антиферомагнітна фаза являє ізольовані області усередині феромагнітної матриці (рис. 8.2, б). Нарешті, за ще вищої концентрації носіїв весь об'єм кермету стає феромагнітним.

Такий поділ фаз здійснюється у сильнолегованих антиферомагнітних напівпровідниках  $\text{EuSe}$  і  $\text{EuTe}$ . Зокрема, для  $\text{EuSe}$  за середньої концентрації електронів менш як  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  основна частина об'єму кермету при  $T < 5 \text{ К}$  антиферомагнітна і всі електрони зосереджені в ізольованих "краплинах". Питомий електричний опір такого зразка перевищує  $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Накладання зовнішнього магнітного поля  $H = 0,8 \text{ МА/м}$  на матеріал призводить до зниження електроопору на 8...9 порядків. Таке різке зменшення електроопору відбувається внаслідок переходу під дією магнітного поля всього кермету у феромагнітний стан. В області температур ( $T < 5 \text{ К}$ ) спостерігається гігантський ефект магнітоопору, причому досягається рекорд ізотропного від'ємного магнітоопору, коли  $\Delta\rho/\rho_0 \sim -10^{11} \%$ .

**Електро- та магнітоопір манганітів лантану.** З погляду електропровідності система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x < 0,2$  поводить як невідроджений напівпровідник з  $\rho = 10^3 \dots 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $T = 0 \text{ К}$ . Якщо  $0,2 < x < 0,5$  сплав є вродженим напівпровідником з електропором  $\rho = 10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Характерною рисою залежності  $\rho(T)$  такого роду матеріалів є наявність піка в районі температури Кюрі при  $H = 0$ . В околиці  $T_c$  відбувається утворення суцільних феромагнітних протяжних областей з металічною провідністю та спостерігається негативний гігантський магнітоопір, що сягає 90 % у полі  $12 \text{ МА/м}$  (рис. 8.3, а).

Великий магнітоопір виявлено у монокристалах  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ . Типові криві  $\rho(T)$  наведено на рис. 8.3, б. Накладання магнітного поля  $H = 4,8 \text{ МА/м}$  призводить до зменшення при  $T = 320 \text{ К}$  від  $12 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  до  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Магнітоопір  $\rho_0$  може сягати значень 20...30 % і більше.

Для підсилення чутливості магнітоопору до магнітних полів, виготовлялись місткі із лантан-стронцієвого манганіту ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) розміром менш як 100 нм і завдовжки 200 нм. При цьому величина магнітоопору становить 9 % у полях 80 кА/м при 77 К. Отже, зменшення кластерів провідної фази та розмірів містків невідродженої фази сприяє підвищенню чутливості таких структур до магнітного поля. Крім великих магнітних полів, необхідних для прояву ГМО недопоміжним є й досить вузький інтервал температур, у якому реалізується гігантський магнітоопір, а також серйозні вимоги до дотримання технології одержання манганітів, яка досить складна і багатоступенева.

У практичному плані перспективними є плівки манганітів лантану. Однак, властивості плівок істотно залежать від технології виготовлення. Для підвищення чутливості в області слабких по-

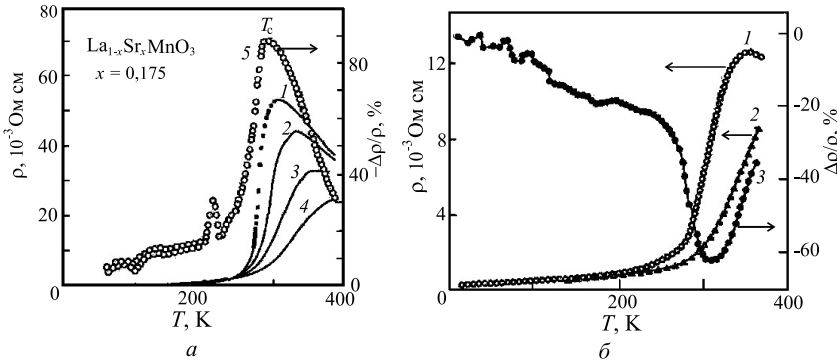


Рис. 8.3. *a* – Температурна залежність електроопору кермету  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,175$ ) у магнітному полі  $H$ , МА/м: 1 – 0, 2 – 24, 3 – 64, 4 – 120; 5 – значення магнітоопору при 1,3 МА/м. *б* – Температурна залежність електроопору (1 – при  $H = 0$  та 2 – при  $H = 4,8$  МА/м) і магнітоопору (3) для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Негативне значення магнітоопору при  $T = T_c$

лів пропонується використовувати плівки манганіту в двофазному феро- і антиферомагнітному стані, коли високопровідні феромагнітні області відділені одна від одної ізолювальними прошарками. Ймовірність тунелювання між такими областями через антиферомагнітний бар'єр має різко зростати навіть у слабких магнітних полях.

### 8.1.2. Особливості гранульованих матеріалів

*Гранульованими магнітними матеріалами* називають тверді тіла, що містять феромагнітні гранули, розміщені у немагнітному середовищі (матриці), яке може бути як ізолятором, так і провідником. Гранульовані матеріали мають складну структуру нанометрового масштабу (розміри гранул становлять 2...70 нм). Змінюючи розмір гранул, можна маніпулювати фізичними властивостями гранульованих матеріалів і при цьому змінювати їх настільки значно, що з'являються можливості не лише вивчати різноманітні фізичні явища, але й використовувати ці матеріали в сучасній техніці. Розмір гранул контролюється умовами формування та об'ємною часткою металу ( $x$ ), що може змінюватися від 0 до 1.

Якщо матриця гранульованого матеріалу є діелектриком ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  та ін.), то такі матеріали називають *гранульованими композитами* або *керметами* (cermet). Для композитів з малою величиною  $x$  металічні гранули електрично ізолювані одна від одної в об'ємі матриці, і тому такі середовища близькі за свої-

ми електричними властивостями до ізоляторів. Провідність у таких композитах здійснюється переважно за рахунок тунелювання електронів між металевими гранулами або внаслідок стрибкової провідності за локалізованими станами у діелектричній матриці.

З погляду магнетизму всі гранули у композитах є однодоменними, а оскільки вони мають кристалічну структуру і характеризуються кристалографічною анізотропією, то виявляють при цьому висококоерцитивні властивості. З іншого боку, для сплавів з великою величиною  $x$ , із металічних гранул формується своєрідна суцільна “сітка”, уздовж якої здійснюється металічна провідність. Разом з виникненням металічної провідності гранули починають магнітно взаємодіяти одна з одною і, отже, формуються магнітом’які властивості композита.

Протяжна провідна “сітка” і магнітна замкнута структура виникають у композитах при досягненні перколяційної межі (порогу протікання)  $x_p$ . *Поріг протікання* – це така об’ємна частка металічної фази в композиті, за якої формується кінцева “мережа” з металічних гранул у всьому об’ємі зразка, тобто, утворюються суцільні канали з металічною провідністю. Для великої кількості гранульованих композитів величина  $x_p$  лежить у межах 0,5...0,6. Для більшості металів (Fe, Au, Co, Cu), розмір гранул знаходиться в межах 1...70 нм. За таких розмірів гранули стають однодоменними і можливий їх перехід у суперпарамагнітний стан.

Гранульовані системи можна отримати різними методами осадження, однак йонне розпилення є найбільш універсальним методом. Важливою особливістю формування гранульованих композитів є обмежена кількість пар метал-метал і метал-ізолятор, у яких можливе одержання гетерогенної структури. Обов’язкова умова формування гранульованої структури – незмочуванність і нерозчинність одного компонента в іншому. Тобто, поверхнева енергія металічної (ферромагнітної) фази має бути більшою, ніж поверхнева енергія матеріалу матриці (діелектрик або парамагнітний метал), і набагато більшою, ніж енергія взаємодії компонентів між собою. Якщо ці умови витримуються, то в процесі формування плівки атоми металу, що осаджуються, будуть збиратися у гранули, розміри яких визначаються умовами одержання. Фаза діелектрика також буде формуватися окремо від металічної фази. У результаті утвориться матеріал, у якому обидві фази не змішані, а розміри кожного конкретного включення не перевищують 2...70 нм.

Щільність металічних включень, як правило, сильно відрізняється від щільності діелектричної матриці, що їх оточує, тому об’ємна частка металу може сильно відрізнитися від концентрації, вираженої в атомних відсотках. Наприклад,  $\text{Fe}_{50}(\text{SiO}_2)_{50}$  в атомних відсотках еквівалентно  $\text{Fe}_{21}(\text{SiO}_2)_{79}$  в об’ємних відсотках.

**Однодоменні частки і суперпарамагнетизм.** Для ультрамалих

магнітних часток існує критичний розмір, нижче якого у гранулах може існувати лише один домен, навіть у нульовому магнітному полі. Для Fe, Ni і Co критичний розмір гранул залежить від форми і не перевищує кількох десятків нанометрів. Магнітна вісь однодомної частинки визначається енергією магнітної анізотропії ( $W_a V$ ), де  $W_a$  – загальна енергія магнітної анізотропії на одиницю об'єму і  $V$  – об'єм частинки. За низьких температур орієнтація осей намагніченості однодомних гранул випадкова і “заморожена”. Це призводить до нульової намагніченості гранульованого матеріалу. Під дією зовнішніх магнітних полів усі магнітні осі, які дають внесок у намагніченість насичення ( $M_s$ ), будуть повертатися.

Коли зовнішнє магнітне поле зменшується до нуля, то зразок має залишкову намагніченість ( $M_r$ ), яка у загальному випадку дорівнює половині намагніченості насичення ( $M_r = M_s/2$ ), оскільки осі намагніченості випадковим чином орієнтовані у півсфері і  $\langle \cos \theta \rangle = 1/2$ . Тут  $\theta$  – тілесний кут, у якому орієнтовані магнітні моменти гранул, а усереднення проведене у межах всієї півсфери.

Експериментальні дані для гранульованої системи  $\text{Fe}_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$  наведено на рис. 8.4, а. При  $T = 0$  залишкова намагніченість  $M_r$  дійсно становить половину від  $M_s$ . Подібні результати характерні для гранульованих структур з добре відокремленими феромагнітними частинками, розміри яких не перевищують кількох десятків нанометрів, і випадковим розподілом осей легкого намагнічування.

За істотно більших температур ( $W_a V \ll k_B T$ ) бар'єри, обумовлені енергією магнітної анізотропії однодомних частинок, можна подолати за рахунок теплової енергії. Тоді у матеріалі виникає суперпарамагнітний стан. У найпростішому випадку суперпарамагнітну релаксацію в нульовому магнітному полі можна описати законом Ареніуса

$$\tau = \tau_0 \exp[W_a V / k_B T], \quad (8.2)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана;  $\tau_0$  – характеристичний час;  $T$  – абсолютна температура.

Дві особливості, що визначаються експериментально, можуть вказувати на формування суперпарамагнітного стану. По-перше, це відсутність магнітного гістерезису, по-друге, залежність сумарної намагніченості від температури і зовнішнього магнітного поля, як від  $\mu H / k_B T$ , де  $\mu$  – магнітний момент гранули;  $H$  – напруженість магнітного поля. Це означає, що криві намагнічування, виміряні за різних температур і перебудовані в координатах  $H/T$ , мають збігатися. Суперпарамагнітний стан може також спостерігатися при використанні методів, що дають змогу фіксувати вимірюваний час і за температур, вищих від температури блоку-

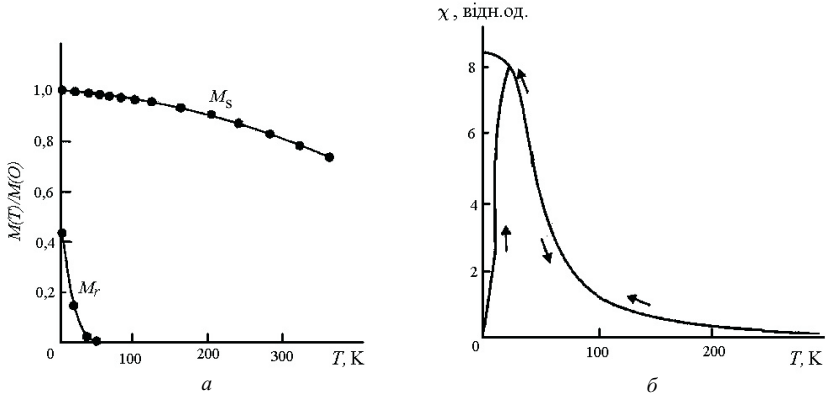


Рис. 8.4. а – Температурна залежність нормалізованої намагніченості насичення ( $M_s$ ) при 4 МА/м і залишкової намагніченості ( $M_r$ ) для гранульованої системи  $\text{Fe}_{60}(\text{SO}_2)_{40}$ . б – Типова залежність магнітної сприйнятливості від температури, отримана при охолодженні у нульовому магнітному полі і при охолодженні у полі  $H = 4$  МА/м [57]

вання ( $T_B$ ), яка записується у вигляді

$$T_B = \frac{W_a V}{k_B [\ln(\tau_i/\tau_0)]}. \quad (8.3)$$

Суперпарамагнетизм і пов'язане з ним явище блокування можуть спостерігатися у магнітних гранульованих матеріалах за допомогою кількох методів. Шляхом вимірювання намагніченості та сприйнятливості можна визначити  $T_{B1}$  (8.3), що відповідає температурі, при якій залишкова намагніченість зменшується до нуля (рис. 8.4, а), або температурі, що відповідає максимуму сприйнятливості при охолодженні в нульовому або малому магнітному полі (рис. 8.4, б). Зазначимо, що час  $\tau_1$  при таких вимірюваннях є значним. Використовуючи мессбауєрівську спектроскопію, величину  $T_{B2}$  можна визначити як температуру, за якої спостерігається поява взаємодії надтонкого магнітного поля.

Нижче  $T_B$  коерцитивна сила однодомених частинок значно більша, ніж у об'ємному матеріалі. Температурна залежність коерцитивної сили визначається суперпарамагнітною релаксацією, і це призводить до залежності:

$$H_c = H_c(0)(1 - \sqrt{T/T_B}). \quad (8.4)$$

Така температурна залежність, пропорційна  $T^{1/2}$ , спостерігалася для багатьох гранульованих зразків. Вище  $T_B$  у суперпарамагнітному стані крива намагнічування  $M(H)$  невзаємодіючих і



однорідних за розмірами частинок описується функцією Ланжевена

$$M = x_v M_s \coth \left( \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H} \right), \quad (8.5)$$

де  $x_v$  – об'ємна частка магнітних часток;  $\mu M_s V$  – магнітний момент частинки об'єму  $V$ ;  $H$  – напруженість зовнішнього магнітного поля.

Інша характерна риса гранульованих магнітних систем – це магнітна сприйнятливність ( $\chi$ ) і її температурна залежність:

$$\chi = \frac{M_s^2(T)}{T - T_0}. \quad (8.6)$$

Із рівняння (8.6) випливає, що як  $M_s(T)$ , так і  $1/\chi$ , нелінійно залежать від  $T$ , що узгоджується з експериментом. Величина  $T_0$  може бути визначена при побудові залежності  $1/\chi$  від  $T$ , як температура, за якої  $1/\chi$  зменшується до нуля. Знаючи значення  $T_0$  для зразків, можна визначити температурну залежність спонтанної намагніченості ферромагнітних частинок  $M_s(T)$ .

**Коерцитивна сила гранульованих систем.** У разі, коли об'ємна частка металічних гранул незначна (тобто, до порогу протікання), система проявляє суперпарамагнітні властивості. Підвищення об'ємної частки металічної фази і, відповідно, перехід за поріг протікання призводять до появи ферромагнітних властивостей матеріалу.

На рис. 8.5 наведено концентраційну залежність коерцитивної сили гранульованих плівок Fe-SiO<sub>2</sub>, отриманих напиленням при 300 К. Максимальні зміни  $H_c$  спостерігаються при 2 К. При наближенні до перколяційного порога (протікання) ( $x_v < x_p$ , але  $x_v \rightarrow x_p$ ) проявляється гігантське зростання  $H_c$ , що сягає максимуму при 200 кА/м. При подальшому збільшенні  $x_v$  коерцитивна сила різко зменшується до значень  $H_c = 4$  кА/м, які порівнянні з величиною для звичайного напиленого Fe. Величина  $H_c$  залишається незмінною при збільшенні  $x_v$  від 60 до 100 %. За таких значень об'ємної частки металу в матеріалі формується провідна мережа, і магнітні властивості такої системи аналогічні властивостям суцільної плівки. Різке збільшення коерцитивної сили в області  $(0,2 \dots 0,5)x_v$  обумовлене збільшенням розмірів ферромагнітних гранул.

**Електричні властивості і магнітоопір гранульованих композитів метал-діелектрик.** У багатьох гранульованих композитів (Co-Al-O, Co-Si-O, Fe-Hf-O, Fe-Mg-F, Ni-Si-O) при 300 К спостерігається ГМО, що сягає 8 % у полях 0,8 МА/м. Питомий електричний опір ( $\rho$ ) гранульованих композитів монотонно зростає зі збільшенням частки діелектрика, причому зі зміною цієї частки

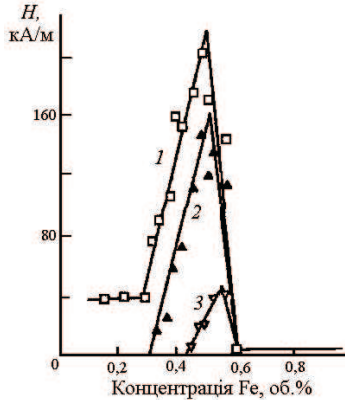


Рис. 8.5. Концентраційна залежність коерцитивної сили, виміряна при 2 К (1), 77 К (2) і 300 К (3) у гранульованих плівках системи Fe-SiO<sub>2</sub> [57]

від 0 до 1 опір збільшується на кілька порядків. У концентраційній області до порога протікання (коли гранули ще не контактують між собою) зміна опору носить експоненційний характер. При великій частці металічної фази (за порогом протікання) гранули формують провідну суцільну мережу і провідність матеріалу в цілому є металічною.

Теоретично у реальних гранульованих композитів можливі: стрибова провідність, подібна провідності у аморфних напівпровідниках, провідність за рахунок тунелювання електронів між металічними гранулами і, нарешті, напівпровідникова провідність, яка реалізується у звичайних кристалічних напівпровідниках.

Для визначення конкретного механізму електропереносу перебудовують температурну залежність опору в координатах, що дають змогу “спрямити” отримані дані. Відомо, що стрибова провідність дає залежність  $\log \rho \sim T^{-1/4}$ , тунельна –  $\log \rho \sim T^{-1/2}$  і напівпровідникова –  $\log \rho \sim T^{-1}$ . Випрямлення залежності у певних координатах вказує на механізм електропровідності, що реалізований у даному матеріалі. На рис. 8.6 наведено результати перебудови залежності  $\rho(T)$  в зазначених координатах. Очевидно, що для даного композиту Co-Al-O домінує тунельна провідність, оскільки залежність спрямляється у координатах  $\log \rho \sim T^{-1/2}$ .

Вперше залежність  $\log \rho \sim T^{-1/2}$  була запропонована П. Шенгом для опису провідності у гранульованих середовищах з врахуванням тунелювання і термічно активованих процесів. Електрони провідності у системі провідних гранул, розділених діелектричними бар’єрами, можуть проходити крізь матеріал, здійснюю-

чи незначне електроперенесення, за допомогою тунелювання між гранулами. Тунельна провідність пропорційна

$$\exp \left\{ -\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m^*U} \right\}, \quad (8.7)$$

де  $m^*$  – ефективна маса електрона;  $U$  – ефективна висота бар'єра;  $s$  – ширина бар'єра.

Розглядаючи опір гранульованих композитів, коли розмір гранул становить кілька нанометрів, необхідно брати до уваги зміну заряду гранул, яка відбувається при тунелюванні електрона із гранули або до неї. Зміна заряду гранули (порушення її електронейтральності) призводить до того, що її кулонівська енергія зростає. П. Шенг розглядав модель, за якою електрони, збуджені збільшенням кулонівської енергії, можуть термічно генеруватися настільки, що стає можливим наступний акт тунелювання. Припускалось, що електрони, збуджуючись до такого стану, здатні подолати кулонівську енергію гранули. Ймовірність, пов'язана з цим процесом, пропорційна кулонівській енергії і температурі. Із врахуванням цих двох процесів електроопір можна записати у вигляді

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ 2\sqrt{\frac{A}{k_B T}} \right\}, \quad (8.8)$$

де  $A = E_C(2s/\hbar)\sqrt{2m^*U}$  – енергія активації тунелювання,  $E_C = e^2/2C$  – кулонівська енергія гранули ( $C$  – ємність гранули), що зростає при тунелюванні (див. розд. 7).

Вираз (8.8) зручно використовувати для аналізу експеримен-

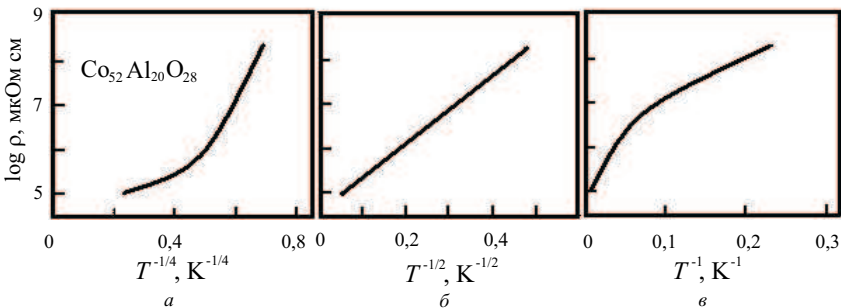


Рис. 8.6. Температурна залежність питомого електроопору у гранульованому композиті [57]

тальних даних у вигляді:

$$\ln \rho = 2\sqrt{\frac{A}{k_B T}} + \text{const.}$$

Якщо розглянути дві феромагнітні гранули, розділені діелектричним бар'єром, то перенесення електрона з однієї гранули у іншу здійснюватиметься лише за рахунок тунельного ефекту. У такій системі метал-діелектрик-метал електрон з певним спіновим станом може тунелювати через бар'єр лише у такий самий спіновий стан. Ймовірність тунелювання електрона у стан із протилежним спіном дорівнює нулю. Це означає, що інтенсивність тунелювання, а отже, й сила тунельного струму залежать від відносної орієнтації магнітних моментів гранул. Для гранульованих композитів з неметалічною провідністю (гранули ізольовані у матриці) і суперпарамагнітними властивостями (магнітні моменти гранул орієнтовані випадковим чином) за відсутності зовнішнього магнітного поля сила тунельного струму є незначною. Збільшення магнітного поля призводить до того, що магнітні моменти гранул стають рівнобіжними, а отже, росте сила тунельного струму і, відповідно, провідність матеріалу.

Магнітоопір гранульованих композитів пропорційний квадрату намагніченості  $\Delta\rho/\rho_0 \propto (M/M_s)^2$ , де  $\Delta\rho/\rho_0 \propto (M/M_s)$  - намагніченість насичення. На рис. 8.7 наведено залежність  $\rho$  і  $(M/M_s)^2$  від напруженості зовнішнього магнітного поля. Така сама залежність може бути отримана і виходячи з простих фізичних міркувань. Зміна при збільшенні напруженості магнітного поля обумовлена спін-залежним тунелюванням. Тунельний струм, а значить і магнітоопір, пропорційні відносному куту між векторами намагніченості гранул, які беруть участь у тунелюванні, тобто

$$\rho - \rho_s \approx 1 - \cos \theta_{12},$$

де  $\theta_{12}$  - кут між векторами намагніченості, що є функцією магнітного поля  $H$ ;  $\rho_s$  - це електроопір при  $\theta_{12} = 0$ .

У випадку великого ансамблю бар'єрів, як це реалізовано в реальному композиті, необхідно зробити усереднення і тоді можна одержати такий вираз:

$$\rho - \rho_s \approx 1 - \langle \cos \theta_i \rangle_i^2 = 1 - (M/M_s)^2, \quad (8.9)$$

де  $\rho_s$  - опір при практично паралельній орієнтації магнітних моментів гранул. Усереднення  $\langle \dots \rangle_i$  проведено для усіх гранул ансамблю.

Вираз (8.9) показує, що зміни, пов'язані з присутністю магнітного поля, обумовлені "стягуванням" магнітних моментів до

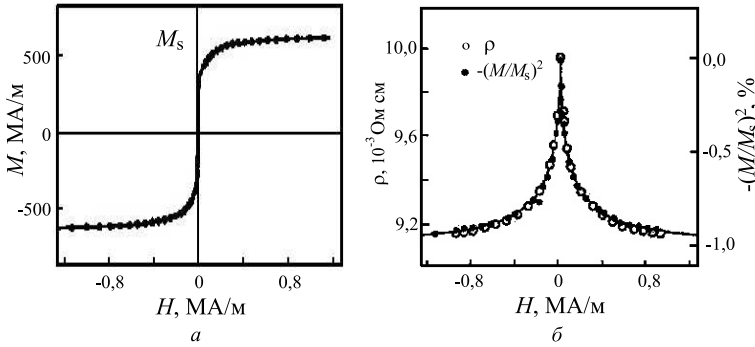


Рис. 8.7. Залежність намагнічування (а), магнітоопору і квадрату зведеної намагніченості (б) від магнітного поля в гранульованому композиті  $\text{Co}_{52}\text{Al}_{20}\text{O}_{28}$ , виміряні при кімнатній температурі

одного напрямку, що пропорційно квадрату середньої намагніченості. Експериментально отриманий збіг залежностей  $\rho$  і  $(M/M_s)^2$  від напруженості магнітного поля підтверджує тунельну природу ГМО у гранульованих матеріалах.

**Магнітоопір, обумовлений спін-залежним тунелюванням.** Гранульовані композиційні матеріали (кермети) мають досить великі значення магнітоопору у зовнішньому магнітному полі  $H > 1$  MA/м. Одним з альтернативних варіантів використання переваг спін-залежного тунелювання є застосування тунельних контактних переходів, що являють собою два тонких (кілька нанометрів) металічних шари, розділених діелектриком порівнянної товщини. Тунельні контактні переходи мають високу чутливість до зовнішніх магнітних полів. Головною проблемою таких переходів є технологічні труднощі, пов'язані з виготовленням точкових ізолюючих бар'єрів.

Певний інтерес становлять структури, що є варіантом комбінацій властивостей звичайних багатошарових структур і керметів. Такі плівки виготовляються розпиленням двох різних мішеней, наприклад, металічної (Co, Fe) і оксидної ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Товщина металічного шару добирається таким чином, щоб суцільна плівка не могла сформуватися. Крім того, добирається така пара метал-діелектрик, щоб поверхнева енергія металічних елементів була набагато вищою за поверхневу енергію діелектричного матеріалу. У цьому випадку метал не зміщується з оксидом і, отже, формується у вигляді розділених діелектриком наногранул. У результаті структура являє собою багатошаровий сандвіч, кожен шар якого складається з металічних гранул, розділених між собою і занурених у плоску ізоляційну матрицю.

Так, найбільш відомі багатошарові гранульовані структури

$(\text{Co}/\text{SiO}_2)_n$  ( $n$  – число шарів) одержують при напиленні на підкладку матеріалів з двох окремих мішеней. Товщина шарів варіюється від 1,5 до 2 нм – для Co і 3,5...5 нм – для  $\text{SiO}_2$  при напиленні 15...20 бішарів.

На рис. 8.8, а наведена мікрофотографія поперечного перерізу гранульованої багатошарової композиції  $\text{Si}/(\text{SiO}_2-5 \text{ нм}/\text{Co}-1,5 \text{ нм})_{15}$ . Хоча кожен металічний шар і складається з гранул, багатошарова структура залишається і легко простежується навіть при великій кількості повторень шарів.

Протікання електричного струму вздовж ланцюжка металічних гранул сильно залежить від номінальної товщини нанесеного металу. Площинна провідність таких структур збільшується на шість порядків, коли номінальна товщина шару Co змінюється від 1,5 до 2,2 нм. Металічний перколяційний перехід (перехід до металічної провідності) здійснюється при  $h = 2$  нм для зразків, напилених на підкладку при 300 К.

Якщо порівняти властивості одиночного тунельного контактного переходу (*спінового вентиля*) і багатошарових гранульованих плівок, то істотно перевагою останніх є зменшення впливу металічних точок дотику (так званих *пінолей*) через ізолятор. У переходах типу метал-ізолятор-метал одна точка дотику (піноль) через ізоляційний бар'єр створює круговий струм і робить такий перехід непрацездатним. У гранульованих багатошарових

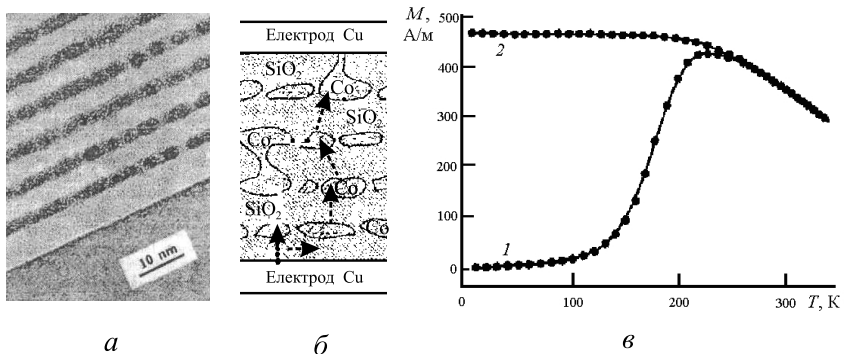


Рис. 8.8. а – Мікрофотографія поперечного перерізу гранульованої багатошарової композиції  $\text{Si}/\text{Co}-1,5 \text{ нм}/\text{SiO}_2-5 \text{ нм})_{16}$  (аморфний  $\text{SiO}_2$  – світлий контраст, кристалічний Co – темний контраст). б – Схематичне уявлення поперечного перерізу гранульованих багатошарових структур  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Точки зображують найкращий шлях для електронів провідності. в – Криві намагнічування, отримані при охолодженні без магнітного поля – ZFC (1) і в магнітному полі  $H = 0,8 \text{ кА/м}$  - FC (2) для гранульованої композиції  $(\text{Co}-2 \text{ нм}/\text{SiO}_2-3 \text{ нм})_{16}$

плівках точки дотику можуть бути у кількох гранул, проте вони залишаються ізольованими всередині ізоляційного шару і майже не впливають на провідність.

Схематичне зображення такої ситуації показано на рис. 8.8, б. Нарівні з кількома наявними пінолями у структурі плівок залишаються перервні (не суцільні) шляхи для руху електронів від нижнього шару до верхньої частини структури, якщо струм протікає саме у цьому напрямі. Електрони провідності змушені тунелювати з одного шару в інший або всередині шару. Спін-залежне тунелювання призводить до негативного МО навіть при наявності кінцевої щільності пінолів (пробою).

**Магнітно-транспортні властивості багатошарових систем.** Інформацію про магнітний матеріал можна отримати під час вимірювання температурної залежності намагніченості при охолодженні зразка у нульовому магнітному полі, подальшому його відігріванні в полі (zero-field cooled – ZFC), при охолодженні і відігріванні у магнітному полі (field cooled – FC). На рис. 8.8, в показана ZFC–FC-крива гранульованої багатошарової структури (Si-2 нм/Co-2 нм), отримана при  $H = 0,8$  кА/м. Для ZFC-кривої намагніченість зростає з підвищенням температури від 150 до 220 К. Нижче від 150 К намагніченість більшості гранул блокована (магнітні моменти гранул заморожені) і сумарний магнітний момент практично не змінюється при зміні температури. Вище за 150 К починається процес розблокування. Він займає широкий температурний інтервал, що обумовлено розкидом розмірів і форми гранул (на рис. 8.8, а видно гранули різної форми і ланцюжки, що складаються з кількох гранул). Найменші магнітні гранули стають суперпарамагнітними за нижчих температур, ніж гранули більшого розміру.

*Температура біфуркації* для даної системи відповідає температурі, за якої магнітні гранули максимальних розмірів стають суперпарамагнітними. Із рис. 8.8, в видно, що більшість частинок стають розблокованими при 250 К, але слабке розщеплення між ZFC- і FC-кривими, обумовлене наявністю ще більших заблокованих магнітних гранул, зберігається аж до 340 К. Очевидно, що температура блокування сильно залежить від номінальної товщини шару Co, оскільки це впливає і на розмір гранул.

На рис. 8.9 наведено ВАХ за різних температур, отримані в умовах СПрП для номінальної композиції (SiO<sub>2</sub>-5 нм/Co-1,5 нм)<sub>16</sub>. Нелінійність кривих вказує на неомічний механізм переносу зарядів. Як і в керметів, механізм переносу в гранульованих багатошарових структурах є комбінацією тунельної і термічної активації носіїв над кулонівськими бар'єрами, що пов'язані з зарядом металічних гранул (зміною заряду металічної гранули внаслідок тунелювання електрона у гранулу або з неї).

Співвідношення, що зазвичай використовується для керметів,

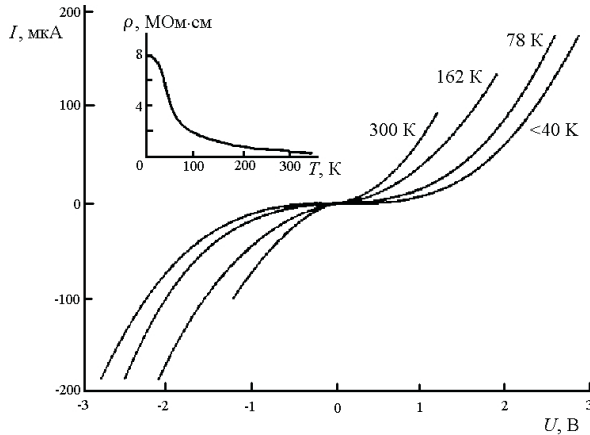


Рис. 8.9. ВАХ за різних температур, отримані в умовах протікання струму перпендикулярно до площини гранульованої плівки номінальної композиції (Si/Co–1,5 нм/SiO<sub>2</sub>–5 нм)<sub>16</sub>. ВАХ, зняті при температурах нижче від 40 К (2,7 і 25 К), практично зливаються в одну лінію. На вставці – зміна опору, пов'язаного з термічним нагріванням

$sE_C = \text{const}$ , де  $s$  – відстань між частинками і  $E_C$  – енергія зарядження гранули, не виконується для гранульованих багатшарових систем. У керметах це співвідношення є результатом припущення про те, що для даної концентрації металу є прямий зв'язок між розміром металічних гранул (і, отже, їхньою енергією заряду) та відстанню між гранулами. На противагу цьому, у гранульованих багатшарових структурах відстань між гранулами в напрямі, перпендикулярному до площини плівки, визначається товщиною діелектричних шарів (рис. 8.8, а). З іншого боку, розмір і форма гранул (і, отже, енергія, пов'язана зі зміною заряду гранули) залежать, головним чином, від товщини металічних шарів та умов відпалу. Отже, два параметри  $s$  і  $E_C$  у гранульованих багатшарових системах є незалежними.

У верхній частині рис. 8.9 наведено температурну залежність опору, отриману за низької різниці потенціалів і постійної сили струму 0,5 мкА. За гелієвих температур відносна нечутливість опору до температури припускає наявність лише тунельного механізму провідності. Тунелювання виникає між великими металічними гранулами, що мають більш низьку зарядову енергію. За вищих температур термічна активація стає досить великою для подолання енергії  $E_C$ , пов'язаної із зарядом, причому, з підвищенням температури долаються бар'єри у дрібніших гранул. Отже, стає доступною більша частина можливих шляхів для руху електронів крізь матеріал. Крім того, для даного значення  $E_C$  густина



зарядів збільшується з температурою як  $e^{-E_c/k_B T}$ . Обидва ефекти обумовлюють зменшення опору при температурах вище від 20 К. Така немонотонна залежність опору від температури служить ілюстрацією того, що електричні властивості гранульованих багат шарових структур являють собою проміжний варіант між тунельними контактними переходами і керметами.

Існують два внески, які зумовлюють явну нелінійність ВАХ, що спостерігаються у гранульованих багат шарових структурах (рис. 8.9). Перший внесок – власне нелінійність, характерна для тунелювання. Така нелінійність виявляється в  $I(U)$  характеристиках тунельного контактного переходу. У цьому разі прикладена різниця потенціалів стає величиною, порівнянною з висотою ізолюючого бар'єра. Висота цього бар'єра у тунельних переходах з діелектриком  $Al_2O_3$  становить 1...1,5 еВ, що значно нижче, ніж ширина забороненої зони оксидних матеріалів (5...8 еВ).

За низьких температур той самий порядок висоти бар'єра очікується й у гранульованих багат шарових системах з діелектриком  $SiO_2$ . На рис. 8.9 провідність при  $T < 40$  К починає значно збільшуватися, коли прикладена різниця потенціалів перевищує 1 В, що відповідає електричній напрузі порядку 0,06 В між сусідніми площинами, які містять гранули. При напрузі 1 В реалізується режим, при якому прикладена різниця потенціалів становить значну частку (приблизно, одну десятю) від висоти бар'єра і, отже, спричинює нелінійність кривих  $I(U)$  вище 1 В.

Другий внесок у нелінійність залежності  $I(U)$  пов'язаний з ефектом кулонівського блокування (див. розд. 6). На відміну від тунельного контактного переходу, у гранульованих багат шарових структурах дуже складно оцінити висоту бар'єра за даними електроопору, виміряного за низьких температур, оскільки не можна достовірно визначити ефективну площу, через яку тунелюють електрони.

### **Нанокompозити з аморфних сплавів у діелектричній матриці.**

Практичний інтерес до нанокompозитів викликано перспективами їх застосування як магнітних головок для запису і зчитування інформації, при розробці захисних покриттів тощо. Для створення головок магнітного запису нині широко використовуються аморфні магнітом'які сплави на основі феруму та кобальту. В області низьких частот вони володіють власними магнітними властивостями. Проте у високочастотній області їх застосування ускладнюється внаслідок зростаючих втрат на вихрові струми. Для їх зменшення необхідно збільшувати питомий електричний опір магнітних сплавів.

Одним з шляхів вирішення даної задачі є отримання композиційних гранульованих матеріалів на основі аморфних металічних сплавів з діелектриком. Такі композити складаються з металічних гранул нанометрового розміру, що хаотично розподілені у

діелектричній матриці. В якості діелектричних наповнювачів використовують  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Це збільшує питомий електроопір і розширює частотний діапазон магнітом'яких матеріалів. Такі нанокompозити мають високу механічну міцність і корозійну стійкість, що робить їх перспективними матеріалами при виготовленні захисних покриттів.

Для отримання композиційних наноструктур металічний сплав – діелектрик застосовують йонно-променеве розпилення. Перевагою цього методу є можливість отримання плівок того самого складу, що й розпилювані мішені. Керування розміром гранульованих частинок, співвідношенням вмісту діелектричної та металічної фаз здійснюється шляхом зміни відстані між мішенями та підкладкою, інтенсивності йонного променя, температури підкладки та режимів термообробки. Для отримання однорідних гранульованих структур підкладки розташовують на каруселі, що обертається з певною швидкістю.

Зазвичай структура отримуваних нанокompозитів є сукупністю включень аморфного металічного сплаву розміру 2...10 нм, які хаотично розподілені в аморфній діелектричній матриці. Така чітко розділена двофазна структура характерна, наприклад, для  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  і  $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  у вихідному стані.

Питомий електричний опір нанокompозитів сильно залежить від їх складу. На рис. 8.10 наведено залежність питомого електри-

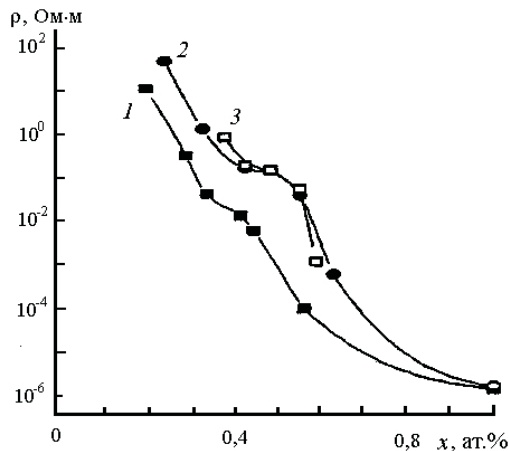


Рис. 8.10. Залежність питомого електричного опору композитів від вмісту металів при 300 К: 1 –  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$ ; 2 –  $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  осаджені на нерухому підкладку; 3 – композити  $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$ , осаджені на підкладку, що обертається

чного опору композитів від концентрації металічного компоненту  $x$ . Усі концентраційні криві мають  $S$ -подібний вигляд у діапазоні концентрацій 30...100 % ат. металічного компоненту. У діапазоні концентрацій  $x \sim 20...35$  % ат. у зразків  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  спостерігається плавний загин концентраційної залежності  $\rho$ , що підтверджує висновки моделі теорії перколяції у разі нульової провідності діелектричних областей. Такий діапазон концентрацій для композитів  $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  знаходиться в межах  $x \sim 32...45$  % ат.

В області високих концентрацій діелектричного компонента у композиті, коли металічні гранули не контактують, перенесення носіїв заряду між ними здійснюється шляхом електронного тунелювання через діелектричну матрицю. Температурна залежність провідності  $\sigma(T)$ , що відповідає цьому механізму перенесення, описується залежністю  $\ln \sigma(T) \sim T^{-1/2}$ . В аморфних напівпровідниках за низьких температур (без термічної активації носіїв у зону провідності), процес електропереносу на постійному струмі здійснюється шляхом стрибків носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. У цьому разі маємо

$$\sigma = e^2 L^2 \nu_{\text{ph}} D(E_F) \exp(-B/T^{1/4}), \quad B \approx 1,66(a^3/k_B D(E_F))^{1/4}, \quad (8.10)$$

де  $L$  – довжина стрибка;  $D(E_F)$  – густина станів на рівні Фермі;  $\nu_{\text{ph}}$  – фактор взаємодії фононів;  $a$  – радіус локалізації хвильової функції електрона.

При перебудові температурної залежності питомого електричного опору композитів  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  і  $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  за низьких температур у координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  від  $T^{1/4}$  (для стрибкового механізму провідності) і від  $T^{1/2}$  (для механізму електронного тунелювання), отримана залежність спрямляється. Для композитів з високим вмістом діелектричного компоненту ( $x = 19...28$  % ат.) температурна залежність провідності спрямляється у координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  від  $T^{1/2}$ , отже в даних структурах у вказаній області температур домінуючим механізмом перенесення заряду є механізм електронного тунелювання між провідними металічними гранулами через діелектричну матрицю.

Для складу ( $x = 28...33$  % ат.) у області низьких температур, електроперенесення здійснюється одночасно тунелюванням електронів між металічними гранулами через діелектричну матрицю і стрибками електронів по локалізованам станам зі зміною довжини стрибка. Зі збільшенням об'ємної частки металічного компоненту в складі композиту відбувається поступовий перехід від електронного тунелювання до стрибкового механізму провідності. Це пов'язано з тим, що діелектричний прошарок  $\text{SiO}_2$  при  $x = 19$  % ат. перетворюється на напівпровідниковий за рахунок недостачі

молекул оксигену. Остаточний перехід до стрибкового механізму провідності відбувається на рівні концентрації  $x = 44 \%$  ат.

Провідність композитів не залежить від напруженості прикладеного електричного поля до значень  $10 \text{ кВ/м}$ . При накладанні електричного поля вище вказаного значення спостерігаються ефекти нелінійного зростання питомої провідності.

Відносна довжина стрибка носіїв заряду для  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{28+}(\text{SiO}_2)_{72}$  зі зниженням температури різко зростає, і при  $T \approx 100 \text{ К}$  прагне кінцевого значення, яке дорівнює середній відстані між металічними провідними гранулами. Це еквівалентно переходу від стрибкового механізму провідності по локалізованим станам до електронного тунелювання між металічними гранулами через діелектричний прошарок.

**Структури феромагнітний метал–немагнітний метал.** Одержати гетерогенні структури, неоднорідні відносно потоку електронів провідності, можна не лише за рахунок застосування оксидних сполук або композиційних матеріалів типу метал–діелектрик. Використовуючи той самий принцип, що лежить в основі формування керметів, можна легко одержувати гранульовані матеріали і в системах метал–метал. Існують бінарні металічні системи, у яких взаємна розчинність компонентів незначна (не більш як  $1...2 \%$  ат.), а проміжні сполуки не утворюються. До таких систем можна віднести сплави феромагнітних елементів (Co, Fe, Ni) з високопровідними немагнітними елементами (Cu, Ag, Au). Ці феромагнітні і немагнітні метали практично не розчиняються один в одному і не змішуються. Тому при одночасному напиленні такої пари металів на підкладки відбувається формування гранульованої структури, подібної до структури керметів. Розміри гранул, так само як і в керметах, становлять не більш як  $10 \text{ нм}$ .

Незважаючи на те, що обидва компоненти у сплавах є провідними металами, у них також проявляється гігантський магнітоопір, причому його величина залежить від взаємної орієнтації напрямку струму і поля. Тому в металічних сплавах вживають термін “анізотропний магнітоопір” (АМО) і цілком зрозуміло, що механізм АМО відрізняється від механізму, який реалізується у композитах типу метал–діелектрик. Очевидно, що у гранульованих металічних сплавах при певних співвідношеннях концентрації металів не існує суцільних каналів для електронів провідності, що складаються з чистого феромагнітного металу або з немагнітного металу. Отже, при електропереносі через такий матеріал електрони провідності неминуче мають перетинати межі поділу гранула–матриця, що впливає на транспортні властивості сплавів (провідність матеріалу матриці приблизно втричі вища, ніж матеріалу гранул). Причиною АМО у цьому разі є спин-залежне розсіювання на поверхні і/або в об’ємі феромагнітних гранул, що знаходяться у високопровідній немагнітній матриці. Це розсіюва-

ння залежить від зовнішнього магнітного поля та від орієнтації магнітних моментів гранул.

При описі АМО у гранульованих металічних сплавах припускається, що у феромагнітних гранулах існують дві підзони: електрони зі спінами “вгору” і “вниз” (протилежно напрямлені спіни) відносно магнітного моменту гранули і провідність цих підзон  $\sigma_+$  і  $\sigma_-$  відрізняється. Провідність матриці також залежить від напрямку спіна електронів провідності внаслідок їхньої поляризації підмагнічувальним полем гранул.

При переміщенні через матеріал під дією прикладеної різниці потенціалів електрон зустрічає на своєму шляху феромагнітну гранулу з магнітним моментом, орієнтованим уздовж єдиного напрямку  $n$ . Відбувається розсіювання електрона на межі матриця-гранула, і електрон може виявитися в одній із двох підзон.

Ймовірність розсіювання електрона в одну з підзон для паралельної або антипаралельної орієнтації спіна магнітному моменту гранули відповідно пропорційна  $\cos^2(\theta/2)$  або  $\sin^2(\theta/2)$ . Тут  $\theta$  – кут між орієнтацією магнітного моменту гранули і напрямом зовнішнього магнітного поля. Тоді вираз для сили струму, що протікає через феромагнітну гранулу, можна записати у такій формі:

$$j^\uparrow(n) = P(n)[\cos^2(\theta/2)j^\uparrow(\sigma_+) + \sin^2(\theta/2)j^\uparrow(\sigma_-)], \quad (8.11)$$

де індекс  $\uparrow$  характеризує напрям спіна електрона відносно середньої намагніченості (зовнішнього поля); індекси  $+/-$  характеризують напрям спіна відносно локальної намагніченості гранули;  $P(n)$  – це ймовірність зустрічі електроном магнітної гранули з вектором намагніченості уздовж напрямку  $n$ .

Середнє значення сили струму через зразок визначатиметься так:

$$\langle j^\uparrow \rangle_V = f \langle j^\uparrow \rangle_\mu + (1 - f)j^\uparrow, \quad (8.12)$$

де  $f$  – об'ємна частка феромагнітних гранул;  $\langle \dots \rangle_\mu$  означає усереднення за можливими напрямками магнітного моменту даної гранули  $\mu$  із густиною ймовірності  $P(n)$  і усереднення за величинами магнітних моментів гранул, що знаходяться в об'ємі  $V$ .

Зовнішнє магнітне поле спричинює зростання ймовірності  $P(n)$ , що відповідно до (8.9) призводить до збільшення провідності. Крім того, коли вектори намагніченості гранул стають паралельними, відбувається однозначна поляризація електронів провідності, які знаходяться у матриці. Це спричинює зростання ймовірності розсіювання електронів у підзону гранули з тим самим електронним станом, що й у матриці. Збільшення магнітного поля обумовлює подальше зростання цієї ймовірності і, відповідно, загальної провідності сплаву. Обидва ці механізми призводять до зменшення

електроопору при накладанні зовнішнього магнітного поля, що, власне, і є ознакою наявності магнітоопору в матеріалі.

Відповідно до іншої моделі, ймовірність розсіювання електронів у підзоні залежить від густини електронних станів на рівні Фермі. Зовнішнє магнітне поле змінює густину станів у гранулах, а це призводить до зростання провідності. На жаль, досі остаточно не встановлено, який із наведених механізмів відіграє домінуючу роль і, що має більше значення – розсіювання поляризованих електронів на межі поділу фаз чи їх розсіювання у об'ємі гранули.

Подібно керметам магнітоопір гранульованих металічних сплавів проявляється не за всіх концентрацій, а лише в певному інтервалі складів (хоча й досить широкому). Як і у керметах, вводиться поняття порога протікання, тобто концентрації (або об'ємної частки) феромагнітного металу, за якої гранули починають формувати безперервні канали провідності, по яких електрони можуть проходити через сплав, не перетинаючи межі поділу. Значення об'ємної частки магнітного матеріалу, що відповідають порогу протікання, визначені в рамках теорії протікання, для систем Co-Cu і Co-Ag становлять 0,5...0,6 (рис. 8.11). Характерно, що у цьому разі поблизу порогу протікання магнітоопір прагне до нуля, тоді як у керметах він максимальний.

Оскільки формування гранульованої структури відбувається в основному при осадженні з газової фази, одержувана структура є метастабільною. Тому відпали гранульованих сплавів здатні значно впливати на структуру сплавів та їх магніторезистивні властивості. Відпали ведуть до зростання розмірів гранул і часткового розпаду твердих розчинів на основі компонентів, що утворюють сплав.

У системі Co-Cu, наприклад, у результаті відпалів відбувається формування кластерів кобальту і міді, розміри яких у 2...3 рази більші, ніж розміри вихідних гранул. Як немагнітна ма-

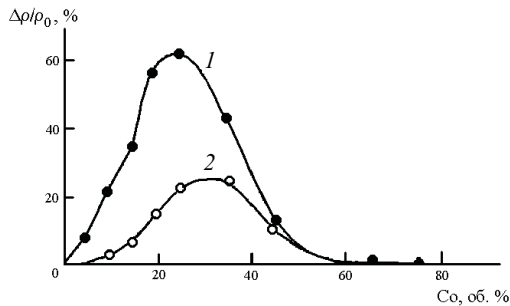


Рис. 8.11. Концентраційна залежність магнітоопору гранульованих металічних сплавів Co-Ag за температури, К: 1 – 5; 2 – 300

триця, так і самі феромагнітні гранули стають чистішими, тобто вміст у них другого компоненту знижується. Тоді ж межі поділу гранула-матриця виявляються чіткішими і різкішими. Ці процеси призводять до значного зростання магнітоопору сплавів. Отже, відпали за оптимальних температур можна використовувати для поліпшення і стабілізації магніторезистивних властивостей сплавів.

Нарівні із гранульованими сплавами одержують багатошарові металічні сплави феромагнітних і немагнітних шарів: Fe-Ag, Co-Cu, Fe-V тощо. У таких шаруватих структурах також має місце магнітоопір, що сягає кількох десятків відсотків, а механізм його виникнення аналогічний механізму, який реалізується у ізотропних гранульованих сплавах.

### 8.1.3. Матеріали з гігантським магнітоопором

Кількість матеріалів, які мають гігантський магнітоопір, досить велика. Різноманітні також варіанти використання цього явища на практиці. Один з очевидних напрямів застосування нових матеріалів з гігантським магнітоопором – це створення високочутливих головок для зчитування інформації з магнітних носіїв (магнітна стрічка, магнітний диск тощо). Головка “розпізнає” інформацію, що збережена на носіях, за допомогою детектування крайових полів, які виникають на межах доменів із протилежною орієнтацією магнітних моментів. Ці поля детектуються робочим матеріалом головки, для якого характерний магнітоопір, тобто опір чутливого елемента змінюється пропорційно зміні магнітного поля. За інших рівних умов чутливість такої головки залежить від магніторезистивних властивостей матеріалу, що використовується як сенсор.

В якості магніторезистивного матеріалу у магнітних головках використовується сплав пермалою ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ), магнітоопір якого становить 2...2,5 % у полях 0,4...0,8 кА/м за кімнатної температури. Застосування матеріалів, для яких характерний гігантський магнітоопір, або створення спеціальних структур із ГМО – це реальний шлях поліпшення параметрів зчитувальної апаратури.

Перемагнічення феромагнітного матеріалу відбувається, зазвичай, за рахунок руху доменних стінок. Коли частота коливань поля сягає десятків мегагерц, пінінгування доменних стінок на структурних дефектах починає перешкоджати процесам перемагнічування і, відповідно, погіршує експлуатаційні характеристики виробів із традиційних металічних сплавів. Гранульовані матеріали позбавлені цього недоліку. Зазвичай розміри гранул становлять від кількох нанометрів до кількох десятків нанометрів. Цей масштаб розмірів настільки малий, що гранули не розбиваються на окремі домени, а являють собою єдиний монодомен. За

таких умов процес перемагнічування феромагнітного сплаву не ускладнюється переміщенням доменних стінок і, отже, частотні межі якісної роботи гранульованих матеріалів значно вищі, ніж у звичайних гомогенних сплавів.

З використанням гранульованих магніторезистивних матеріалів розробляють високоякісні магнітні головки. Єдиним мінусом таких головок є те, що для досягнення гігантського магнітоопору потрібні магнітні поля  $H > 10$  кА/м. Тому наступний крок у практичному використанні магнітоопору було зроблено у напрямі створення штучних структур, що мають властивості гранульованих матеріалів.

Використовуючи явище спін-залежного розсіювання електронів, вдалося створити унікальні структури, що складаються з кількох металічних шарів. Ці структури одержали назву “спінові вентилі” (spin valve), або “структури зі спіновим блокуванням”. Вони характеризуються високою чутливістю до магнітного поля за кімнатної температури. Головна особливість таких структур полягає в тому, що магнітний момент одного з шарів фіксується або блокується, тоді як у іншому магнітному шарі він вільний і легко змінює напрям під дією зовнішнього магнітного поля. Структура спінового вентиля містить зазвичай три магнітних шари. Наприклад, спочатку на підкладку осаджується перший пермалоевий шар (NiFe) завтовшки 5,0 нм, потім – шар міді завтовшки 2,5 нм, поверх якого знову напилується шар пермалою тієї самої товщини, що й перший, після чого послідовно осаджуються антиферомагнітний MnFe і захисний шар завтовшки 5,0 нм.

У такій багатшаровій структурі завдяки обмінній взаємодії між антиферомагнітним і верхнім пермалоевим шарами виникає блокування магнітного моменту верхнього шару NiFe. Перемагнічування першого (нижнього) пермалоевого шару, не пов’язаного обмінною взаємодією з MnFe, легко здійснюється зовнішнім магнітним полем. Тобто, зовнішнім магнітним полем змінюють взаємну орієнтацію магнітних моментів двох пермалоевих шарів, а відносна орієнтація магнітних моментів цих шарів визначає величину електричного опору структури в цілому. Фактично спіновий вентиль працює як пристрій, опір якого змінюється при зміні величини магнітного поля.

На основі спінових вентилів створено зчитувальні головки, розроблено високочутливі датчики магнітного поля (магнітні реле), порогом спрацьовування яких можна керувати. На рис. 8.12, а наведено схему такого датчика, а на рис. 8.12, б, в показано принцип його роботи. У звичайних умовах залежність опору датчика від величини поля показана суцільною лінією (рис. 8.12, б, в), де  $H_r$  і  $H_f$  – значення магнітного поля, за яких опір різко збільшується і зменшується, відповідно.

Через верхній шар структури (лінія зсуву) пропускається зсув-



ний змінний струм, що створює в сенсорному шарі змінне магнітне поле. Значення амплітуди струму (як позитивного, так і негативного півперіодів) дібрані так, щоб результуюче магнітне поле у сенсорному шарі дорівнювало  $H_r - \Delta h$  і  $-H_r - \Delta h$ , відповідно. У цьому разі опір датчика залишається постійним (базове значення), тому що позитивне значення результуючого поля  $H_r - \Delta h$  виявляється меншим, ніж граничне  $H_r$ . Якщо до датчика прикладене зовнішнє поле  $H_{ext}$ , причому  $\Delta h < H_{ext} < \Delta H$ , то це рівнозначно тому, що зовнішнє поле зсуває “петлю опору” в область негативного поля (штрихова петля на рис. 8.12, б). Тепер максимальне позитивне поле у сенсорному шарі дорівнюватиме  $H_r - H_{ext}$ , і це значення виявляється меншим від граничного значення, обумовленого струмом зсуву  $H_r - \Delta h$ . Таким чином, опір датчика буде змінюватися, повторюючи зміни струму зсуву (рис. 8.12, в). Суттєво, що чутливість такого датчика задається величиною сили зсувного струму. Подібні тришарові структури застосовують для створення спин-тунельних переходів, керованих магнітним полем. На таких елементах створено нанометрові комірки пам’яті.

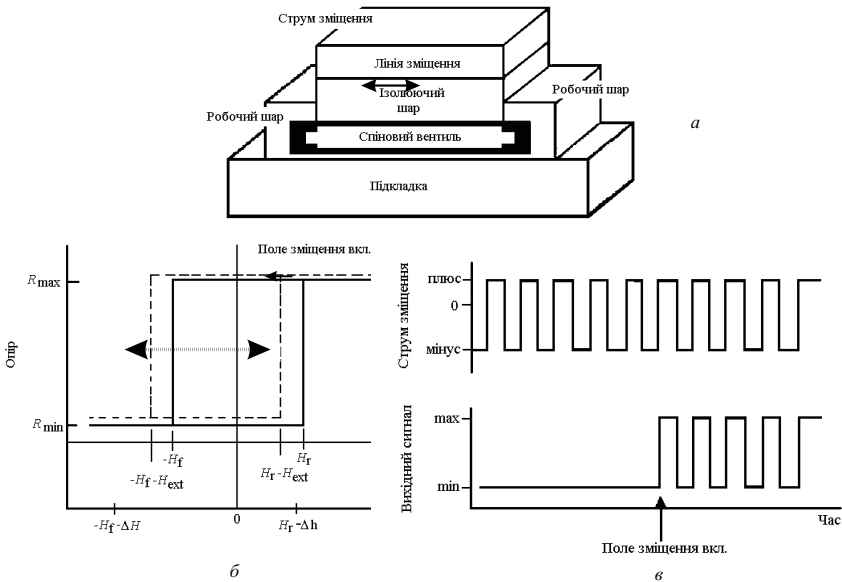


Рис. 8.12. Схема датчика на основі спінового вентилья (а). Принцип роботи датчика на основі спінового вентилья (б, в)

Гранульовані ізотропні матеріали можна використовувати як надчутливі датчики температури, оскільки температурна зале-

жність електроопору у них перевищує чутливість нинішніх вуглецевих і напівпровідникових термодатчиків приблизно на порядок; як чутливі датчики поля (заміна датчиків Холла)<sup>1</sup>.

Перовскіти, які посідають перше місце за величиною магнітоопору, не зовсім зручні для застосування, оскільки їх КМО досягається за високих магнітних полів у вузькому інтервалі температур. Проте на основі манганітів лантану вже створено телефонну мембрану. Плівка манганіту наноситься на мембрану, яка розміщується у неоднорідному магнітному полі електромагніта. Звукові коливання переміщують плівку в цьому полі і змінюють її опір, що спричинює зміну спаду напруги на плівці. Навіть без підсилювачів електричний відгук на звук становить значну величину – кілька мілівольт. Використання манганіту лантану в якості датчика різного призначення є вигідним і перспективним напрямом. Більш вражаючим уявляється застосування таких структур як інформаційних матеріалів з високою щільністю запису інформації.

## 8.2. Упорядкований нанокompозит: феромагнетик у полімерній матриці

З розвитком технологій впровадження частинок нанометрових розмірів довільної форми в “тверді” полімерні матриці, а також з розвитком фізичних методів їх дослідження, з’явилася можливість керування магнітними властивостями композитів. Експериментальні і теоретичні дослідження упорядкованих ансамблів магнітних наночастинок становлять інтерес у зв’язку з їхніми властивостями, відмінними від властивостей масивних матеріалів.

В композитах, що складаються з феромагнітних частинок з малим значенням параметра *магнітної жорсткості*

$$Q = 2K/\mu_0 M_s^2 < 1,$$

де  $K$  – константа анізотропії,  $\mu_0$  – магнітна стала,  $M_s$  – намагніченість насичення, основну роль відіграє магнітостатична компонента енергії  $W_m$ . Для матеріалів з  $Q \gg 1$  аналогічну роль виконує енергія кристалографічної анізотропії  $W_a$ . Систематичні дослідження впливу  $W_a$  на властивості магнітожорстких нанокompозитів проводилися неодноразово. Урахування енергії магнітостатичних полів при вивченні властивостей композитів з магнітом’яких матеріалів, як правило, або повністю ігнорується, або

---

<sup>1</sup>Однак слід відмітити сильну температурну залежність їх опору і необхідність забезпечення якісної термостабілізації датчиків.

проводиться в простих моделях з однорідним розподілом намагніченості. Такі наближення пов'язані зі значними труднощами самоузгоджених обчислень.

Точний розрахунок магнітостатичної енергії в рамках тривимірного самоузгодженого розподілу намагніченості став можливим у зв'язку з розвитком обчислювальної техніки великої продуктивності. Так, мікромагнітні розрахунки властивостей наномагнетиків з пермалою були підтверджені прямими спостереженнями структури магнітних областей на магнітному силовому мікроскопі.

Розраховано магнітні властивості масиву частинок з параметром магнітної твердості  $Q = 0$  типу пермалою ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ). У рамках теорії мікромагнетизму вивчено вплив ступеню дисперсності впорядкованого композиту, що складається з однакових феромагнітних наночастинок, на його магнітні характеристики. Розрахунки показують різку залежність форми петель магнітного гістерезису від розмірів полімерних проміжків між наночастинками, характеру непрямого обміну між ними й напрямку зовнішнього магнітного поля.

**Модель нанокompозиту.** Композит моделюється двомірним масивом  $N \times N$  частинок з феромагнітного сплаву. Частинки мають форму паралелепіпеда об'ємом  $a \times a \times c$  і розділені між собою рівними проміжками розмірами  $b$  з немагнітного матеріалу (рис. 8.13). Для нумерації частинок вводиться індекс  $i \in [1, N^2]$ .

У більшості випадків для розрахунків використовують магнітні гранули або еліпсоїдальної, або циліндричної форми (magnetic nanodots). Порівняльний розрахунок методом кінцевих елементів для гранули- паралелепіпеда і циліндра не показує принципових розходжень у механізмах їхнього перемагнічування, а призводить лише до значного ускладнення обчислювального алгоритму. Тому використовуються кінцеворізнисні комірки у формі паралелепіпеда. У цьому зв'язку тетрагональна форма гранул найбільше відповідає кінцеворізнисній схемі.

### 8.2.1. Функціонал енергії. Рівняння Ландау-Ліфшиця

Явний вид розподілу спонтанної намагніченості в об'ємі кожної із частинок нанокompозиту не постулюється. Передбачається тільки, що тривимірний розподіл намагніченості в кожній  $i$ -ій частинці визначається як

$$\mathbf{M}^{(i)} = M_s (\cos \theta_i \sin \varphi_i \cdot \mathbf{e}_x + \sin \theta_i \sin \varphi_i \cdot \mathbf{e}_y + \cos \varphi_i \cdot \mathbf{e}_z), \quad (8.13)$$

де  $\theta_i(\mathbf{r})$  – полярний кут між проекцією вектора  $\mathbf{M}$  на координатну площину  $xy$  і віссю  $x$ ,  $\varphi_i(\mathbf{r})$  – азимутальний кут між вектором

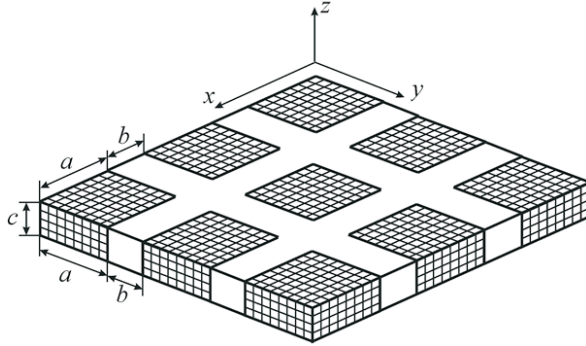


Рис. 8.13. Якісна схема композиту

$\mathbf{M}$  і віссю  $z$ . Зовнішнє магнітне поле  $\mathbf{H}^e$  орієнтувалося в площині  $xy$  розглянутої системи під різними кутами  $\beta$  до осі  $x$ . Рівноважний розподіл векторів намагніченості в кожній із взаємодіючих частинок при різних значеннях і напрямках зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}^e$ , а також величина сумарного магнітного моменту  $\langle \mathbf{M} \rangle = \sum_i \mathbf{M}^{(i)} \cos \beta$  в напрямку  $\mathbf{H}^e$  можуть бути знайдені в рамках теорії мікромагнетизму мінімізацією функціоналу повної вільної енергії системи ( $\delta W[\mathbf{M}^{(i)}] \rightarrow 0$ ) за направляючими косинусами намагніченості в кожній із частинок, за умови  $\delta^2 W[\mathbf{M}^{(i)}] > 0$ . Функціонал повної енергії

$$W = \sum_i W^{(i)} = \sum_i (W_{\text{ex}}^{(i)} + W_{\text{m}}^{(i)} + W_{\text{H}}^{(i)} + W_{\text{coupl}}^{(i)}), \quad (8.14)$$

є сумою (за всіма частинками композиту) енергії обмінної взаємодії  $W_{\text{ex}}$  магнітних моментів атомів усередині частинок, енергії магнітостатичної взаємодії  $W_{\text{m}}$ , енергії зовнішнього поля  $W_{\text{H}}$ , а також енергії непрямої обмінної взаємодії між найближчими сусідніми частинками  $W_{\text{coupl}}$ . У рамках даної моделі вільна енергія кожної із частинок записується у вигляді:

$$W^{(i)} = \int_{V_i} \left[ \frac{A}{M_s^2} (\nabla \mathbf{M}^{(i)})^2 - \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M}^{(i)} \mathbf{H}^d - \mu_0 \mathbf{M}^{(i)} (\mathbf{H}^s + \mathbf{H}^e) \right] dV_i + \int_{S_i} \sum_k \varepsilon_{\text{coupl}}^{(i,k)} dS_i. \quad (8.15)$$

В (8.15) доданки у квадратних дужках є об'ємною густиною обмінної, магнітостатичної і енергії намагніченості в зовнішніх полях,

відповідно; останній інтеграл є поверхневим внеском енергії прямого обміну між спінами, розташованими на бічних поверхнях сусідніх частинок, де підсумовування ведеться за найближчими сусідами  $k$ .

Феноменологічний вираз для поверхневої густини енергії такої взаємодії в теорії мікромагнетизму має вигляд:

$$\varepsilon_{\text{сюрф}}^{(i,k)} = C_{\text{bl}} \left( 1 - \frac{\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}}{M_s^2} \right) + C_{\text{bq}} \left( 1 - \frac{\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}}{M_s^2} \right)^2, \quad (8.16)$$

де  $\mathbf{M}^{(i)}$  і  $\mathbf{M}^{(k)}$  – вектори намагніченості на поверхнях, які взаємодіють,  $C_{\text{bl}}$  і  $C_{\text{bq}}$  білінійна та біквадратична константи обмінного зв'язку.

Обмежимося першим доданком в (8.16). Величина й знак константи  $C_{\text{bl}}$  визначаються особливостями квантовомеханічних взаємодій в об'ємі матриці. Якщо матриця металева і виконується умова  $b \ll a, c$ , то взаємодія здійснюється через електрони провідності (РККІ-взаємодія) [18]. Якщо відстань між частинками  $b$  приблизно дорівнює ефективній довжині обмінної взаємодії  $l_{\text{eff}} = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2}$  ( $l_{\text{eff}} = 5$  нм для  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ), то для немагнітних матриць приймають  $C_{\text{bl}} = A/b$ , де  $A$  – константа ізотропної обмінної взаємодії, яка має розмірність Дж/м. Для відстаней  $b > l_{\text{eff}}$  прямиї обмін між магнітними моментами відсутній ( $C_{\text{bl}} = 0$ ). Однак, якщо в об'ємі матриці присутні магнітні йони домішки (внаслідок дифузії), то вони можуть брати участь в процесі обміну між спінами на поверхні частинок, тобто маємо випадок непрямого обміну.

Введемо додатковий феноменологічний параметр  $\eta$  у формулу для  $C_{\text{bl}}$  (тобто тепер  $C_{\text{bl}} = \eta A/b$ ) і використаємо її для обчислення енергії обмінної взаємодії між поверхнями частинок. Якщо концентрація домішок велика, то  $\eta \rightarrow 1$  (сильна взаємодія), якщо низька, то  $\eta \rightarrow 0$  (слабка взаємодія).

В (8.15) власне поле розмагнічування

$$\mathbf{H}^{\text{d}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi} \nabla \int_{V_i} \mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{r}'_i) \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|} d\mathbf{r}'_i, \quad (8.17)$$

частинки з намагніченістю  $\mathbf{M}^{(i)}$ , а також поле розсіювання

$$\mathbf{H}^{\text{s}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1, k \neq i}^{N^2-1} \nabla \int_{V_i} \mathbf{M}^{(k)}(\mathbf{r}'_k) \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} d\mathbf{r}'_k, \quad (8.18)$$

створюване всіма  $N^2 - 1$  частинками в точках  $\mathbf{r}_i$ , визначаються з рівнянь магнітостатики зі звичайними граничними умовами. В

(8.17) і (8.18)  $\mathbf{r}'$  – радіус-вектор джерел поля, а  $\mathbf{r}$  – радіус-вектор точок його спостереження.

Відомо, що мінімізація функціоналу повної енергії (8.14) зводиться до розв'язання динамічного рівняння Ландау-Ліфшиця

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}, \quad (8.19)$$

де  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  – розподіл намагніченості у всьому зразку (усередині частинок  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{r})$  і дорівнює нулю в проміжках);  $\gamma$  – гіромагнітне відношення,  $\alpha$  – коефіцієнт загасання. Рівняння (8.19) описує загасаючу прецесію векторів намагніченості біля напрямку “ефективного” поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ , що визначається варіаційною похідною від об'ємної густини енергії по намагніченості

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\delta w}{\delta \mathbf{M}}$$

і може бути записане у вигляді суперпозиції ефективних полів кожної із взаємодій

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{2A}{\mu_0 M_s^2} \nabla^2 \mathbf{M} + \mathbf{H}^d + \mathbf{H}^s + \mathbf{H}^e + \mathbf{H}^{\text{coupl}}. \quad (8.20)$$

Для чисельного розв'язання (8.19) використовувалась ітераційна процедура із просторовою та часовою дискретизацією методом кінцевих різниць. При цьому кожна із частинок у межах розрахункової області розбивалася по осях координат кінцеворізничевою сіткою на комірки-кубики з ребром 2,5 нм. В комірках фіксувалися орієнтації векторів намагніченості  $\mathbf{M}$ , а потім обчислювалися значення напруженості ефективного поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ . Для прискорення розрахунку ефективного магнітостатичного поля використана методика швидкого Фур'є-перетворення. Інтегрування за часом рівняння Ландау-Ліфшиця виконувалося *методом Адамса* (метод прогнозу-корекції), що дало можливість істотно скоротити час розрахунку порівняно з однокроковими методами Ейлера і Рунге-Кутта. Розрахунок рівноважного розподілу  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  в частинках для конкретного значення зовнішнього поля  $\mathbf{H}^e$  закінчувався, коли сумарний обертаючий момент, що діє на намагніченість у кожній розрахунковій комірці, ставав досить малим, тобто при виконанні умови  $\max\{\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r})/M_s^2\} \leq 10^{-6}$ .

## 8.2.2. Розрахунок магнітних характеристик

Чисельні дослідження рівноважного розподілу спонтанної намагніченості проведені в системі, яка складається з 100 частинок

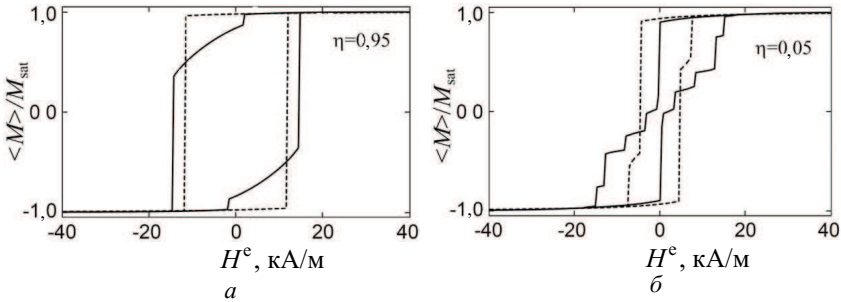


Рис. 8.14. Петлі магнітного гістерезиса композиту для  $b = 10$  нм; напрямок зовнішнього поля  $\mathbf{H}^e$  вздовж осі  $x$  становить кути  $\beta = 0$  (суцільні лінії) і  $\beta = 45^\circ$  (пунктирні лінії)

( $N = 10$ ) сплаву  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$  ( $A = 13 \times 10^{-12}$  Дж/м,  $M_s = 860 \times 10^3$  А/м). Частинки мають фіксований об'єм  $20 \times 20 \times 10$  нм<sup>3</sup> і занурені в немагнітну матрицю. Проміжки між ними в процесі статичного перемагнічування варіювалися в діапазоні  $b = \{5, 25\}$  нм. Вплив матриці на магнітні властивості враховувався зміною параметра  $\eta$  непрямої обмінної взаємодії між сусідніми частинками. Тому ми використовували значення  $\eta = 0,05$  і  $0,95$ .

Розрахунки показують, що композит перемагнічується за рахунок обертання векторів спонтанної намагніченості в площині  $xy$  в кожній із частинок під дією сумарного магнітного поля. Така однорідність  $\mathbf{M}^{(i)} = M_s (\cos \theta_i \cdot \mathbf{e}_x + \sin \theta_i \cdot \mathbf{e}_y)$  у розподілі векторів  $\mathbf{M}_s$  зумовлена переважним впливом енергії  $W_{\text{ex}}^{(i)}$  ізотропного обміну в об'ємі наночастинок та їхньою формою. Так, прямування до мінімуму енергії обміну призводить до паралельної орієнтації магнітних моментів атомів, а їхнє розташування в площині  $xy$  пов'язане з дією анізотропії форми (енергією магнітостатичного поля  $\mathbf{H}^m = \mathbf{H}^d + \mathbf{H}^s$ , що має плоский розподіл) типу “легка площина” і співпадаючого з нею напрямком зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}^e$ . Тому розподіл намагніченості в композиті фактично визначається рівноважними значеннями полярних кутів  $\theta_i(\mathbf{H}_{\text{eff}}) = \text{const}$ , які, у свою чергу, залежать від величини ефективного поля системи і не залежать від координат  $\mathbf{r}_i$  у частинці.

Відзначимо, що при збільшенні об'єму частинок магнітостатична взаємодія буде домінувати над обмінною і прямування  $W_m^{(i)} \rightarrow \text{min}$  призведе до появи сильних неоднорідностей  $\theta_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{H}_{\text{eff}})$  у розподілі векторів спонтанної намагніченості в частинках. Для комплексного аналізу поведінки магнітної системи замість розподілу  $\mathbf{M}^{(i)}$  зручно скористатися безрозмірною (зведеною) величиною  $\langle \mathbf{M} \rangle / M_{\text{sat}}$  проекції середньої намагніченості на напрямок поля  $\mathbf{H}^e$ ,

яка може бути безпосередньо обмірювана в ході експерименту.

На рис. 8.14 наведено розраховані криві магнітного гістерези-

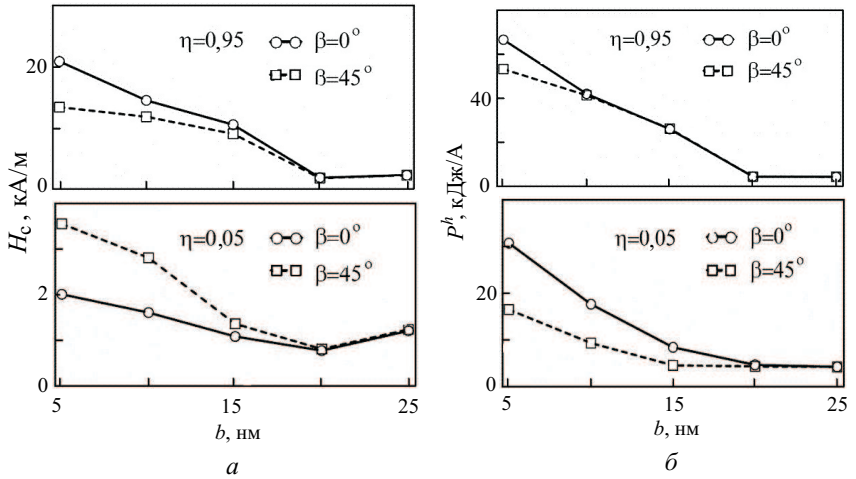


Рис. 8.15. Залежності коерцитивної сили  $H_c$  від розмірів проміжків  $b$  між частинками (а). Залежності втрат енергії на статичний гістерезис  $P_h$  від розмірів проміжків  $b$  між частинками (б). Суцільні лінії –  $\beta = 0$ , пунктир –  $\beta = 45^\circ$

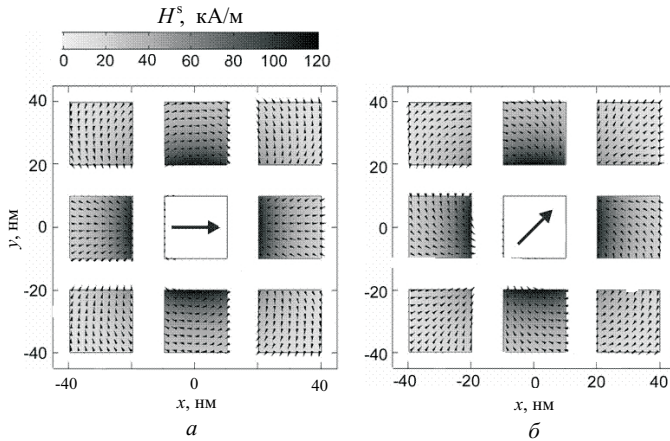


Рис. 8.16. Просторовий розподіл поля розсіювання  $\mathbf{H}^s$ , яке створюється однорідно намагніченою під кутом  $\beta = 0 -$  (а),  $\beta = 45^\circ -$  (б) центральною частинкою у місцях розташування сусідніх частинок для випадку  $b = 10$  нм

нм



са нанокompозиту з  $b = 10$  нм для випадків сильного і слабого непрямого обміну, відповідно, при різних напрямках зовнішнього поля. Видно, що зміна параметру обмінного зв'язку й кута орієнтації зовнішнього поля призводить до значної зміни форми петлі гістерезиса. Так, для випадку  $\eta = 0,95$ , коли позитивний непрямої обмін між сусідніми наночастинками досить сильний, у них спостерігається *ферромагнітне впорядкування* намагніченості (кути розорієнтації  $\Delta\theta_{ij} = \theta_i - \theta_j$  в процесі перемагнічування малі). Внаслідок цього процес включення (зміни напрямку  $\langle \mathbf{M} \rangle$  у зовнішньому полі) відбувається стрибкоподібно ( $\langle \mathbf{M} \rangle$  змінює свою величину від  $-M$  до  $+M$  в малому інтервалі полів). При  $\eta = 0,05$  переважна магнітостатична взаємодія призводить до антиферромагнітного порядку в сусідніх наночастинках ( $\Delta\theta_{ij}$  може досягати  $180^\circ$ ). Значення основних параметрів кривих перемагнічування (гістерезисних петель): коерцитивної сили  $H_c$  і втрат енергії на статичний гістерезис (площа петлі)  $P_h$  для розглянутого нанокompозиту залежно від параметрів  $\eta$ ,  $\beta$  і  $b$  наведені на рис. 8.15.

При фіксованих значеннях  $\eta$  і  $\beta$  має місце зменшення залишкової намагніченості композиту  $M_r$  зі збільшенням відстані  $b$  між наночастинками. Це зумовлено зменшенням відносного об'єму ферромагнітної фази і, отже, сумарного магнітного моменту системи. Коерцитивна сила  $H_c$  і втрати енергії  $P_h$  (рис. 8.15) зменшуються з ростом  $b$  і досягають свого мінімуму при величині проміжку, рівному одному з розмірів магнітних частинок, тобто при  $b \approx a$ . Внаслідок того, що магнітні властивості визначаються конкуренцією компонентів вільної енергії композиту, за зміною залежності енергетичних внесків від  $b$  у процесі перемагнічування можна судити про причини, які формують такі властивості (рис. 8.17). Аналіз показує, що зміни орієнтації векторів спонтанної намагніченості в наночастинках під дією зовнішнього поля визначаються, переважно, енергіями непрямого обміну і полів розсіювання.

Проаналізуємо залежність магнітних властивостей системи від орієнтації зовнішнього поля стосовно осі  $x$  (залежність від кута  $\beta$ ). Для випадку  $\beta = 0$  поле  $\langle H^d \rangle$ , що сприяє процесу саморозмагнічування, більше, ніж для  $\beta = 45^\circ$ . Тому при перемагнічуванні в цьому напрямку залишкова намагніченість матеріалу виявляється меншою, ніж для  $\beta = 45^\circ$  (рис. 8.16).

Отже, мікроматнітне моделювання процесів перемагнічування композитів (ферромагнетик у полімерній матриці) показало істотну залежність магнітних властивостей від ступеню дисперсності наночастинок у матриці. Встановлено, що в матрицях з параметром  $\eta \rightarrow 1$  магнітні властивості нанокompозитів визначаються конкуренцією непрямої обмінної та магнітостатичної взаємодій між частинками, а при  $\eta \rightarrow 0$  – винятково магнітостатичною взаємодією. Отже, простим варіюванням величини діелектричного зазору між частинками можна ефективно керувати магнітними

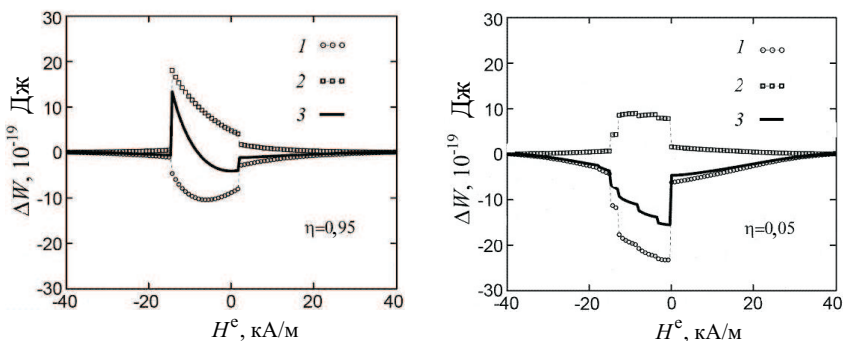


Рис. 8.17. Зміна енергії обміну  $\Delta W_{\text{обм}}^{\text{р}}(1)$ , магнітостатичної енергії  $\Delta W_{\text{с}}(2)$  та їх суми (крива 3) у процесі перемагнічування композиту з  $b = 10$  нм і  $\eta = 0,95; 0,05$ . Зовнішнє поле направлене під кутом  $\beta = 0$

властивостями нанокompозитів.

Відмітимо, що вимірювання кривих магнітного гістерезису нанокompозитів і їхнє порівняння з результатами обчислень дозволяє визначити константу білінійного зв'язку, розв'язуючи зворотну задачу.

### 8.3. Двовимірний електронний газ у магнітному полі

Магнітні поля істотно впливають на низькорозмірні системи. Наприклад, неперервна густина станів двовимірного електронного газу розщеплюється у систему  $d$ -функцій, яка називається рівнями Ландау. Це проявляється у поздовжній електропровідності, як ефект Шубнікова-де Гааза, і має чіткі ознаки двовимірної поведінки. Квантовий ефект Холла (КЕХ) – найяскравіше відкриття в сучасній фізиці твердого тіла, яке торкається глибинних основ всієї фізики [58, 59]. Цей ефект відкрито під час вивчення двовимірних електронних систем, які реалізуються, наприклад, у силіцієвих структурах метал-оксид-напівпровідник високої якості. КЕХ демонструє, що в складних напівпровідникових структурах можна виявити макроскопічний квантовий ефект, що дає змогу вимірювати фундаментальні фізичні сталі з тією самою точністю, що і в прецизійних і досить складних експериментах фізики елементарних частинок.

Формула (7.17) описує холлівську провідність двовимірних електронних систем у сильних магнітних полях, коли електрони заповнюють ціле число рівнів Ландау. Такий збіг не випадковий.

Незважаючи на те, що за відсутності магнітного поля одновимірні системи принципово відрізняються від двовимірних електронних систем, останні в сильному магнітному полі набувають риси, властиві квантовим ниткам.

Розглянемо динаміку двовимірних електронів у магнітному полі  $\mathbf{H}$ , перпендикулярному до їх площини. Це можна б було зробити шляхом розв'язання відповідного рівняння Шредінгера, але для простоти обмежимося квазікласичним розглядом електронних траєкторій.

Як відомо, сила  $\mathbf{F}$ , що діє з боку магнітного поля на заряджену частинку, завжди перпендикулярна до вектора її швидкості  $\mathbf{v}$ :  $\mathbf{F} = (e/c)[\mathbf{v}\mathbf{H}]$ . На рис. 8.18 показано траєкторії руху двовимірних електронів у магнітному полі, перпендикулярному до їх площини. У глибині зразка, де інші сили на електрон не діють, він здійснюватиме кругове обертання з циклотронною частотою  $\omega_c = eH/(mc)$ .

Енергія такого періодичного руху квантується (1.35), тобто може набувати (рис. 8.19) лише певних дискретних значень

$$E_p = \hbar\omega_c(i + 1/2), \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.21)$$

які називаються *рівнями Ландау*.

Зовсім інакше поведуться електрони, що містяться поблизу межі зразка. Із рис. 8.18 видно, що за рахунок багаторазових відображень від межі вони отримують змогу поступального руху уздовж краю. Цей рух може бути охарактеризований деяким значенням імпульсу  $p_x$  і кінетичною енергією  $E$ . Динаміка межових двовимірних електронів у сильному магнітному полі нагадує динаміку в квантових нитках, де електрони можуть вільно рухатися в одному напрямі й різко обмежені у русі в двох інших. У цьому разі залежність енергії  $E$  від імпульсу  $p_x$  не є квадратичною, але формула (7.17) носить універсальний характер і справедлива при будь-якому законі дисперсії.

У квантовій нитці без магнітного поля струм, паралельний осі нитки, створюється електричним полем, що має той самий напрям. У магнітному полі сила Лоренца, що діє на електрон з боку електричного поля, перпендикулярна як електричному, так і ма-

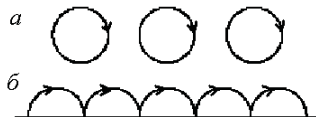


Рис. 8.18. Траєкторії двовимірних електронів у перпендикулярному магнітному полі в глибині зразка (а) та поблизу його межі (б)

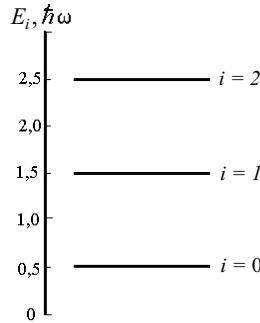


Рис. 8.19. Структура рівнів енергії електрона в магнітному полі

гнітному полю. Тому формула (7.17) у даному разі зв'яже між собою  $x$ -компоненту електричного поля з  $y$ -компонентою струму і навпаки. Отже, у двовимірному електронному газі в сильному магнітному полі недиагональна, холлівська компонента провідності дається виразом (7.17), що і становить основний зміст квантового ефекту Холла.

Важливою відмінністю від нитки є той факт, що вздовж даної межі електрони можуть рухатися лише в один бік. Рух в іншому напрямі здійснюється уздовж протилежної межі зразка. При цьому стає неможливим відбиття електронів, тобто зміна знаку імпульсу за рахунок пружного розсіяння на домішках або дефектах. Такий процес потребував би перескоку електрона на макроскопічну відстань від однієї межі до іншої, що неможливо при розсіянні. Тому на відміну від ниток, де розсіяння носіїв назад може призвести до значних відхилень провідності від універсального значення (7.17) (див. формулу (7.18)), в умовах квантового ефекту Холла даний результат є точним.

У сильному магнітному полі електрони рухаються циклотронними орбітами радіуса  $r = \sqrt{2\hbar/(eB)}$ , отже, їх рух обмежений площами  $s_0 = 2\hbar/(eB)$ . Тому кратність виродження кожного рівня Ландау (максимальна густина станів на будь-якому з рівнів Ландау при заданому магнітному полі) становить

$$N_H = \frac{1}{s_0} = \frac{eB}{2\pi\hbar} = \frac{B}{\Phi_0}, \quad (8.22)$$

де  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$  – квант магнітного потоку.

Наочно це ніби найщільніша упаковка циклотронних орбіт на одиницю площі 2D-шару, при якій на елементарний квант магнітного потоку припадає один електронний стан. Оскільки двовимірна густина станів за відсутності магнітного поля визначається

виразом  $D_{2D} = m/(\pi\hbar^2)$  (1.63), то густина станів на рівні Ландау  $N_H$  дорівнює добутку  $D_{2D}$  і  $\hbar\omega_c$ . Тобто, на кожний рівень Ландау, створений магнітним полем, “конденсуються” стани континууму з інтервалу  $\hbar\omega_c$ .

Для розрахунку концентрації електронів на рівнях Ландау, слід врахувати, що вірогідність заповнення електронами будь-яких енергетичних рівнів у напівпровіднику визначається положенням рівня енергії Фермі  $E_F$ . Розподіл електронів за енергіями при температурі  $T$  визначається формулою Фермі:

$$f(E) = \exp((E - E_F)/kT + 1)^{-1}, \quad (8.23)$$

де  $f(E)$  – ймовірність зустріти електрон з енергією  $E$ .

Звідси випливає, що і при кінцевих, але не дуже високих температурах всі рівні, розташовані за енергіями нижче від рівня Фермі, заповнені електронами, а всі вищі рівні – порожні. Тому, якщо рівень Фермі  $E_F$  потрапляє в щілину між рівнями Ландау, тобто заповнено  $i$  нижніх рівнів Ландау, то концентрація електронів 2D-шару на одиницю площі визначається так:

$$n_s = iN_H. \quad (8.24)$$

У загальному випадку часткове заповнення одного з рівнів Ландау характеризується фактором заповнення

$$\nu = \frac{n_s}{N_H} = \frac{2\pi n_s \hbar}{eB}, \quad (8.25)$$

який може набувати як цілих, так і дробових значень.

До цього моменту не враховувалась неоднорідність поперечно-го електричного поля усередині потенціальної ями, в якій знаходиться двовимірний електронний газ. У реальних структурах це поле є неоднорідним внаслідок недосконалості оксиду в МОН-структурі, неоднорідності розподілу заряду в оксиді, наявності заряджених йонів на межі поділу тощо. Це призводить до того, що в одних точках 2D-шару реальних структур електростатична енергія електронів виявляється більшою, а в інших – меншою.

Якщо відкладати в кожній точці шару величину електростатичної енергії або потенціал точки, то отримаємо не площину, як в ідеальному випадку, а деякий випадковий енергетичний рельєф  $E(x, y)$  або випадковий потенціал двовимірного шару (рис. 8.20, а). Кожному електронному стану відповідає своя еквіпотенціаль. Впадини рельєфу є областями нерухомих (локалізованих) електронних станів, вершини – областями діркових локалізованих станів, оскільки еквіпотенціали у цих областях замкнуті (фінітні). Інфінітні еквіпотенціали, розтягнуті на всю довжину зразка, відповідають рухомих (делокалізованих) станам.

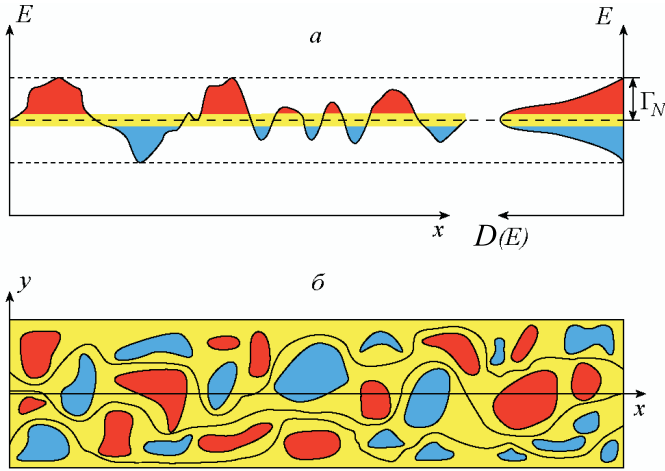


Рис. 8.20. Зв'язок (а) просторового потенціального рельєфу  $E(x, y)$  з густиною станів  $D(E)$ ; схематичне зображення (б) інфінітних еквіпотенціалів рухомих станів і фінітних еквіпотенціалів рухомих станів. (Області електронних локалізованих станів світлі, діркові локалізовані стани - темні)

Наявність випадкового потенціалу в реальних електронних системах впливає на їх енергетичний спектр. Так, якщо в ідеальному 2D - електронному газі за наявності сильного магнітного поля густина станів  $D(E)$ , згідно з (8.21), є системою  $\delta$ -функціональних піків, а кожний із рівнів вироджений з кратністю  $N_H$  і характеризується фактором заповнення  $\nu$ , то в реальній ситуації випадковий потенціал знімає виродженість і розширює рівні Ландау в енергетичні зони. При цьому розподіл густини станів за енергіями через випадковий характер флуктуацій потенціалу підкоряється закону Гаусса

$$D(E) \sim \exp(-(E - E_N)^2 / \Gamma_N^2)^{-1}, \quad (8.26)$$

в якому характерний масштаб неоднорідностей  $\Gamma_N$  визначається півшириною розподілу, а величина  $E_N$  є висотою піка рівня Ландау. Енергетичне положення локалізованих станів відповідає експоненційним хвостам розширених рівнів Ландау, а рухомі стани розташовані в центрах піків (рис. 8.20).

Області локалізованих станів називають *щільинами рухливості*, а їхні межі  $E_T$  з областями рухомих станів - *краями або порогами рухливості*. За низьких температур ( $T \approx 1$  К) проводити струм можуть лише рухомі стани.

## 8.4. Квантовий ефект Холла

**Класичний ефект Холла.** Явище, відкрите Е.Г. Холлом, полягає в тому, що в провіднику зі струмом, поміщеному в магнітне поле перпендикулярно до напрямку струму, виникає електричне поле в напрямі, перпендикулярному до напрямів струму і магнітного поля. Електричне поле (*поле Холла*) у провіднику спричинено дією сили Лоренца, яка примушує носії струму відхилятися в напрямі, перпендикулярному до напрямку руху. Діючи на заряди, поле Холла  $E_H$  зрівноважує силу Лоренца і між бічними гранями зразка виникає різниця потенціалів  $V_H$ , яка піддається вимірюванню [57].

Опором Холла  $R_H$  називається відношення напруги Холла до сили струму в зразку. Він не є опором у звичайному сенсі, оскільки відповідні струми і електричні поля перпендикулярні один до одного. Ефект Холла посилюється зі збільшенням індукції магнітного поля  $B$  і зменшенням концентрації носіїв заряду  $n$ . Звідси випливає, що опір Холла пропорційний відношенню індукції магнітного поля  $B$  до концентрації носіїв заряду, тобто  $R_H \sim B/n$ .

У двовимірних електронних шарах при відносно високих температурах також має місце звичайний (двовимірний) ефект Холла. Холлівський опір  $R_H = v_y/I_x$  лінійно змінюється з магнітним полем  $B$  відповідно до виразу

$$R_H = \frac{B}{en_s}, \quad (8.27)$$

де  $n_s$  – поверхнева концентрація носіїв. Поздовжній опір  $R_{xx} = v_x/I_x$  слабко залежить від індукції магнітного поля, залишаючись за величиною близьким до свого значення при  $B = 0$ .

**Цілочисельний квантовий ефект Холла (ЦКЕХ)** [10]. На відміну від класичного квантового ефект Холла спостерігається в провідниках, товщина яких  $d$  порівнянна з міжатомною відстанню. В таких двовимірних електронних системах поступальний рух носіїв заряду уздовж осі  $z$  неможливий. Типовим прикладом двовимірної електронної системи, в якій спостерігається квантовий ефект Холла [10], є структура металл-діелектрик-напівпровідник (МДН-структура), утворена шарами металу і напівпровідника, розділеними шаром діелектрика (рис. 8.21). Така структура є плоским конденсатором, обкладками якого є шари металу і напівпровідника.

При подачі напруги  $V_g$  між цими обкладками у приповерхневій області напівпровідника виникає тонкий провідний електронний шар (інверсійний канал), що є двовимірною електронною системою, причому заряд цього електронного шару визначається виразом  $Q = C_0 V_g$ , де  $C_0$  – ємність МДП-структури. Оскільки  $Q = Ne$ , то кількість електронів в двовимірній системі визначається рівнянням  $N = C_0 V_g / e$ .

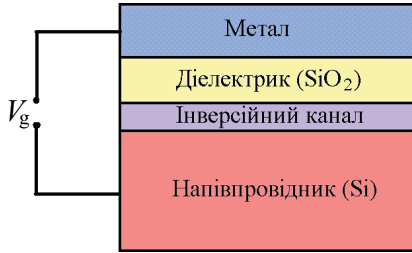


Рис. 8.21. Силіцієва МДН-структура

У випадку ідеального дискретного енергетичного спектра (8.21) можливість плавної зміни енергії електрона відсутня, оскільки зміна енергії під час переходу електрона з одного рівня Ландау на інший може бути лише стрибкоподібною. Такої стрибкоподібної зміни енергії електричне поле забезпечити не може, у зв'язку з чим за наявності дискретного енергетичного спектра (8.21) протікання струму  $I$  виявляється неможливим. Проте в реальних двовимірних електронних системах сила струму  $I$  не дорівнює нулю. Це пов'язано з тим, що при виведенні співвідношення (8.21) для дискретного енергетичного спектра не була врахована можливість розсіювання електрона на дефектах кристалічної ґратки (на домішкових атомах, дислокаціях тощо), які присутні в будь-якому реальному матеріалі.

Нехай електрон рухається по циклотронній орбіті з центром у точці 1 (рис. 8.22). При зіткненні з розсіювальним центром  $S$  електрон перескочить на циклотронну орбіту з центром у точці 2. Таким чином, за наявності розсіювання електрон вже не можна вважати локалізованим у межах однієї циклотронної орбіти: рух електрона в площині  $(x, y)$  стає делокалізованим, що призводить до зникнення дискретного характеру енергетичного спектра.

Аналіз рівняння Шредінгера для електрона в магнітному полі за наявності дефектів кристалічної ґратки показує, що внаслідок розсіювання електрона дискретні енергетичні рівні (8.21) перетворюються на вузькі енергетичні смуги завширшки  $\Delta E \sim 2\pi\hbar/\tau$ ,

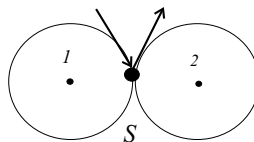


Рис. 8.22. Процес розсіювання електрона на дефекті кристала



де  $\tau$  – середній час між актами розсіювання електрона. Оскільки в межах розширеного рівня Ландау можлива плавна зміна енергії електрона під дією електричного поля, то стає можливим механізм протікання електричного струму вздовж осі  $x$ . Таким чином, неодмінною умовою протікання електричного струму уздовж осі  $x$  є наявність процесів розсіювання електрона.

У процесі розсіювання електрона (рис. 8.22) із стану з центром циклотронної орбіти в точці 1 (стан 1) в стан з центром циклотронної орбіти в точці 2 (стан 2), припускається, що стан 2 не зайнятий іншим електроном. Припущення про те, що стан 2 вільний і розсіювання електрона можливе, цілком справедливе для випадку, коли кількість електронів на рівні Ландау незначна порівняно з кількістю електронів на повністю заповненому рівні Ландау  $N_0$ . У разі, коли кількість електронів на рівні Ландау дорівнює  $N_0$ , всі стани на даному рівні виявляються зайняті електронами і, не дивлячись на наявність розсіювальних центрів, перехід електрона з однієї циклотронної орбіти на іншу (рис. 8.22) в межах одного рівня Ландау виявляється неможливим.

Для здійснення процесів розсіювання з переходом електрона на вільні (вищі за енергіями) рівні Ландау необхідно подолати енергетичний поріг  $\hbar\omega/(2\pi)$  між сусідніми рівнями Ландау (8.21)). Від навколишнього середовища при температурі електрон може отримати середню енергію  $\langle E \rangle \approx kT$ . Тому за достатньо низьких температур

$$k_B T = \hbar\omega \quad (8.28)$$

електрон не може отримати ззовні енергію, порівнянну з величиною енергетичного порога між рівнями Ландау, у зв'язку з чим переходи електрона між різними рівнями Ландау також виявляються забороненими.

Отже, при повністю заповненому електронами рівні Ландау і виконанні умови (8.28) зникає розширення рівня Ландау внаслідок зникнення процесів розсіювання електронів і протікання струму  $I$  виявляється неможливим. Звідси випливає, що сила струму  $I$  обертається на нуль за тих значень  $V_g$ , коли  $N = iN_0$ , де  $i = 1, 2, 3, \dots$  – число повністю заповнених електронами рівнів Ландау.

Залежність поперечного холлівського опору  $R_H$  2D-системи електронів від індукції магнітного поля  $B$  або поверхневої концентрації носіїв заряду  $n_s$  в 2D-каналі має низку плоских сходинок. Величина  $R_H$  на цих сходинок з високою точністю дорівнює комбінації фундаментальних фізичних констант, поділеній на ціле число  $i$ :

$$R_H = \frac{2\pi\hbar}{ie^2}. \quad (8.29)$$

Зі зниженням температури сходинок (плато) стають все більш плоскими і вираз (8.29) виконується точніше. Таким чином,  $R_H$  квантується в одиницях  $2\pi\hbar/e^2$ . Сходинок  $R_H$  супроводжуються глибокими провалами поздовжнього опору  $R_{xx}$ , і за низьких температур є кінцеві інтервали за  $B$  або  $n_s$ , де величина  $R_{xx}$  дорівнює нулю. При  $T = 0$  струм в даних зразках може протікати без дисипації (розсіювання). Справедливість виразу (8.29) доведена експериментально з відносною точністю порядку  $10^{-7}$ , а значення поздовжнього опору  $R_{xx}$ , які спостерігалися, виявляються на багато порядків меншими, ніж при  $B = 0$ , а також меншими, ніж опір будь-якого ненадпровідного металу.

Прецизійні вимірювання показали, що на точність квантування  $R_H$  не впливають розміри зразків, а також ступінь досконалості структур, тобто наявність значної кількості домішок і дефектів, тип матеріалу, в якому знаходиться 2D-електронний газ, температура і сила струму. Експериментальна точність квантування така висока, що постає питання про метрологічне застосування КЕХ: перевірка формул квантової електродинаміки за допомогою прецизійного визначення сталої тонкої структури або створення нового еталона опору.

Змінюючи  $V_g$  та вимірюючи  $1/R_H$  у той момент, коли сила струму  $I$  уздовж осі  $x$  обернеться на нуль, можна з високою точністю визначити величину  $e^2/2\pi\hbar$ . Якісний вид експериментальної залежності величини провідності  $1/R_H$  від  $V_g$  має характерний вид сходів (рис. 7.8). На таких "сходінках" значення величини  $1/R_H$  виявляються кратними значенням  $e^2/2\pi\hbar$ . Саме така комбінація фундаментальних сталих спільно із швидкістю світла  $c$  визначає фундаментальну світлову константу, що характеризує взаємодію електронів з електромагнітним випромінюванням, називається сталою тонкої структури:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (8.30)$$

Стала (8.30) відіграє важливу роль у теорії квантової електродинаміки, у зв'язку з чим для перевірки правильності положень цієї теорії необхідно мати незалежні методики визначення точного числового значення  $\alpha$ . Одна з цих методик і побудована на використанні квантового ефекту Холла.

Отже, квантовий ефект Холла, з одного боку, є фундаментальним явищем, в якому квантові властивості речовини виявляються в макроскопічних масштабах, а з іншого – має важливе прикладне значення в метрології як метод точного визначення фундаментальних фізичних сталих.

**Якісна інтерпретація ЦКЕХ.** Для ідеального електронного газу формулу (8.29) можна отримати дуже просто. Дійсно, в магнітному полі спектр ідеального 2D-електронного газу розбивається

на сукупність рівновіддалених  $\delta$ -функціональних рівнів Ландау, кожний з яких вироджений з кратністю  $N_H = eB/2\pi\hbar$ . Якщо рівень Фермі потрапляє в щілину між рівнями Ландау, то заповнено ціле число  $i$  нижніх рівнів Ландау, і концентрація електронів в 2D-системі

$$n_s = \frac{ieB}{2\pi\hbar}. \quad (8.31)$$

Підставляючи (8.31) у вираз для звичайного ефекту Холла (8.28), отримуємо результат (8.29). Проте цей формальний висновок не пояснює ЦКЕХ, а швидше підкреслює труднощі, пов'язані з його інтерпретацією, оскільки в цьому разі квантування виникає в єдиній точці за концентрацією або магнітним полем. Згідно з експериментом, значення холлівського опору (8.29) зберігаються в кінцевому інтервалі зміни незалежних змінних  $n_s$  і  $B$ .

Теорія КЕХ має відповісти на такі запитання: Чому холлівський опір  $R_H$  має плато в певних інтервалах за  $n_s$  і  $B$ ? Чому сходинки  $R_H$  супроводжуються відсутністю дисипації ( $R_{xx} = 0$ ) поблизу  $T = 0$ ? Чому сходинки  $R_H$  квантуються в одиницях  $2\pi\hbar/e^2$  з такою високою точністю незалежно від деталей експерименту? Які реальні фізичні механізми лежать в основі ЦКЕХ і які є обмеження на точність квантування?

Достовірні відповіді відомо поки лише на перші три запитання. Підхід до них ґрунтується на аналізі реального спектра 2D-систем у магнітному полі. Якісна інтерпретація КЕХ може ґрунтуватися на перколяційній моделі провідності, у якій використовуються поняття локалізованих і рухомих станів реального двовимірного електронного газу. Розглянемо випадок фіксованого  $B$  і заданого спектра рівнів Ландау з щілиною рухливості  $2\Delta$  (рис. 8.23). Локалізовані стани струму не несуть, внесок у поздовжню провідність дають лише рухомі стани. Можливі дві ситуації.

1. Рівень Фермі знаходиться в щілині рухливості між серединами сусідніх рівнів Ландау. В цьому разі всі рухомі стани розташовані нижче за рівень Фермі. Концентрація носіїв в областях, зайнятих рухомими станами, дорівнює максимально можливій  $N_H$  і кожний з  $i$  заповнених рівнів Ландау створює холлівський опір  $R_H = 2\pi\hbar/e^2$ , а всі  $i$  рівні разом  $R_H = 2\pi\hbar/ie^2$ . Ця ситуація відповідає бездисипативному ( $R_{xx} = 0$ ) протіканню струму по областях, де принцип Паулі забороняє дисипативні переходи.

2. Рівень Фермі лежить в області рухомих станів поблизу  $i$ -го рівня Ландау. Протікання рухомими станами відбувається в смугі завширшки  $k_B T$  поблизу рівня Фермі (рис. 8.20) і супроводжується максимальною дисипацією. Концентрація носіїв у області рухомих станів на  $i$ -му рівні змінюється від 0 до  $N_H$  у міру проходження рівнем Фермі області рухомих станів. Цьому відповідає

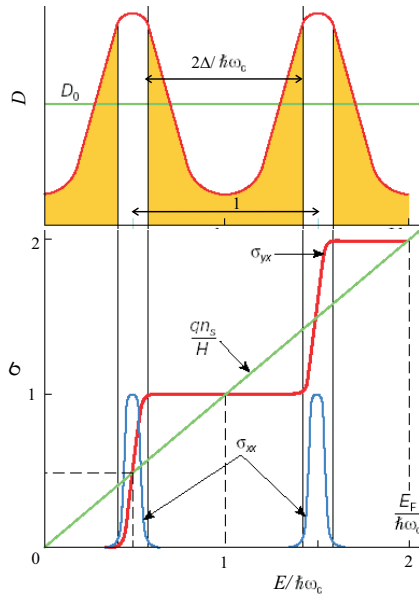


Рис. 8.23. Локалізація станів спектра і осциляції компонентів провідності 2D-електронного газу у сильному магнітному полі (див. [13]). Локалізовані стани заштриховані;  $\Delta$  точка активації; лінії – залежності  $D(E)$  і  $1/R_H$  без врахування квантування Ландау

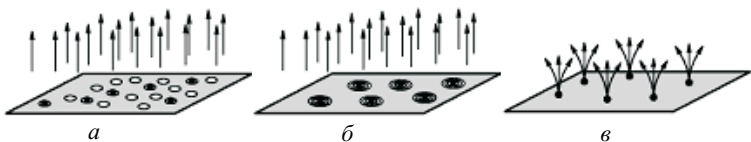


Рис. 8.24. Схема електрон-вихрового притягування при дробовому заповненні рівня Ландау,  $\nu = 1/3$  (див. [59]): (а) один вихор на електрон; (б) три вихори на електрон; (в) електрони перетворюються на композитні частинки. Чорні крапки представляють електрони. Білі кулі - вихори. Стрілки - кванти потоку  $\Phi_0$  магнітного поля  $B$

перехідна ділянка між плато холлівського опору з сусідніми значеннями  $i$  та  $i + 1$ .

Пояснення третього питання ґрунтується на фундаментальних фізичних законах. Таке аргументування запропоновано Р. Лафлінім [60] і ґрунтується на калібрувальній інваріантності. Властивості симетрії призводять до того, що додавання кванта магнітного потоку не змінює енергетичний спектр носіїв, а приводить лише до збудження або дезбудження початкової системи. Р. Лафлін розглядав уявний експеримент, коли стрічка двовимірного електронного шару зігнута в петлю. Магнітне поле пронизує її та спрямоване по нормалі до поверхні, а між двома краями петлі прикладена напруга  $V_H$ . За відсутності дисипації енергія зберігається, і можна записати закон індукції Фарадея у формі, яка зв'язує силу струму  $I$  у петлі з адиабатичною похідною від повної енергії системи  $E$  за магнітним потоком  $\Phi$ :

$$I = \frac{dE}{d\Phi}. \quad (8.32)$$

Якщо магнітний потік зміниться на квант  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$ , то енергетичний спектр має залишитися незмінним через калібрувальну інваріантність. При цьому всі носії зміщуються на сусідні стани так, що один носій на кожному рівні Ландау виходить за один край петлі, і другий входить з другого краю, тобто ефективно крізь систему переноситься  $i$  носіїв, по одному з кожного із заповнених рівнів Ландау. Якщо рівень Фермі розташовано в щілині рухливості, то дисипація в системі відсутня і повна зміна енергії відповідає переходу  $i$  електронів від одного краю петлі до іншого:

$$\Delta E = NeV_H. \quad (8.33)$$

Із рівнянь (8.32) і (8.33) знаходимо співвідношення між бездисипативним холлівським струмом і холлівською напругою

$$I = \frac{\Delta E}{\Delta\Phi} = \frac{\Delta E}{\Phi_0} = i \frac{e^2}{2\pi\hbar} V_H. \quad (8.34)$$

Звідси витікає, що значення квантового холлівського опору  $R_H$  визначається рівнянням (8.29).

У цій інтерпретації основна причина квантування холлівського опору - квантування магнітного потоку на елементарні кванти  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$  та електричного заряду - на елементарні заряди  $e$ . Переконливість цих доводів пов'язана з тим, що вони витікають з найзагальніших міркувань - калібрувальної інваріантності.

**Квантовий опір Холла і фундаментальні сталі.** Дві фундаментальні сталі визначають квантовий опір Холла, і кожна з них сама по собі має принципове значення для будови фізичного світу,

що складається з елементарних частинок. При цьому передусім мається на увазі речовина, тобто атоми або елементарні частинки, з яких складаються атоми, причому найменший електричний заряд – заряд електрона.

Електромагнітне поле також складається з фотонів, енергія яких дорівнює добутку частоти світла на сталу Планка  $\hbar$ . Комбінація елементарного заряду і сталої Планка дає величину з розмірністю опору:  $2\pi\hbar/e^2 = 25812,808$  Ом. Враховуючи високу точність, стабільність і відтворюваність цього квантованого опору, а також загальне прагнення метрологів до використання при визначенні фізичних одиниць незмінних фундаментальних величин пропонується визнати фундаментальний опір  $R_H$  міжнародним еталонним опором.

**Дробовий квантовий ефект Холла.** Після відкриття К. Клітцинга було відкрито квантування  $R_H$  за дробовими значеннями числа  $N$  – раціональним дробом зі значеннями чисельника і знаменника порядку кількох одиниць. Це явище називають *дробовим КЕХ* (ДКЕХ) на відміну від *цілочисельного* – при цілих значеннях  $i$ . Не дивлячись на зовнішню схожість з цілочисельним, дробовий КЕХ має абсолютно іншу природу. Це явище багатоелектронне, і його пояснення спирається на ідею Р. Лафліна про електронну квантову рідину в сильному магнітному полі. Воно відносно складне, оскільки необхідно враховувати сукупність всіх електронів у зразку та взаємодію між ними.

Дробовий квантовий ефект Холла – дуже незвичайне фізичне явище [10]. Воно означає, що багато електронів, діючи спільно, можуть утворити нову частинку, заряд якої менший, ніж заряд окремо взятого електрона. Залежно від умов утворення ці заряди становлять  $1/3, 1/5, 1/7, \dots$  заряду електрона. У цьому ефекті квантові числа також виявляються дробовими ( $2/5, 4/9, 11/7$  або  $5/23$ ). Більш того, електрони можуть захоплювати “шматочки” магнітного поля, утворюючи *комполитні частинки*. Властивості таких комполитних частинок значно відрізняються від властивостей електронів. Вони “забувають” про гігантські магнітні поля і рухаються по прямій, тоді як “голий” електрон мав би обертатися по колу дуже малого радіуса. Їх маса не має нічого спільного з масою первинного електрона, а виникає виключно за рахунок взаємодії з сусідами. Більш того, захоплене магнітне поле істотно змінює класифікацію цих частинок: залежно від величини магнітного поля комполитні частинки переходять від ферміонів до бозонів і потім знову до ферміонів.

Деякі комполитні частинки об’єднуються і утворюють пари, які віддалено нагадують електронні пари у надпровідниках, що може призвести до ще одного вражаючого нового стану з унікальними властивостями.

Всі ці незвичайні явища відбуваються за температур  $T < 0,1$

К у двовимірній електронній системі, розміщеній у сильному магнітному полі. Електрони знаходяться всередині твердого тіла, на поверхні поділу двох трохи відмінних напівпровідників. Нині це найгладкіша поверхня, яку можна виготовити, щоб обмежити рух електронів у двох вимірах.

Які причини появи сходинок на залежності холлівського опору від напруженості магнітного поля?

У класичній фізиці електрон у сильному магнітному полі обертається по круговій орбіті, підкоряючись дії сили Лоренца. У квантовій механіці для нього існує лише дискретний набір рівнів Ландау з енергіями, пропорційними напруженості магнітного поля (8.21).

Нехтуючи ефектами, пов'язаними з наявністю у електрона спіну, з формули (8.21) витікає, що електрон може мати лише певні значення енергії і не може мати тих, які лежать у великих енергетичних щілинах між ними. Наявність таких щілин істотна для прояву ЦКЕХ. Саме в цьому полягає якісна відмінність 2D-електронної системи від тривимірних електронних систем. Рух у третьому вимірі, вздовж магнітного поля, може додати будь-яку кількість енергії до енергії рівня Ландау. Тому в трьох вимірах енергетичні щілини відсутні, що перешкоджає виникненню квантового ефекта Холла. Крім існування енергетичної щілини, у 2D-електронній системі кількість електронів, що заповнюють кожний рівень Ландау, строго фіксована. Це відображається у кількості орбіт  $d$ , які можуть належати даному рівню Ландау на одиниці поверхні зразка:

$$d = eB/2\pi\hbar. \quad (8.35)$$

Ця виродженість рівня Ландау залежить лише від універсальних сталих і напруженості магнітного поля.

За низьких температур, коли всі електрони прагнуть зайняти найнижчий з наявних енергетичних станів, і досить сильного магнітного поля всі електрони знаходяться на найнижчому рівні Ландау, заповнюючи його лише частково. При зменшенні магнітного поля виродженість рівнів Ландау падає відповідно до формули (8.35). При  $B_1 = 2\pi\hbar n/e$  ( $n$  – двовимірна концентрація електронів) нижній рівень Ландау повністю заповнений. При подальшому зменшенні поля один з електронів має покинути нижній рівень Ландау і перестрибнути через енергетичну щілину на наступний, більш високий рівень Ландау, затративши енергію  $\hbar e B_1/m$ . Зменшення напруженості поля до  $B_2 = B_1/2$  призведе до заповнення двох рівнів Ландау, і один з електронів має перейти на третій рівень і т.д.

Такий процес створює послідовність полів  $B_i = 2\pi\hbar n/ie$ , за яких усі електрони повністю заповнюють рівні Ландау, залишаючи усі вищерозміщені рівні Ландау порожніми. В цих виділених

на осі магнітного поля точках магнітоопір  $R$  миттєво згортається в нуль, а холлівський опір  $R_H$  набуває лише певних значень. Використовуючи вираз  $R_H$  для холлівського опору для послідовності характеристичних полів  $B_i$ , одержуємо квантований холлівський опір, величина якого визначається формулою (8.29). Проте це не пояснює відмінні риси ЦКЕХ: широкі плато  $R_H$  і широкі мінімуми  $R$ .

Причиною виникнення широких плато  $R_H$  і мінімумів  $R$  є локалізація електронів. У 2D-електронних систем на поверхні поділу залишаються енергетичні “впадини” і “горби”, які обумовлені залишковими дефектами, сходинками або домішками. Цей ландшафт відтворюється певною мірою на кожному рівні Ландау. Коли рівень Ландау заповнюється електронами, деякі з них потрапляють у пастки (локалізуються) і виявляються ізольованими. Вони не беруть участі в електропровідності.

При заповненні або звільненні рівня Ландау спочатку заповнюються або звільнюються лише локалізовані стани на краях енергетичної зони. Стани рівня Ландау, які відповідають великим плоским областям, залишаються повністю заповненими. При цьому холлівський опір зразка і магнітоопір залишаються сталими. Оскільки стани рівня Ландау, що відповідають провідним областям, повністю заповнені, то холлівський опір залишається рівним квантованому значенню. Локалізовані електрони є резервуаром носіїв, які підтримують точне заповнення рівнів Ландау в енергетично гладенькій області зразка для певного інтервалу магнітних полів. Це призводить до існування протяжного інтервалу для квантованого холлівського опору і для нульового омичного опору.

Точність квантування не залежить від форми і розмірів зразка, а також від того, наскільки чітко обкреслені області контактів. Для існування в ЦКЕХ сходинки строго певної висоти необхідна наявність дефектів у зразку. Без дефектів не було б ЦКЕХ. Замість ЦКЕХ чиста система навіть у двовимірі демонструвала б пряму лінію ефекту Холла.

За допомогою дотепного уявного експерименту Р. Лафлін довів існування точно квантованого ЦКЕХ, виходячи з дуже простих міркувань. Величина  $R_H$  трактується як відношення кванта магнітного потоку  $\Phi_0$  до заряду електрона, помноженого на номер заповненого рівня Ландау  $i$ . Кванти магнітного потоку – це деякі елементарні одиниці, за допомогою яких можна описувати взаємодію магнітного поля з системою електронів. Саме по собі магнітне поле не квантується, що відрізняє його від заряду, який зазвичай кратний  $e$ .

ЦКЕХ можна пояснити, розглядаючи лише квантований рух одиничних двовимірних електронів у присутності магнітного поля та випадковій флуктуації потенціалу на поверхні поділу, що



створюють локалізовані стани. Існування інших електронів враховується за участю у заповненні або звільненні рівнів Ландау. Електростатична кулонівська взаємодія між однаково зарядженими носіями неістотна для розуміння ЦКЕХ. Тому його називають одночастинковим ефектом.

Причина ДКЕХ полягає у взаємодії між електронами. ДКЕХ називається багаточастинковим ефектом або ефектом електронних кореляцій, оскільки заряджені електрони уникають зустрічі один з одним, складним чином погоджуючи свій відносний рух. У ЦКЕХ електрони не мають можливості уникати один одного, оскільки повністю заповнивши рівні Ландау, електрони вже “щільноупаковані”. При дробовому заповненні це не так. На рівні Ландау з’являється більше “місця”. Електрони мають свободу, яка дає змогу уникати зустрічі один з одним енергетично найвигіднішим способом. Електронний кристал, у якому електрони займають фіксовані позиції на максимальному віддаленні один від одного, є статистичною картиною, яка мінімізує електронну взаємодію. У ДКЕХ електрони знаходяться в ще вигіднішому стані, який є складним загальним квантово-механічним явищем. Багаточастинкові ефекти вносять лише малі поправки у опис поведінки електронів і можуть враховуватися приблизно. У ДКЕХ багаточастинкові взаємодії стають основою фізичного ефекту.

*Електрони і кванти потоку.* З точки зору класичної механіки двовимірні електрони поведуться як заряджені більярдні кулі на столі. З квантово-механічної точки зору електрони розмазані по всьому столу. Вони принципово нерозрізнувані, і можна говорити лише про ймовірність знаходження електрона у певному місці. В ідеальних двовимірних системах ця ймовірність однорідна по всій площині.

Важливий концептуальний крок вперед полягає в тому, щоб уявити, як пронизуюче систему магнітне поле  $B$  створює крихітну “водоверт” в електронному “морі” (так звані *вихори*), по одинці на кожний квант потоку магнітного поля  $\Phi_0$ . Таким вихорам властиве певне квантово-механічне “завихрення” – зміна фази хвильової функції при обході навколо центра вихора. В середині вихора концентрації електронів прагне до нуля в центрі і виходить на значення зовнішньої зарядової концентрації на межі. Розмір вихора приблизно дорівнює площі, яка містить один квант магнітного потоку (площа  $\Phi_0$ ). Кожен вихор несе один квант потоку. Зазвичай, вихори так само однорідно “розмазані” по площині, як і електрони. Відповідно до вимог квантової механіки, ймовірність знайти електрон, як і вихор, у певному місці залишається однорідною. Проте картина електронів і вихорів є інтуїтивним способом розгляду електрон-електронних кореляцій у присутності магнітного поля.

Електрон і вихор – у певному розумінні об’єкти протилежного

типу: перший є згустком заряду, а другий – ознакою його відсутності. Ув'язка їх відносного розташування енергетично дуже вигідна. Наприклад, вигідно розміщувати вихор безпосередньо на електроні, оскільки середина водоверті витісняє з себе всі сусідні заряди та утримує їх на відстані, зменшуючи тим самим взаємне відштовхування. Кожен електрон знаходиться у центрі вихора і одночасно є частиною сукупності електронів. Ці електрони створюють вихори, що оточують всі інші електрони.

Необхідно, щоб кожен електрон був оточений одним вихором. На мові електронів і вихорів – це спосіб виконання у даній системі принципу Паулі, який в цій ситуації потребує, щоб два електрони не знаходилися в одному і тому самому положенні. При повному заповненні нижнього рівня Ландау, коли кількість електронів дорівнює кількості квантів потоку, розташовування електронів і вихорів повністю визначається принципом Паулі – один вихор на один електрон. Це і є умова виникнення ЦКЕХ з  $i = 1$ . Його неважко узагальнити для  $i = 2, 3, 4, \dots$ , якщо включити в розгляд більшу кількість рівнів Ландау і врахувати наявність спіна в електроні. Таким чином, ЦКЕХ керується принципом заборони Паулі для електронів. Наявність багатьох електронів враховується в ЦКЕХ тривіальним чином – вони заповнюють порожні стани. Коли кількість вихорів відрізняється від кількості електронів, виникають нові можливості.

Коли магнітні поля перевищують величину, що відповідає ЦКЕХ з  $i = 1$ , сильніше магнітне поле породжує більше квантів потоку, і, отже, вихорів стає більше, ніж електронів. Принцип Паулі виконується при розміщенні по одному вихору на кожному електроні (рис. 8.24, а), але при цьому залишаються невикористані вихори. Електростатична кулонівська енергія електронної системи могла б значно зменшитися при розміщенні більше одного вихору на кожному електроні.

Більша кількість вихорів на електроні утворюють потужнішу водоверт і витісняють сусідні електрони ще далі, зменшуючи таким чином енергію відштовхування. Відносний рух електронів при цьому не керується більше принципом Паулі, а визначається можливістю зменшення кулонівської енергії. Це – основний механізм електрон-електронних кореляцій у 2D-електронній системі, яка знаходиться у сильному магнітному полі.

Опис електрон-електронних кореляцій на мові захоплення вихорів електронами полегшує розуміння цієї складної багаточастинкової взаємодії. Розгляд вихорів як маленької водоверті залишає можливість наочно уявити щось, що не має класичного аналога.

Концепція вихорів – це засіб опису квантів потоку магнітного поля у двовимірній електронній системі, і можна вважати, що вихор – це об'єкт, створений квантом потоку. Зручно замінити вихо-

ри квантами магнітного потоку. Тоді розміщення вихорів на електронах стає еквівалентним захопленню квантів магнітного потоку носіями (рис. 8.24, б, в). Електрон плюс квант потоку можна розглядати, як новий об'єкт, який називають *композитною частинкою*. При русі цього об'єкта крізь рідину квант потоку діє як щит, який захищає його від дії інших електронів. Заміна системи сильно взаємодіючих електронів системою електронів з квантами магнітного потоку усуває проблему міжелектронної взаємодії і дає змогу перейти до композитних частинок, які майже не взаємодіють одна з одною. Таке перетворення дало змогу перейти від складної багаточастинкової задачі про поведінку електронів у магнітному полі до простішої одночастинкової задачі про поведінку композитних частинок.

Композитні частинки поводять себе не так, як голі електрони. Усе зовнішнє магнітне поле ввійшло до складу частинок внаслідок захоплення електронами квантів потоку. Отже, з точки зору композитної частинки магнітне поле зникло. Вони живуть на двовимірній площині, на яку ефективно не діє магнітне поле. Захоплений квант потоку змінює природу частинок, перетворюючи ферміони на бозони і навпаки.

Ферміони, наприклад електрони чи протони, характеризуються тим, що однаковим частинкам цього типу заборонено знаходитися в одному і тому самому квантово-механічному стані. Вони підкоряються принципу заборони Паулі і послідовно заповнюють один дозволений стан вслід за іншим. Бозони, наприклад, фотони, не мають таких обмежень і навіть переважно знаходяться в *одному і тому ж стані*. Вони підкоряються статистичі Бозе-Ейнштейна. Принцип заборони для ферміонів – причина того, що наш світ не стягується у точку (однакові ферміони тримаються на відстані один від одного), а поведінка бозонів – причина таких явищ (які називають *бозе-конденсацією*), як лазерна генерація світла або надтекучість (фотони або атоми гелію конденсуються в одному й тому самому стані). Ферміони мають напівцілий спін, а бозони – цілий спін.

Як видно на прикладі надплинності гелію, ферміони (елементи атома – електрони, протони, нейтрони) можуть об'єднуватися, утворюючи бозони (атоми гелію). У певному розумінні надпровідність також можна розглядати як попарне об'єднання ферміонів (електронів) у бозони (куперівські пари), які піддаються бозе-конденсації при переході системи у надпровідний стан. Проте неможливо створити квазіферміон об'єднанням бозонів (сума напівцілих значень може бути цілим числом, але сума цілих значень не може дати напівціле число). Ферміони і бозони мають різну статистику. Хвильова функція системи обміну двох частинок місцями помножується на  $-1$  для ферміонів і на  $+1$  для бозонів.

Якщо повільно перемістити два електрони у двовимірній еле-

ктронній системі один відносно одного і поміняти їх місцями, то хвильова функція змінить знак. У разі композитних частинок необхідно враховувати захоплений квант потоку, а його наявність змінює статистику частинок. При повільному русі двох композитних частинок одна відносно одної та їх обміні електрони самі по собі змінюють знак хвильової функції, але кожен захоплений квант потоку створює додаткове “закручування”, помножуючи хвильову функцію на ще одну  $-1$ . У результаті композитні частинки можуть бути як ферміонами, так і бозонами залежно від кількості захоплених квантів потоку. Електрон плюс парне число квантів потоку стає композитним ферміоном, оскільки його хвильова функція помножується на  $-1$  непарне число разів, тобто на  $-1$ . Електрон плюс непарне число квантів потоку стає композитним бозоном, оскільки хвильова функція помножується на  $-1$  парне число разів, тобто на  $+1$ . Ця трансмутація статистики частинок, яка виникає через захоплення квантів потоку, рішуче пов’язана з двовимірністю даної системи.

Якщо прийняти, що композитні частинки включають зовнішнє магнітне поле і демонструють або бозонну, або ферміонну поведінку, то можна зрозуміти властивості двовимірної електронної системи в сильному магнітному полі.

**Дробовий квантовий ефект Холла при  $\nu = 1/3$ .** Під час заповнення на  $1/3$  нижнього рівня Ландау ( $\nu = 1/3$ ) кількість квантів потоку магнітного поля на одиницю площі в три рази більша, ніж кількість електронів у двовимірній системі. Тому в електронній рідині міститься втричі більше вихорів, ніж носіїв. Для мінімізації електрон-електронної взаємодії кожен електрон приймає три вихори, що утримує інші електрони на оптимальній відстані. Це еквівалентно захопленню трьох квантів потоку кожним електроном, який перетворюється при цьому на композитну частинку. Оскільки все зовнішнє магнітне поле включено в частинки, то ці частинки знаходяться за умов ефективної відсутності магнітного поля. Результуюча частинка, яка складається з електрона і непарного числа квантів потоку, є композитним бозоном. Як бозони в умовах нульового магнітного поля, так і композитні частинки зазнають бозе-конденсацію в новий основний стан з енергетичним проміжком, характерним для такої бозе-конденсації. Це і є проміжок, який необхідний для виникнення квантування холлівського опору і для перетворення на нуль звичайного опору.

Коли напруженість магнітного поля перевищує значення, що відповідає точному заповненню від  $\nu = 1/3$ , тоді виникає більше вихорів. Вони не захоплені електронами, оскільки це потребувало б зміни симетрії конденсуючого стану. Величина дефіциту заряду в кожному з таких вихорів становить точно  $1/3$  від заряду електрона. Порівняно з негативно зарядженими електронами ці квазідірки (водоверть в електронному морі) – ефективні позитив-

ні заряди. Можна так само міркувати у випадку магнітного поля трохи меншого, ніж для  $\nu = 1/3$ , коли з'являються квазіелектрони з негативним зарядом  $e/3$ . Квазічастинки можуть вільно рухатися по двовимірній площині і переносити електричний струм. Вони і є тими самими частинками із зарядом  $1/3$ , що виникають у ДКЕХ. Утворення плато в ДКЕХ відбувається, як і в ЦКЕХ, через флуктуацію потенціалу і виникаючу в результаті цього локалізацію носіїв. У разі ДКЕХ носії – це не електрони, а химерні квазічастинки з дробовим зарядом.

ДКЕХ при  $\nu = 1/5, 1/7, \dots$  квазічастинками, що мають заряд  $e/5, e/7, \dots$ , пояснюється точно так само, як і ДКЕХ при  $1/3$ , тобто захопленням 5, 7, ... квантів потоку на кожний електрон. Стани  $\nu = 2/3, 4/5, 6/7, \dots$  пояснюються аналогічно. Наприклад,  $\nu = 2/3$  розглядається як рівень Ландау, на  $1/3$  заповнений відсутніми електронами.

**Стан з  $\nu = 1/2$ .** На перший погляд стан з  $\nu = 1/2$  має бути схожий на стан з  $\nu = 1/3$ , проте, вони дуже сильно відрізняються. При половинному заповненні нижнього рівня Ландау магнітне поле містить вдвічі більше квантів потоку на одиницю площі і, отже, є в два рази більше вихорів, ніж носіїв. По аналогії із станом  $\nu = 1/3$  з кожним електроном у цьому разі зв'язано два вихори, які утримують інші електрони на віддалі. Проте захоплення парної кількості квантів магнітного потоку кожним електроном створює об'єкти, які є композитними ферміонами (КФ), а не композитними бозонами. Це змінює їх поведінку порівняно з ДКЕХ при  $\nu = 1/3$  і аналогічними йому випадками.

Як і у випадку  $\nu = 1/3$ , зовнішнє магнітне поле при  $\nu = 1/2$  вже включене в частинки, і вони знаходяться за умов ефективно рівного нуля магнітного поля. Проте як ферміони вони не конденсуються в нижній енергетичний стан. Натомість вони заповнюють один за одним стани, що виявляються послідовно низькими за енергією, поки не досягнуть максимального і всі КФ будуть розміщені. Цей процес еквівалентний заповненню станів електронами при  $B = 0$ . Отже, з точки зору КФ, стан з  $\nu = 1/2$  еквівалентний випадку електронів при  $B = 0$ . Не дивлячись на гігантське зовнішнє магнітне поле, при половинному заповненні рівня Ландау КФ рухаються так само, як електрони в нульовому магнітному полі. Це безпосередньо спостерігається в експериментах. Захоплення квантів потоку перетворює колишні електрони і вони розповсюджуються уздовж прямолінійних траєкторій в сильному магнітному полі, в якому звичайні електрони оберталися б по маленьких кругових орбітах.

Маса композитної частинки, яка зазвичай розглядається як характеристика частинки, не має ніякого відношення до маси початкового електрона. Натомість маса КФ залежить лише від магнітного поля. Фактично, ця маса має чисто багаточастинкове по-

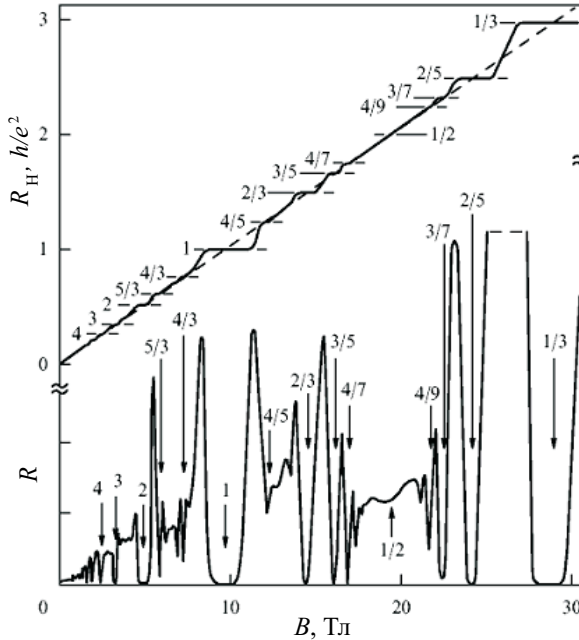


Рис. 8.25. ДКЕХ для 2D-електронної системи у модульовано-легованих гетероструктурах GaAs/AlGaAs з надвисокою рухливістю (див. [10]). Видно, що існує безліч станів з дробовим заповненням. Найбільш виражена серія  $\nu = p/(2 \pm 1)$ , що сходиться до  $\nu = 1/2$ . Штриховою діагональною лінією показано класичний холлівський опір (див. [59])

ходження і є виключно результатом взаємодії, а не властивістю якої-небудь окремої частинки. Це ще один загадковий прояв між-електронної взаємодії в сильному магнітному полі.

Відсутність конденсації і енергетичного проміжку перешкоджає появі квантованого холлівського опору в стані з  $\nu = 1/2$ . Натомість холлівська лінія не має ніяких особливостей, так само, як для електронів поблизу  $B = 0$  (рис. 8.25). Стани з  $\nu = 1/3$  і  $\nu = 1/2$  разуче відрізняються один від одного. Перший – це бозеконденсований багаточастинковий стан, що демонструє квантовий ефект Холла і призводить до існування дробово заряджених частинок. Другий, не дивлячись на існування величезного зовнішнього поля, є сукупністю ферміонів, і його частинки мають масу, яка виникає через взаємодію. Один квант потоку на електрон істотно міняє справу.

Багато питань, що стосуються станів з  $\nu = 1/2$ , поки залишаються відкритими. Зокрема, до кінця не ясно як змінюється

маса  $K\Phi$  залежно від енергії? яка структура частинок? Як спін електрона впливає на утворення  $K\Phi$ ?

### **Основні запитання і завдання**

1. Дайте характеристику манганітам.
2. У яких випадках виникає гігантський магнітоопір?
3. Дайте визначення перколяційним системам. Наведіть приклади. Що таке поріг протікання?
4. Дайте визначення коерцитивній силі. До яких систем має відношення термін “суперпарамагнетизм”? У чому суть цього явища?
5. Що характеризує температура біфуркації? Наведіть приклади.
6. Які системи визначаються анізотропним магнітоопором?
7. У чому суть роботи спінового вентиля?
8. Як впливає ступінь упорядкування на магнітні властивості нанокompозиту?
9. У чому суть рівняння Ландау – Ліфшиця?
10. Дайте характеристику рівнів Ландау.
11. Дайте визначення класичного і квантового ефектів Холла.
12. Які відмінності походження цілочисельного і дробового квантових ефектів Холла?

## Розділ 9.

# Вуглецеві наноматеріали

### 9.1. Загальні відомості про вуглець

Вуглець в Періодичній системі Д. І. Менделєєва розташований в IV-й групі, атомний номер – 6, атомна маса – 12.011. Ядро ізотопу вуглецю  $^{12}\text{C}$  складається з шести протонів і шести нейтронів. В 1961 р. Міжнародним союзом фундаментальної і прикладної хімії ізотоп  $^{12}\text{C}$  вибрано основною одиницею вимірювання атомної маси. Ізотоп  $^{14}\text{C}$  радіоактивний і має період напіврозпаду 5760 років, є також нуклеотид  $^{13}\text{C}$ .

Нейтральний атом вуглецю містить шість електронів. Два з них знаходяться поблизу ядра і утворюють перший *K*-шар ( $1s$ -стан). Наступні чотири електрони утворюють другий електронний *L*-шар. Два з чотирьох електронів знаходяться в  $2s$ -, а два – в  $2p$ -стані.

Нейтральний атом вуглецю в основному стані двохвалентний і має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Проте в більшості хімічних сполук вуглець чотирьохвалентний. Такий стан виходить під час переходу одного електрона зі стану  $2s$  в  $2p$ ; даному збудженому стану відповідає конфігурація  $1s^2 2s^1 2p_x^1 p_y^1 p_z^1$ . Електронні хмаринки, що мають вигляд об'ємних вісімок, витягнуті вздовж координатних осей. Перехід атома вуглецю з основного стану  $1s^2 2s^2 2p^2$  у збуджений  $1s^2 2s^1 2p^3$  вимагає енергії порядку 400 кДж/моль, яка компенсується при утворенні хімічних зв'язків.

Існують три основних валентних стани атома вуглецю, від яких залежить характер хімічного зв'язку між атомами вуглецю – за рахунок перекриття електронних оболонок. Від його міри залежить міцність зв'язків. Витягнуті у вигляді вісімок  $2p$ - орбіталі утворюють направлені зв'язки.

Перший валентний  $sp^3$ - стан описується тетраедричною мо-



деллю. У такому стані знаходиться вуглець в молекулах метану  $\text{CH}_4$ , де атом вуглецю розташований в центрі тетраедра, у вершинах якого на однакових відстанях від С-атома розташовані атоми водню. Кути між напрямками С–Н зв'язків однакові, і ці чотири еквівалентні зв'язки отримують в результаті змішування одного  $s$ -електрона і трьох  $p$ -електронів ( $sp^3$ -гібридація). В цьому випадку відсутній чіткий поділ на  $s$ - і  $p$ -електрони, і атом вуглецю знаходиться в гібридному стані. Дана модель добре пояснює конфігурацію зв'язків вуглецевих атомів у кристалі алмазу та граничних вуглеводнях.

Другий валентний  $sp^2$ -стан описується тригональною моделлю і спостерігається в неграничних органічних сполуках з подвійним зв'язком. Такий стан атомів вуглецю в ароматичних сполуках і графіті. При цьому атом вуглецю має три рівноцінні  $\sigma$ -орбіталі, розташовані в площині під кутами  $120^\circ$  один до одної, які утворюються в результаті змішування двох  $p$ -електронів і одного  $s$ -електрона ( $sp^2$ -гібридація). Четвертий електрон відповідає  $\pi$ -орбіталі, його гантелеподібна симетрична хмаринка витягнута вздовж осі  $z$ , перпендикулярно площині  $xy$ . Така гібридація спостерігається в етилені, графіті, бензолі та інших ароматичних сполуках. Зв'язки між атомами в цьому випадку здійснюються трьома  $\sigma$ -зв'язками і одним  $\pi$ -зв'язком.

Третій валентний  $sp$ -стан атомів вуглецю проявляється в деяких речовинах з потрійними зв'язками між вуглецевими атомами. Він описується діагональною моделлю і характерний для ацетилену ( $\text{HC}\equiv\text{HC}$ ), синильної кислоти ( $\text{HC}\equiv\text{N}$ ) та ін. Потрійний вуглецевий зв'язок відповідає одному  $\sigma$ -зв'язку і двом  $\pi$ -зв'язкам. Цей валентний стан ( $sp$ -гібридація) виникає при змішуванні одного  $s$ -електрона з одним  $p$ -електроном, після чого вони утворюють дві гібридні орбіталі, що мають вигляд асиметричних гантелей. Ці орбіталі беруть участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, кут між якими  $180^\circ$ . Два інші електрона утворюють  $\pi$ -зв'язки. В останній час синтезовано карбін поліїновий ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ) і полікумуленовий ( $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), різновиди якого є сукупністю ланцюжків вуглецевих  $sp$ -атомів.

Отже, у вуглецевих матеріалах можуть реалізовуватися два основні типи ковалентних зв'язків:  $\sigma$  і  $\pi$ . Перші утворюються за рахунок перекривання електронних хмаринок у напрямку зв'язків. Зв'язок, що утворюється за рахунок бічного перекривання  $p$ -орбіталей перпендикулярно лінії зв'язків, називається  $\pi$ -зв'язком. Він більш слабкий, ніж  $\sigma$ -зв'язок, оскільки перекривання електронних орбіталей при  $\pi$ -зв'язках слабкіше. Саме тому зв'язок  $\text{C}=\text{C}$  міцніший за зв'язок  $\text{C}-\text{C}$  не вдвічі, а в меншу кількість разів. Зв'язки в сполуках з  $sp^3$ -гібридацією – це чотири  $\sigma$ -зв'язки, для  $sp^2$ -гібридації це три  $\sigma$ -зв'язки і один  $\pi$ -зв'язок, а при  $sp$ -гібридації – два  $\sigma$ - і два  $\pi$ -зв'язки.

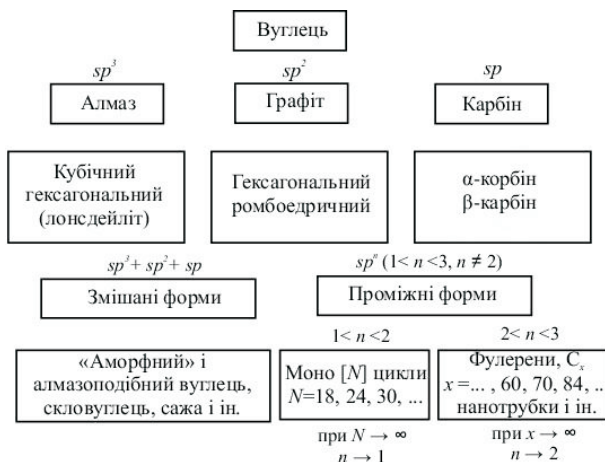


Рис. 9.1. Схема класифікації вуглецевих матеріалів в залежності від ступеню гібридизації їх атомів

## 9.2. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю

Гібридизацію вуглецевих атомів можна покласти в основу схеми класифікації вуглецевих алотропів (рис. 9.1, 9.2). За схемою, кожен з трьох основних валентних станів характеризує певну і єдину алотропну форму (рис. 9.1):  $sp^3$ -гібридизація відповідає алмазу (3D-структура);  $sp^2$ -гібридизація – шаровому графіту (2D-структура);  $sp$ -гібридизація – лінійно-ланцюжковому карбіну (1D-структура). Згідно цієї схеми, фулерени повинні мати нульову розмірність (відносяться до квазінульмірних 0D алотропів), а нанотрубки є квазіодномірними (1D) алотропами. Інші форми елементарного вуглецю вважаються перехідними, і їх поділяють на дві великі групи – змішані та проміжні форми. До першої групи відносять форми зі змішаним ближнім порядком з випадково організованих атомів вуглецю різної гібридизації. Друга група об'єднує проміжні форми вуглецю (рис. 9.1). Міра гібридизації вуглецевих атомів в них проміжна –  $sp^n$ , де  $n$  – дробне число:  $1 < n < 3$ . Цю групу в свою чергу поділяють на дві підгрупи. Перша, з  $1 < n < 2$ , включає вуглецеві моноцикли. Друга об'єднує вуглецеві фази з  $2 < n < 3$ : різні замкнено-каркасні структури, такі як фулерени і вуглецеві нанотрубки. Залежно від електронних конфігурацій  $sp^n$ - атомів вуглецю загальна схема класифікації вуглецевих алотропів може бути представлена конфігураційною діаграмою (рис. 9.2).

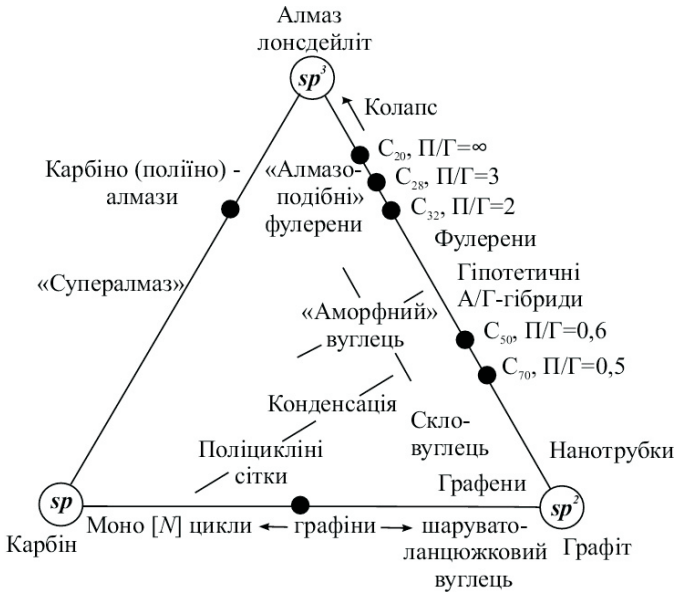


Рис. 9.2. Конфігураційна діаграма алотропних форм вуглецю

Недоліком цієї схеми класифікації є те, що точки на конфігураційній діаграмі не мають однозначного сенсу, оскільки їх можна трактувати як такі, що задають співвідношення атомів вуглецю, що знаходяться в стані  $sp$ -,  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридизації або як інформацію про “усереднену” міру гібридизації всіх атомів, що входять до складу якого-небудь вуглецевого матеріалу. Проте багато вуглецевих матеріалів містять атоми вуглецю не лише в  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , але і в проміжних станах  $sp^n$ . Наприклад, у фулерені  $C_{70}$  є п'ять різних атомних позицій, що відповідають різним типам гібридизації, і для подібних структур схема не спрацює.

Для опису вказаних вуглецевих матеріалів запропоновано модифікувати схему 9.1, розділивши її на дві взаємодоповнюючі класифікаційні схеми: 1) схему, що описує структурні стани вуглецевих алотропів; 2) схему, що класифікує можливі стани гібридизації окремого вуглецевого атома в різних сполуках. Для побудови першої діаграми пропонується абстрагуватися від можливості існування різних (не дискретних) проміжних станів гібридизації вуглецевих атомів і вважати, що структурних станів лише три. При цьому пропонується структурний стан окремого атома визначати за кількістю ковалентних зв'язків, які він утворює у відповідній структурі або, що те ж саме, за кількістю атомів у першій координаційній сфері (2, 3 або 4). Тоді будь-яка точка на такій

потрійній діаграмі для відповідної структурної модифікації дасть однозначну інформацію про співвідношення атомів вуглецю, які утворюють ковалентні зв'язки з двома, трьома або чотирма сусідніми атомами (рис. 9.3).

Другу діаграму стану необхідно ввести для класифікації станів, в яких може знаходитися окремий атом вуглецю (рис. 9.4). Відмінності в гібридизованих станах полягають в різному взаємному просторовому розташуванні чотирьох орбіталей та їх розмірах. Тому класифікаційна схема повинна однозначно задавати цю конфігурацію. Якщо припустити, що розміри орбіталей не є незалежними змінними і прийняти як орієнтацію одну з орбіталей вісь  $z$ , то для опису орієнтації решти орбіталей (відносно основної) в сферичній системі координат вистачає шести змінних:  $\varphi_{(1)}$ ,  $\theta_{(1)}$ ,  $\varphi_{(2)}$ ,  $\theta_{(2)}$ ,  $\varphi_{(3)}$ ,  $\theta_{(3)}$  (рис. 9.4). Тому скористатися для її побудови традиційною діаграмою неможливо. Спростити класифікацію в цьому випадку можна, якщо розглянути атом вуглецю в стані, проміжному між трьома основними. Дійсно, можна представити переходи  $sp \rightarrow sp^2$ ,  $sp \rightarrow sp^3$ ,  $sp^2 \rightarrow sp^3$  і зворотні переходи. У процесі таких переходів кути між орбіталами можуть приймати різні значення, і сам перехід здійснюється за різними траєкторіями в просторі шести змінних. Проте, якщо за основу прийняти

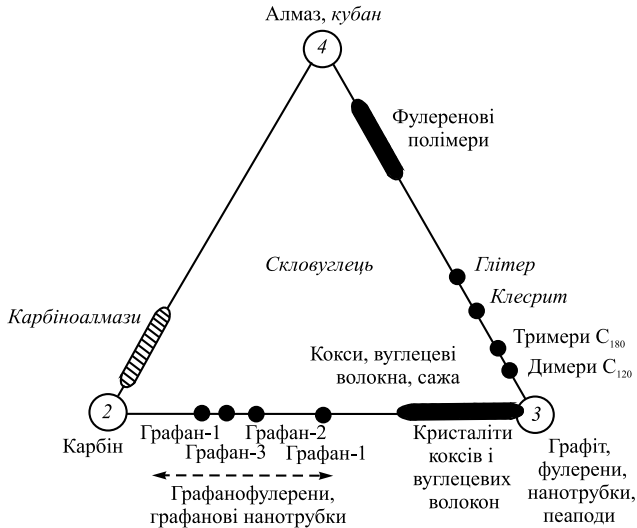


Рис. 9.3. Схема структурної класифікації вуглецевих матеріалів за кількістю сусідніх атомів в першій координаційній сфері або за співвідношенням атомів, що створюють в матеріалі 2, 3 або 4 ковалентні зв'язки (курсив – гіпотетичні структури)

форми орбіталей, то можливо спрощення. Орбіталі можуть мати форму симетричної або асиметричної гантелі, в стані  $sp$  дві орбіталі симетричні і дві асиметричні, в стані  $sp^2$  одна симетрична і три асиметричні, в стані  $sp^3$  всі орбіталі асиметричні. Тому проміжні стани атомів можна поділити на два класи – стани з однією симетричною орбіталлю і стани, в яких симетричні орбіталі відсутні. Тоді до першого класу відносяться стани, проміжні між  $sp$  і  $sp^2$ , до другого – між  $sp^2$  і  $sp^3$ . В результаті діаграма класифікації атомних станів в спрощеному варіанті має бути лінійною (рис. 9.1).

Запропонована схема дозволяє класифікувати всі структурні різновиди вуглецевих матеріалів – карбін, графіт, алмаз, фулерени, нанотрубки, вуглецеві волокна, кокс, сажі, нові структурні модифікації (піподи, фулеренові конденсати і полімери, графани, нанотрубкові полімери, гліттер і хонеконб структури, клатрати, кубан тощо). Крім того, з її допомогою можна передбачати нові вуглецеві наноструктури і фази.

### 9.3. Кристалічні алотропи

**Алмаз та інші вуглецеві  $sp^3$ -алотропи.** З атомів в стані  $sp^3$ -гібридизації складається алмаз (і низка його політипних різновидів), а також суперкубан і ректангулан.

**Алмаз.** Всі атоми в кристалах алмазу утворюють чотири еквівалентних ковалентних  $\sigma$ -зв'язки з сусідніми атомами і знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації. Кут між будь-якою парою C–C-зв'язків складає  $109,47^\circ$ . Формально структуру алмазу можна

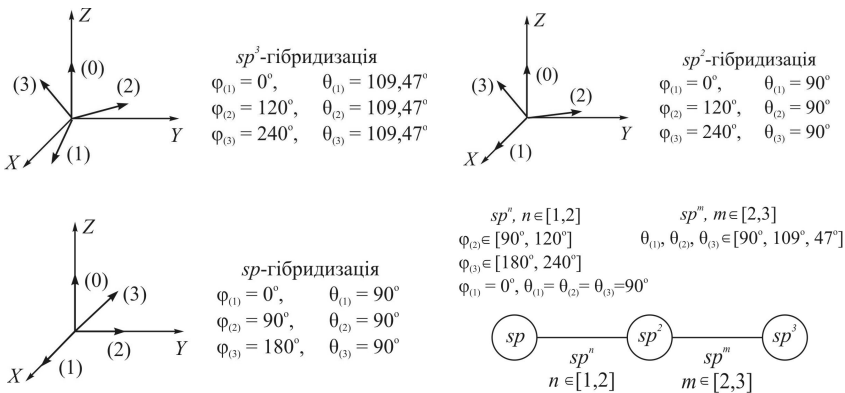


Рис. 9.4. Схема класифікації гібридизованих станів вуглецевих атомів у різних сполуках

розглядати як сукупність двох суміщених ідентичних ГЦК-ґраток, зміщених одна відносно одної вздовж діагоналі куба на відстань  $1/4$  довжини діагоналі. В результаті утворюється ГЦК-ґратка з базисом, що містить два вуглецеві атоми з координатами  $(0,0,0)$  та  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ; стала ґратки алмазу  $a = 3,56 \text{ \AA}$ . На кожну елементарну кубічну комірку припадає по вісім атомів. Кожен атом в кристалах алмазу має чотирьох найближчих сусідів і 12 сусідів у другій координаційній сфері.

**Лонсдейліт.** Крім алмазу, серед  $sp^3$ -алотропів вуглецю існує низка гексагональних політипів, з яких найбільш відомий лонсдейліт. Його комірка гексагональна, з параметрами ґратки  $a = 0,251 \text{ нм}$  і  $c = 0,417 \text{ нм}$  (рис. 9.5).

**Суперкубан.** Передбачається, що ця фаза може бути отримана при полімеризації кубанових  $C_8H_8$  молекул (рис. 9.6). У суперкубані вуглецеві атоми знаходяться в стані, близькому до  $sp^3$ -гібридації, утворюючи по чотири ковалентних зв'язки з сусідніми атомами, проте кути між цими зв'язками не однакові і для трьох зв'язків складають  $90^\circ$  (рис. 9.6). Згідно з теоретичними розрахункам, структура суперкубана може бути сильно деформованою порівняно з "ідеальною". Зокрема, відхилення кутів між C-C- зв'язками може досягати  $15^\circ$ . Елементарна комірка суперкубана кубічна зі сталою ґратки  $a = 0,489 \text{ нм}$ , містить 16 атомів. Теоретична густина суперкубана  $\rho \sim 2,7 - 2,9 \text{ г/см}^3$ , що більше від густини графіту ( $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ ) і приблизно в 1.25 рази менше від густини алмазу ( $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ ).

**Ректангулан.** Особливість структури цієї вуглецевої фази полягає в тому, що кожен атом має чотири сусідні атоми і утворює з ними ковалентні зв'язки, причому, на відміну від суперкубана, лише між двома з них кут складає  $90^\circ$  (рис. 9.6). Просторова група симетрії ректангулана  $14/mmm$ , параметри елементарної комірки за результатами розрахунків методами молекулярною динаміки  $a = 0,428 \text{ нм}$  і  $c = 0,254 \text{ нм}$ , за даними *ab initio* розрахунків  $a = 0,434 \text{ нм}$  і  $c = 0,249 \text{ нм}$ . Густина ректангулана близька до густини кубічного алмазу. Крім ректангулана теоретично пе-

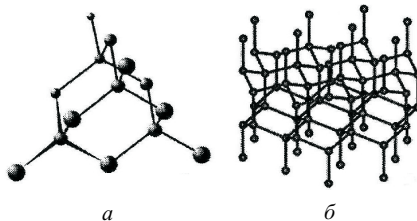


Рис. 9.5. Фрагменти кристалічних структур алмазу (1) і лонсдейліта (2)

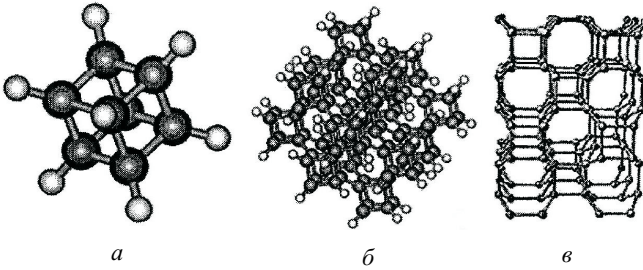


Рис. 9.6. Молекула кубана  $C_8H_8$  (а), кластер  $C_{120}H_{56}$  із структурою вуглецевого каркаса суперкубана (б) і фрагмент ґратки ректангулана (в)

редбачена можливість існування низки політипів зі структурами, проміжними між структурою ректангулана і лонсдейліту.

**Графіт.** З атомів в стані  $sp^3$ -гібридизації складається низка вуглецевих фаз, що мають як шаруваті структури (графіт, 2D-вуглецеві сітки), так і тривимірну (жорсткозв'язану) структуру: металевий вуглець, 3D-графіт.

**Шаруваті  $sp^2$ - фази. Графіт.** Кристали графіту складаються з графенових шарів, упорядкованих в стоси. У графенових шарах  $sp^2$ -атоми вуглецю розташовуються у вершинах правильних шестикутників (гексагонів  $C_6$ ). Кожен атом вуглецю в графіті з'єднується міцними ковалентними зв'язками з трьома сусідніми атомами, утворюючи три  $\sigma$ -зв'язки. Валентні делокалізовані  $\pi$ -електрони кожного атома вуглецю, перекриваючись, утворюють додатковий  $\pi$ -зв'язок. Делокалізація  $\pi$ -електронів у графенових шарах додає електричним і оптичним властивостям графіту металевого характеру. Відстань між вуглецевими атомами в графенових шарах дорівнює стороні шестикутника  $a = 0,1422$  нм. Елементарна комірка графенового шару містить два атоми, кут між векторами елементарних трансляцій  $120^\circ$ .

Існують дві основні тривимірні структурні різновиди графіту – гексагональний і ромбоєдричний, які відрізняються порядком чергування графенових шарів у кристалах. Сусідні шари в кристалах графіту зсунуті один відносно одного на величину міжатомної відстані в шарі так, що половина атомів одного шару знаходиться над центрами гексагонів іншого шару, а друга половина атомів в сусідніх шарах знаходиться один напроти одного, тобто порядок чергування шарів АВАВАВ... Елементарна комірка гексагонального графіту містить чотири атоми і має період трансляції у напрямку кристалографічної осі, рівний двом міжплощинним відстаням.

У кристалі ромбоєдричного графіту послідовність графенових шарів АВСАВСАВС... Можливе існування й інших політипів

графіту, які розрізняються порядком чергування шарів. У природному графіті гексагональна і ромбоєдрична модифікації знаходяться в пропорції 85 – 90 % на 10 – 15 %, причому при високотемпературній обробці ромбоєдрична структура переходить в гексагональну. При графітоутворенні з неупорядкованого вуглецю формуванню кристалів графіту передують утворення низки проміжних форм, термодинамічно менш стійких, які називають *турбостратними*. Можливі фазові переходи турбостратного вуглецю в графіт (при нагріванні) і навпаки (при помелі і опроміненні нейтронами).

**Шаруваті  $sp^2$ -фази. 2D-графенові сітки.** Теоретичний аналіз можливої структури шарів, що складаються лише з вуглецевих  $sp^2$ -атомів, показав можливість існування низки структурних різновидів графенових сіток. На рис. 9.7 наведені приклади таких двомірних сіток. З двомірних графенових сіток можливе формування кристалів з тривимірно-впорядкованою шаровою структурою.

**3D- вуглецеві сітки.** Перша тривимірна жорсткозв'язана вуглецева структура була запропонована ще в 1946 р. Запропоновані тривимірні сітки вуглецевих  $sp^2$ -атомів, що складаються з регулярно зшитих гофрованих шарів ортогональних полієнових ланцюжків. Передбачається, що така структура має володіти металевими властивостями. Недавні дослідження структури тривимірних вуглецевих фаз, що складаються лише з  $sp^2$ -атомів вуглецю, показали можливість стійкого існування цілого класу таких структур, названих *3D-графітами*. Геометрично оптимізовані 3D-графітові кластери наведені на рис. 9.8.

**Карбін та карбіноїди.** Карбін – третя алотропна модифікація вуглецю, в якій атоми знаходяться в стані  $sp$ -гібридизації. На можливість існування такої структури вказував ще Д. І. Менделєєв.

Перша спроба синтезувати одновимірний полімер вуглецю була зроблена А. Байером у 1885 р. Проте отримані ним сполуки виявилися нестійкими. Тому Байер постулював неможливість здобуття ланцюжковоподібного полімеру вуглецю. Ці результати на тривалий час знизили інтерес вчених до вирішення задачі синтезу карбіна та карбіноподібних матеріалів. Дослідження поновилися

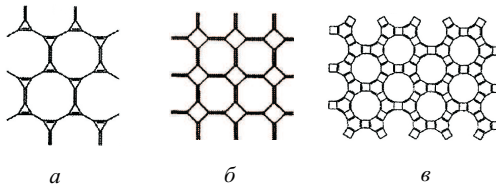


Рис. 9.7. 2D-вуглецеві сітки з  $sp^2$ -гібридизованих атомів



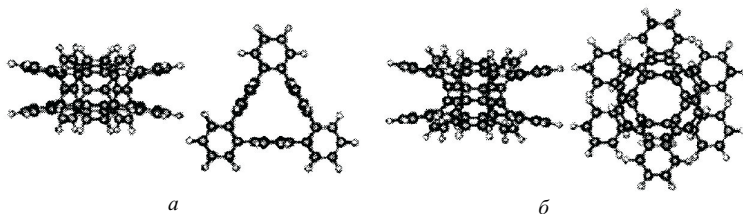


Рис. 9.8. Структура кластерів  $\alpha_{1,1}$  (а) та  $\alpha_{1,2}$  (б) фаз 3D-графіту

після відкриття складних органічних молекул в грибах і деяких рослинах, фрагментами яких були протяжні ланцюги вуглецевих *sp*-атомів.

Нові спроби синтезу увінчалися деяким прогресом. Б. Бохман в 1953 р. та З. Джонс в 1960 р. зі співавторами отримали *sp*-ланцюги, що складаються з 10 атомів, а потім Вальтон із співавторами (1973 р.) синтезував ланцюги з 16 атомів.

Успішний синтез третьої алотропної форми вуглецю був виконаний Ю. П. Кудрявцевим, А. М. Сладковим, В. І. Касаточкіним і В. В. Коршаком в 1960 р. Нова форма отримала назву *карбін*<sup>1</sup>.

Можливий шлях синтезу був виявлений при дослідженні окислювальної реакції полімеризації ацителену. Дослідження цієї можливості в результаті завершилися відкриттям третьої (лінійної) алотропної форми вуглецю.

Пошук шляхів синтезу карбіна іншими способами триває. Найбільш перспективним вважають удосконалення методик одержання карбіна в результаті конденсації вуглецевої пари, що виділяється при випаровуванні графіту лазером, а також при розпиленні вуглецю при бомбардуванні поверхні графіту високоенергетичними іонами.

Структура карбіна являє собою вуглецеві ланцюжки, розташовані паралельно один одному і зв'язані між собою ван-дер-ваальсівськими зв'язками. Вважають, що карбін існує в двох ізомерних формах: поліінової (чергування одинарних та потрійних зв'язків):  $\dots -C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C \dots$  ( $\alpha$ -карбін) та полікумуленової (всі зв'язки подвійні)  $\dots = C = C = C = C = C = C = C \dots$  ( $\beta$ -карбін).

Проте делокалізація двох  $\pi$ -електронів при утворенні зв'язків ускладнює диференціацію цих форм. Стираються відмінності у фізичних характеристиках одинарних і потрійних зв'язків. В

<sup>1</sup>За загальним визнанням, ця назва невдала через існування аналогічного терміну, прийнятого ІУРАС, для позначення органічного центрованого вуглецем трирадикалу. Проте термін "carbune" продовжує широко використовуватися дослідниками, що працюють в області хімії і фізики вуглецю.

результаті міжатомні відстані в ланцюжках в середньому складають 0,139 нм (особливо це характерно для середини довгого поліенового ланцюга). Міжланцюжкові відстані 0,295 нм. Параметри кристалічної ґратки ромбоєдричних  $\alpha$ - і  $\beta$ - карбінів складають  $a = 0,508$  нм,  $c = 0,780$  нм і  $a = 0,476$  нм,  $c = 0,258$  нм, відповідно.

Можливе існування політипів карбіна, що відрізняються відносним розташуванням паралельних вуглецевих ланцюжків, і теоретично їх можлива кількість необмежена. Приклади можливої орієнтації вуглецевих ланцюжків – в перерізі, перпендикулярно до їх осі, наведені на рис. 9.9.

Одержання макроскопічної кількості цього матеріалу за реакцією полімеризації досить ускладнене, оскільки окрім утворення ланцюжків карбіна між ними виникають ковалентні зв'язки і присутні групи атомів не ланцюжкової структури. Тому синтезовані матеріали є карбіноїдами та їх не можна вважати карбіном у чистому вигляді. Існує феноменологічна модель будови карбіноїдів, за якою в їх структурі є вуглецеві ланцюжки з різною кількістю вуглецевих атомів. Жорсткі бічні зв'язки між паралельними ланцюжками лише підсилюють досить слабкі ван-дер-ваальсівські зв'язки.

Найбільш близькі до структури ідеального карбіна матеріали одержують при конденсації у вакуумі або інертному газі вуглецевої пари. За цих умов формуються довгі вуглецеві ланцюги, що закінчуються стабілізуючими органічними групами або атомами і зібрані ван-дер-ваальсівськими зв'язками в паралельні жгути.

Кристали ідеального карбіна повинні складатися з полікумуленових ланцюжків, згрупованих в гексагональні жгути. Сусідні полікумуленові ланцюжки в жгутах зсунуті один відносно одного на  $1/3$  міжатомних відстаней у ланцюжках. Примітивна елементарна комірка кристалів ідеального карбіна має бути тригональною, мати об'єм  $1,46$  нм<sup>3</sup> і містити один вуглецевий атом. Параметри елементарної комірки  $a = b = c = 0,358$  нм,  $\alpha = \beta = \gamma = 118,5^\circ$ , просторова група симетрії  $R\bar{3}m$ . Проте порівняння

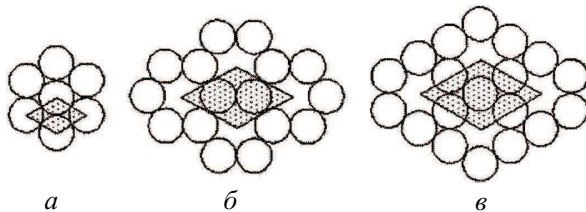


Рис. 9.9. Можливі способи двовимірного пакування вуглецевих ланцюжків у карбіні, ван-дер-ваальсівський діаметр вуглецевого ланцюжка 0,3 нм: а –  $a = 0,297$  нм; б –  $a = 0,508$  нм ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ); в –  $a = 0,594$  нм ( $2 \times 2$ )

енергій зв'язків полікумуленових гексагональних жгутів для випадкового і періодичного відносних зсувів ланцюгів в жгуті показало, що різниця між ними складає лише 0,1% від абсолютного значення питомої енергії зв'язків. Стійкість структур і можливості їх взаємної трансформації були оцінені визначенням висоти потенціального бар'єру, долаючи який можна трансформувати структуру жгутів карбіна з хаотичної у періодичну і навпаки. В результаті встановлено, що значення енергії теплового коливання жгутів, що складаються з ланцюжків довжиною 100 атомів, за  $T = 300$  К на три порядки перевищує величину, що характеризує потенціальний бар'єр. Тому карбінові жгути, що складаються з ланцюжків нанометрового розміру, не матимуть тривимірної впорядкованості – ланцюжки в жгутах можуть здійснювати хаотичні теплові коливання на відстані, що перевищують відстані між вузлами кристалічної ґратки.

Стабілізувати таку структуру можна додаванням атомів домішок і утворенням між ланцюжками міцних ковалентних зв'язків. Розрахунки показали, що тривимірно-впорядкована ідеальна структура карбінових жгутів, що складаються з ланцюжків завдовжки порядку 100 атомів, буде стійкою за  $T < 10$  К. Для стійкої впорядкованої структури жгутів за  $T = 300$  К необхідно, щоб ланцюжки, які складають жгути, мали довжину більше 0,5 нм ( $> 3000$  атомів). З урахуванням того, що в синтезованих матеріалах максимальна довжина прямих, без вигинів і міжланцюжкових зв'язок, карбінових ланцюжків складає менше 100 атомів, невідно, що тривимірно-впорядковані кристали ідеального карбіна експериментально не виявлені.

Отже, для синтезу монокристалів ідеального карбіна, стійких за  $T = 300$  К, необхідно оптимізувати умови синтезу карбінових ланцюжків мікрметрового розміру. Можливість же існування карбіна за температур 2800 – 3500 К є малоімовірною.

Особливості структури карбінових матеріалів визначають їх хімічні, теплофізичні, електричні, оптичні і спектроскопічні вла-

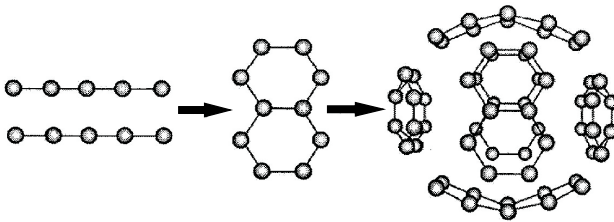


Рис. 9.10. Можливий механізм формування фулеренів з фрагментів карбінових ланцюгів

стивості. Новий напрям в дослідженні карбіна пов'язаний з потенціальними технологічними застосуваннями інтеркальованих сполук карбіна, які можна розглядати як квазікристалічну структуру з дальнім порядком в напрямку ( $hk0$ ), і ближнім порядком у напрямку (001) – паралельному ланцюгам. Ймовірно, що вуглецеві ланцюги можуть бути зігнуті і містити петлі, тому карбіни можуть формувати листові структури. В цьому випадку кількість можливих структурних модифікацій карбіна зростає на порядок. Гіпотетична можливість ланцюжків вуглецевих атомів перетворюватися в кільцеві структури може служити основою механізму формування фулеренів (рис. 9.10).

## 9.4. Наноалотропи вуглецю

Синтез (1985 р.) вуглецевих фулеренів (каркасних кластерів вуглецю  $C_n$ ) і нанотрубок (1991 р.) – одно- або багатошарових циліндрів, стінки яких утворені гексагонами  $C_5$  – відкрив сучасний етап у розвитку уявленнь про алотропію вуглецю та ініціював багаточисельні експериментальні та теоретичні роботи з пошуку і одержання нових нанорозмірних форм (наноалотропів) вуглецю. Основні відомості про найбільш відомі наноалотропи вуглецю та їх характеристичні розміри узагальнені в табл. 9.1.

**Фулерени** – молекулярні форми  $sp^2$ - вуглецю, що складають один з найцікавіших і досліджених класів наноалотропів вуглецю. Ці порожнисті квазінульмірні 0D- системи являють собою опуклі замкнуті багатогранники, що складаються трьохкоординованими  $sp^2$ -атомами вуглецю. Для існування таких замкнутих багатогранників, побудованих з  $n$  вершин, і які мають лише п'яти- і шестикутні грані, згідно теореми Ейлера, необхідна наявність 12 п'ятикутних граней і  $(n/2 - 10)$  шестикутних граней, тобто структурними блоками “класичних” вуглецевих фулеренів виступають п'яти- і шестичленні кільця – пентагони  $C_5$  і гексагони  $C_6$ .

Найбільш відомий стабільний фулерен  $C_{60}$  має форму усіченого ікосаедра симетрії  $I_h$ , де вуглецеві атоми утворюють багатогранник, що складається з 20 гексагонів  $C_6$  і 12 пентагонів  $C_5$ . Оскільки кожен С-атом фулерена  $C_{60}$  належить одночасно двом гексагонам  $C_6$  і одному пентагону  $C_5$ , то всі атоми вуглецю в  $C_{60}$  еквівалентні. При цьому подвійні зв'язки  $C=C$ , загальні для двох гексагонів, мають довжини 0,139 нм, тоді як довжини одинарних зв'язків  $C-C$ , загальних для гексагону і пентагону, дорівнюють 0,1 нм.

Усе різноманіття фулеренів  $C_n$  прийнято ділити на дві родини (по відношенню до фулерена  $C_{60}$ ) – вищих ( $C_{n>60}$ ) і нижчих ( $C_{n<60}$ ) фулеренів. Вищі фулерени, які містять велику кількість атомів вуглецю, можуть мати сферичну або еліпсоїдну морфоло-

Таблиця 9.1. Характеристичні розміри деяких наноалотропів С

Тип наноалотропів	Характеристичний розмір
Фулерени	Мінімальний фулерен – $C_{20}$ . Найбільш стабільний фулерен – $C_{60}$
Оніони ( $\sim C_{60}$ )	Зовнішній діаметр 10...100 нм; внутрішній діаметр 0,7...1,0 нм
Одностінні нанотрубки	Діаметри: типові 1...10 нм, інтервал: 0,4...100 нм. Довжина: типова 50...100 нм, інтервал 1 нм ... декілька мкм
Багатостінні нанотрубки	Довжина 10...100 нм, зовнішній діаметр 2,5...30 нм
Зв'язки аотрубок	Зазвичай 10...100 (до тисячі) нанотрубок у зв'язці. Довжина – до декількох десятків мкм
Графенова сітка	10...15 нм
Наноалмази	Від 1,8 до 4...5 нм

гію (рис. 9.11, *a* і *б*), а також отримувати полігональну “огранку” (рис. 9.11, *в* і *г*). Для вищих фулеренів є численні ізомерні форми.

Фулерени можуть мати як одну, так і декілька вуглецевих оболонок, “вкладених” одна в одну. Приклад багатооболонкового фулерена (*оніона*) наведено на рис. 9.12.

Фулерени можуть як взаємодіяти з різними атомами, молекулами і комплексами “зовні” своєї оболонки (утворюючи *екзофулерени*), так і включати атоми і молекули всередину свого вуглецевого каркаса. Такі системи отримали назву *ендофулеренів* (рис. 9.13).

Як “чисті” фулерени, так і різні ендо- або екзопохідні фулеренів можуть формувати кристалічні ґратки – *фулерити* з унікальними фізико-хімічними властивостями. Кристал фулерита

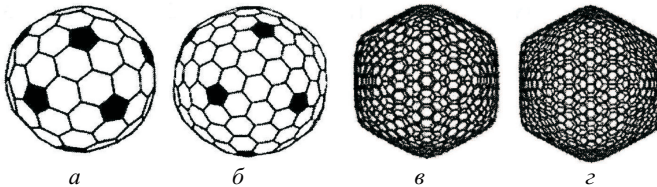


Рис. 9.11. Атомні моделі вищих фулеренів ікосаедричної симетрії: *a* –  $C_{140}$ ; *б* –  $C_{260}$ ; *в* –  $C_{960}$ ; *г* –  $C_{1500}$

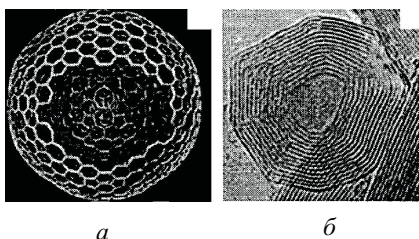


Рис. 9.12. Атомна модель і мікрофотографія багатооболонкового фулерена (оніона)

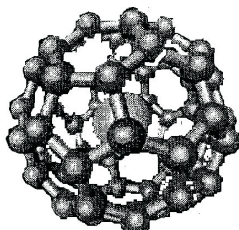


Рис. 9.13. Атомна модель ендофулерена: атом-“гість” всередині оболонки фулерена C<sub>60</sub>

C<sub>60</sub> має кубічну структуру ГЦК-ґратки зі сталою ґратки  $a = 1,42$  нм та густиною  $\rho = 1,65 \pm 0,03$  г/см<sup>3</sup>. Речовина стійка на повітрі, не плавиться й не розкладається до 633 К, після чого сублимує. Молекули C<sub>60</sub> у кристалі зв'язані між собою в основному ван-дер-ваальсівською взаємодією.

За кімнатної температури центри молекул утворюють регулярну гранецентровану кубічну (ГЦК) кристалічну ґратку, але самі молекули при цьому вільно обертаються навколо своїх центрів. Зі зниженням температури до 250 – 260 К відбувається фазовий перехід першого роду: вільне обертання молекул припиняється, вони певним чином орієнтуються одна відносно одної й їх центри дещо зсуваються з положень, які відповідають ідеальному кубічному розташуванню. Відбувається зміна кристалічної структури фулерита. Низькотемпературна фаза ( $T < 260$  К) має примітивну кубічну ґратку.

Елементарна комірка ГЦК-ґратки фулерита містить 8 тетраедричних та 4 октаедричних порожнечі (міжвузловини). У ГЦК-структурі фулерита на міжвузловини припадає 26 % об'єма елементарної комірки, так що атоми металів, перш за все лужних та лужноземельних з малим атомним радіусом, можуть легко розташуватися в міжвузловинах між сферичними молекулами речо-

вини. У процесі взаємодії металів із фулеритами атоми металів займають октаедричні та тетраедричні порожнечі. Октаедричні порожнечі більші за об'ємом, ніж тетраедричні і тому атоми металу перш за все займають їх.

Якщо заповнені лише октаедричні порожнечі, то утворюється новий полімерний матеріал складу  $M_1C_{60}$  ( $M$  – атом металу). Якщо ж заповнюються всі порожнечі, включаючи тетраедричні, то склад має відповідати формулі  $M_3C_{60}$ . Подальше збільшення атомів металу призводить до перебудови кристалічної структури і стійкою сполукою при цьому є  $M_6C_{60}$ . Фулерити з впровадженими атомами металів (сполуки  $M_1C_{60}$ ,  $M_3C_{60}$ ,  $M_6C_{60}$ ) називають *фулеридами*. Наприклад, фулериди фіксуються як стійкі комплекси  $MC_{60}$  ( $M = Na, K, Cs, Sr, Ba, La, Li$  тощо). Атом металу при цьому може знаходитися як всередині фулерена, так і поза ним, а також може бути вбудованим у структуру вуглецевого каркасу.

Внаслідок легування фулерити  $C_{60}$  мають напівпровідникові (як  $n$ -, так і  $p$ - типу) або металеві властивості. Чистий фулерен при кімнатній температурі є діелектриком з забороненою зоною більш ніж 2 еВ або власним напівпровідником з низькою провідністю.

Фулерити лужних металів, що мають склад  $M_3C_{60}$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) володіють не лише металевими, але і надпровідними властивостями, унікальними для тривимірних органічних сполук. Максимальна температура надпровідного переходу  $T_c$  для фулеридів лужних металів трохи вище 30 К, але для складної сполуки Rb-Tl- $C_{60}$  вона перевищує 40 К, і є підстави вважати, що неідентифікований поки що за складом фулерид міді має значення  $T_c = 120$  К. Отже, металофулерени є високотемпературними надпровідниками. На відміну від складних оксидів міді це ізотропні надпровідники, тобто параметри надпровідного стану виявляються однаковими за всіма кристалографічними напрямками, що є наслідком високої симетрії кубічної кристалічної ґратки фулерена.

Іншою цікавою властивістю легованих фулеренів є їх феромагнетизм. Вперше це явище було виявлено при легуванні фулерена  $C_{60}$  тетрадиметиламіноетиленом. Такий матеріал виявився м'яким феромагнетиком з температурою Кюрі 16 К.

Феромагнетизм виявлений і в іншому фулериті, який отримують при легуванні фулерена  $C_{60}$  сумішшю бору і йоду в рівних пропорціях.

На сьогодні відомо багато способів синтезу фулеренів. Перші фулерени виділили з конденсованих парів графіту, отриманих лазерним опроміненням графітових зразків. Фулерени синтезують також в процесі спалювання графітових електродів в електричній дузі в інертній атмосфері, при спалюванні вуглеводнів запропоновано низку хімічних методів їх одержання. Крім синтетичних

фулеренів є свідчення про виявлення фулеренів в метеоритних речовинах, а також у низки геологічних порід (мінеральні фулерени).

Однією з найцікавіших груп  $sp^2$ -наноалотропів вуглецю є **нанотрубки** (НТ) – порожнисті протяжні (квазіодномірні) наноструктури циліндричної морфології, стінки яких утворені гексагонами  $C_6$ .

Після відкриття вуглецевих трубок і успіхів у розвитку методів їх синтезу запропоновано (і частково реалізовано) широкий спектр їх технічних і технологічних застосувань. Зокрема, нанотрубки виявилися надзвичайно привабливими матеріалами для надмініатюрних елементів наноелектроніки, атомно-силової мікроскопії, польових та електронних емітерів. Широко обговорюються перспективи НТ як акумуляторів газів (зокрема водню), газових датчиків, нановібраторів, елементів наномашинерії тощо. Перспективним є також використання вуглецевих трубок у тонкому хімічному синтезі, біології та медицині. Згадані технічні застосування неорганічних трубок засновані на їх унікальних структурних, електронних, електромагнітних, механічних і термодинамічних властивостях.

При комп'ютерному дизайні атомної структури і морфології нанотрубок використовують процедуру “згортання” атомних шарів графена. З цих шарів “вирізають” атомні стрічки, які потім згортають в безшовні циліндри за схемою, яка наведена на рис. 9.14. Геометричні параметри трубок залежно від типу атомної конфігурації поділяють на три групи: нехіральні *armchair* ( $n, n$ ), *zigzag* ( $n, 0$ ) і хіральні ( $n, m$ ) трубки – рис. 9.15. Їх структуру описують за допомогою базисних векторів вихідного планарного шару, вводячи так звані *хіральні вектори*  $c_h = na_1 + ma_2$ .

Крім одношарових НТ, побудованих за описаною процедурою, синтезовано родину *багатошарових* НТ (рис. 9.16), що є системою коаксіальних одношарових нанотрубок. По вигляду поперечного перерізу розрізняють багатошарові НТ типу російської мартрьошки, звитка і пап'є-маше. Трубки можуть бути відкритими з кінців або замкнутими. Як кінцеві структури нанотрубок можуть виступати половинки фулеренів, вуглецеві конуси або “шапочки” іншої морфології. Нанотрубки можуть бути як ізольованими, так і у вигляді *в'язок* (або *жгутів*), що об'єднують сотні окремих трубок, які взаємодіють за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

Нанотрубки можуть виступати як “будівельні” блоки для різних нанотубулярних кристалів або “граток із трубок”, а також входити до складу різних вуглець-вуглецевих композитів. Відзначимо також, що нанотрубки можуть формувати цікаві “змішані” наноструктури з іншими наноалотропами вуглецю – фулеренами (рис. 9.17). Ці структури – нанотрубки (1D), в порожнину яких інкапсульований впорядкований одновимірний ансамбль фу-



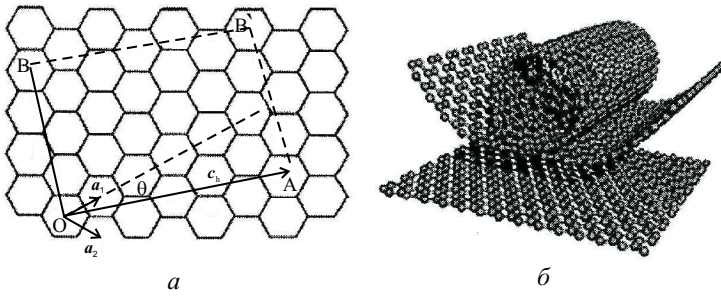


Рис. 9.14. Фрагмент графенової сітки (базисні  $a_1$ ,  $a_2$  та хіральний  $c_h$  вектори, згортання здійснюється сполученням точок  $O - A$  і  $B - B'$ ) – 1. Схематичне зображення процедури “згортання” сітки у безшовний циліндр (вуглецеву нанотрубку) – б

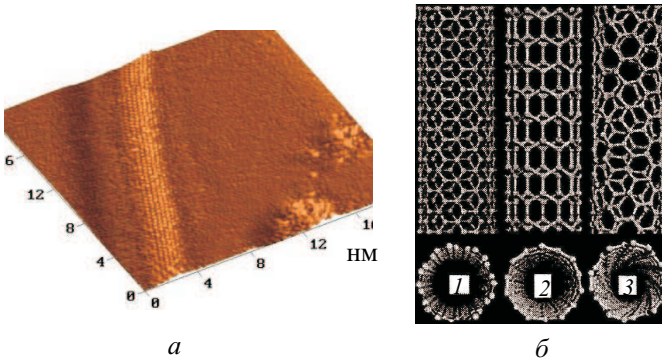


Рис. 9.15. СТМ зображення атомної структури вуглецевої нанотрубки (а). Атомні моделі основних конфігурацій трубок (б): 1 – armchair; 2 – zigzag; 3 – хіральна НТ

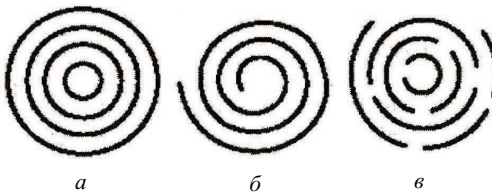


Рис. 9.16. Атомна модель багат шарової нанотрубки і характерні перерізи багат шарових нанотрубок: російська матр'юшка (а), звиток (б), пап'є-маше (в)

леренів (0D) - в літературі часто називають *піподами* (*pearods* – “горошини в стручках”).

Останнім часом спостерігається справжній бум досліджень, направлених на з'ясування фізико-хімічних характеристик нанотрубок. Можна вказати два основних фактори, що стимулюють розвиток таких досліджень. З одного боку, це фундаментальний аспект, обумовлений мініатюрними розмірами та унікальними фізико-хімічними характеристиками нанотрубок. З іншого боку – можливості значного прикладного потенціалу нанотрубок. Розширення подібних досліджень пов'язане ще і з тим, що багато властивостей нанотрубок залежать від їх геометрії. На сьогодні найбільш вражаючими й дослідженими властивостями нанотрубок є їх провідні, емісійні та механічні властивості.

Для вуглецевих нанотрубок встановлений однозначний зв'язок між структурою та провідними властивостями. Це є наслідком залежності електронної структури нанотрубки від її хіральності, що являє структуру заповнених електронних станів. В залежності від діаметру та хіральності нанотрубки можуть бути металевими або напівпровідниковими. При цьому, такі важливі характеристики електронних властивостей напівпровідникової нанотрубки, як ширина забороненої зони, електроопір, концентрація та рухливість носіїв заряду, визначаються її геометричними параметрами – діаметром та *хіральністю*, тобто кутом орієнтації графітової поверхні відносно осі трубки. В металевому стані провідність нанотрубки дуже висока. За оцінками вони можуть пропускати струм густиною  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, в той час, як мідний провід виходить із ладу вже за значень густини струму  $10^6$  А/см<sup>2</sup>. Однією з причин високої провідності вуглецевих нанотрубок є дуже мала кількість дефектів, які викликають розсіювання електронів, що й забезпечує їх низький електроопір. Цьому сприяє також висока

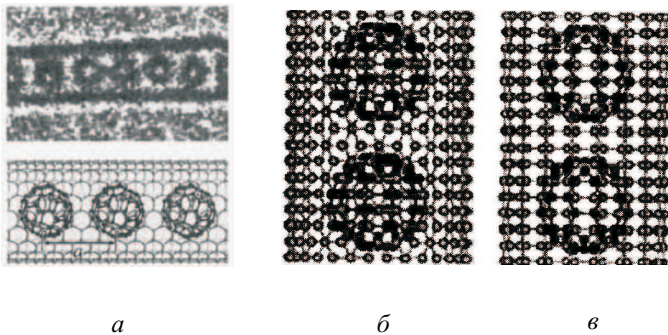


Рис. 9.17. Мікрофотографія піподу  $C_{60}C$ -НТ і його атомна модель (а). Моделі атомної будови піподів  $C_{60}@ (10.10)C$ -НТ (б) і  $C_{60}@ (9.9)C$ -НТ (в)

теплопровідність нанотрубок. На електропровідність нанотрубок можуть спричиняти дію механічні впливи. В результаті деформації змінюється ширина забороненої зони, концентрація носіїв, фононний спектр тощо. Це, в свою чергу, відбивається на провідності нанотрубки. Так, вигин нанотрубки на кут  $105^\circ$  призводить до зменшення її провідності в 100 разів. Ця властивість нанотрубки може бути покладена в основу нанопристрою – перетворювача механічного сигналу в електричний та навпаки. За оцінками опір вуглецевих нанотрубок приблизно на 2...3 порядки менше, ніж у міді.

Електричне поле поблизу нанотрубки в сотні разів перевищує середнє за об'ємом значення, що створюється зовнішнім джерелом. в результаті автоемісія для нанотрубок проявляється за більш низьких значень напруги порівняно із катодами на основі макроскопічного металевого вістря. Це, в свою чергу, призводить до аномально високого значення струму емісії при порівняно низькій нарузі, прикладеній до нанотрубки.

Одна з найбільш цікавих властивостей вуглецевих нанотрубок пов'язана з їх аномально високими механічними характеристиками. Так, багаточисельні розрахункові та експериментальні дослідження показують, що величина модуля Юнга одношарової вуглецевої нанотрубки складає порядку 1 ТПа, що є рекордно високим значенням. Для порівняння відмітимо, що модуль Юнга високоміцних сталей в 5...10 разів менше.

Разом з модулем Юнга на розтягання, важливою характеристикою нанотрубок є гранична міцність на розрив. Жгути з одношарових нанотрубок показали значення міцності на розрив  $45 \pm 7$  ГПа, що приблизно в 20 разів перевищує відповідні значення для високоміцних сталей. При випробуваннях на розтягання в області високих температур (2000 К) нанотрубки показали аномально високу пластичність (до 280 %). У декілька разів нижче значення модуля Юнга та міцності на розрив мають багатшарові нанотрубки, що, ймовірно, пов'язано з їх більшою дефектністю.

Слід зазначити, що деформація вуглецевих нанотрубок спричинює зміну їх електронної структури, що сприяє появі нових властивостей і нових фізичних ефектів. Так, наприклад, під впливом механічних напружень проявляються електромеханічні властивості, тобто здатність до перетворення механічної енергії в електромагнітний сигнал і навпаки. Високі механічні властивості нанотрубок разом з відносно низькою питомою вагою змушують відноситися до даного об'єкту як до основи майбутніх матеріалів з унікальними механічними властивостями.

Ще одна важлива властивість вуглецевих нанотрубок зумовлена унікальними сорбційними здатностями. Оскільки нанотрубка є поверхневою структурою, то вся її маса заключена в поверхні її шарів. Значення питомої поверхні нанотрубок досягає

рекордної величини  $2600 \text{ см}^2/\text{г}$ . Завдяки цьому, а також у силу нявності всередині нанотрубки природної порожнечі, нанотрубка здатна поглинати газоподібні та рідкі речовини. Оскільки діаметр внутрішнього каналу нанотрубки лише в 2 – 3 рази перевищує характерні розміри молекули, капілярні властивості нанотрубки проявляються на нанометровому масштабі.

**Графен.** Останнім часом як самостійний  $sp^2$ -наноалотроп привертає значну увагу графен, який є моношаром графіту і складається з  $sp$ -атомів вуглецю, які утворюють гексагональну двовимірну кристалічну ґратку.

Графенові пластинки можуть бути отримані при механічному впливі на графіт, коли проводять послідовне “відщеплення” усе більш тонких шарів графіту, поки не буде отримано графітовий моношар (графен). Графен одержують термічним розкладанням SiC; відомо також низку хімічних способів розділення графіту на моношари – наприклад під дією сірчаної або соляної кислот. Недавно запропоновано надзвичайно простий спосіб одержання графена в слабколужному середовищі: звичайній дистильованій воді з добавкою розчину аміаку. Підвищення рН розчину призводить до збільшення електростатичного заряду на поверхні вуглецевих “лусочок”, які починають відштовхуватися.

Інтерес до графену останніми роками значно зріс у зв’язку з можливостями його застосування у вуглецевій спінтроніці, як матеріалу клапанів спінів, фільтрів спінів тощо. За своїми електронними властивостями графен є двовимірним напівпровідником з нульовою забороненою зоною і нульовими ефективними масами носіїв заряду. Електронні підзони, утворені симетричною і антисиметричною комбінацією хвильових функцій на двох вуглецевих підґратках, перетинаються на краю зони Бриллюена, що призво-

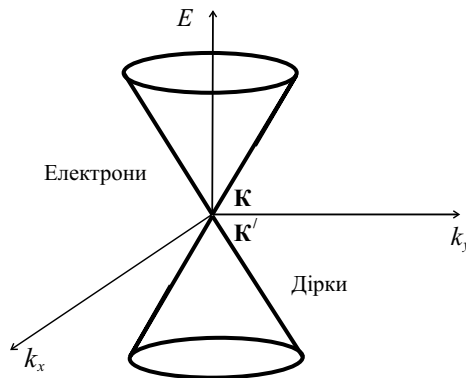


Рис. 9.18. Топологія електронних ( $\pi$ ) та діркових ( $\pi^*$ ) зон графена

дять до конусоподібного енергетичного спектра поблизу “діраківських” точок  $\mathbf{K}$  і  $\mathbf{K}'$ . В околі цих точок квазічастинки в графені, подібно до безмасових релятивістських частинок, мають лінійний закон дисперсії  $\varepsilon = v_F |\mathbf{p}| = v_F p$ , де роль швидкості світла відіграє ферміївська швидкість  $v_F \approx 10^6$  м/с. Внаслідок лінійності спектра можна чекати, що поведінка квазічастинок у графені може суттєво відрізнитися від поведінки квазічастинок, подібних до вільних електронів у звичайних металах і напівпровідниках, які мають параболічний закон дисперсії. Це обумовлено особливостями зон електронних ( $\pi$ ) і діркових ( $\pi^*$ ) станів графена, які в прифермієвській області мають конусоподібну топологію і стикаються у точці Дірака (рис. 9.18). Електронні стани графена виявляються надзвичайно чутливими до різних впливів (наприклад до структурних спотворень: локальному “випненню” графенового листа, наявності структурних вакансій, крайових ефектів, домішкових центрів тощо), що дозволяє маніпулювати властивостями графена. Цю ситуацію ілюструє рис. 9.19, де наведені енергетичні зони графена в комп’ютерному експерименті його розриву – з утворенням крайових структур типу *armchair* та *zigzag*. В результаті спектр графенової стрічки містить квазіплоску прифермієвську  $\pi$  ( $p_z$ ) зону, локалізовану на атомах, яка формується *zigzag*-краєм стрічки. Розщеплення спіну цієї зони призводить до виникнення локальних магнітних моментів на крайових атомах вуглецевої стрічки, які відповідають за її парамагнетизм. Навпаки, для графенової стрічки з краями типу *armchair* така зона не утворюється. Схожа картина виникає у графені при утворенні структурних вакансій. Пара- або ферромагнітний стан графена може бути досягнуто при його електронному або дірковому допуванні.

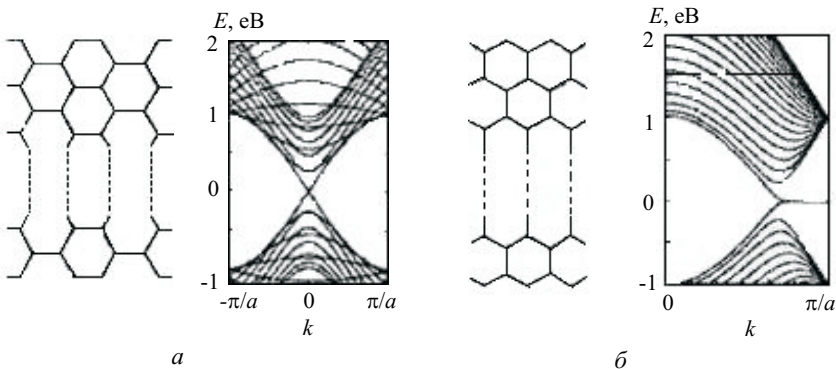


Рис. 9.19. Енергетичні зони графена при його “розриві” за типами *armchair* (а) та *zigzag* (б)

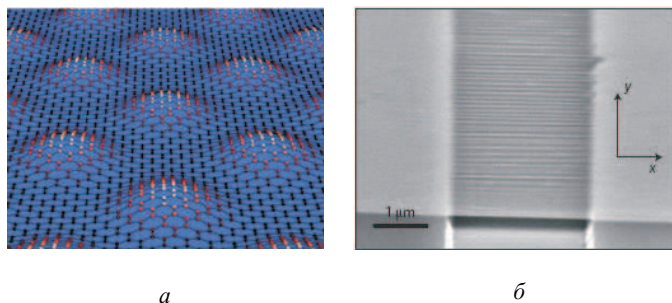


Рис. 9.20. Рязьбизна на графені – а. Хвилі в графеновій мембрані, що покриває канавку в Si/SiO<sub>2</sub> (зображення отримане методом скануючої електронної мікроскопії) – б

Графен в реальності не є абсолютно плоским. На ньому є "рябизна" (рис. 9.20, а). Співробітники Каліфорніського університету показали, що в графеновій мембрані можна створювати періодичні структури із паралельних одна одній "хвиль" (рис. 9.20), б і контрольовано змінювати як орієнтацію цих хвиль, так і їх амплітуду (0,7...30 нм) і довжину хвилі (370...5000 нм).

Хвилі з'являються і зникають при термоциклюванні через різницю коефіцієнтів лінійного розширення графена (в якого він негативний, як у води в деякому невеликому діапазоні температур) та кремнієвої підкладки, в якій зроблена вкрита мембраною канавка. При охолодженні від температури  $T_0 \approx 700$  К підкладка стискається, а графен розширюється, що призводить до виникнення в ньому стискальних напружень, які і призводять до формування періодичної хвилястої структури. Параметри цієї структури визначаються величиною  $T_0$ . Цікаво, що всі отримані результати знаходять кількісне пояснення в рамках звичайної класичної теорії пружності. Теорія (тепер уже квантова) передбачає, що чергування у хвилястій структурі розтягнутих і стиснутих зв'язків С-С повинне призводити до появи в електронному спектрі графена (безщільного напівпровідника) забороненої енергетичної зони, що і треба для виготовлення із графена різних наноелектронних пристроїв – просто шляхом його деформації.

**Інші  $sp^2$ - наноалотропи вуглецю.** Крім фулеренів, нанотрубок і графена відомо й інші  $sp^2$ - наноалотропи, структура яких утворена різними вуглецевими циклами ( $C_n$ ). У складі цих наноалотропів атоми вуглецю мають трикратну координацію і  $sp^2$  електронну конфігурацію. Найбільш досліджені вуглецеві конуси, тори (рис. 9.21), а також родина так званих *шварцонів* – фулеренів від'ємної кривизни, що утворюються за рахунок вбудовування в структуру графенової сітки гептагонів  $C_7$ , які відповідають

за утворення ділянок з від'ємною кривизною. Шварцони можуть асоціюватися у впорядковані структури - кристали, які називають *шварцитами*. Комбінуючи полігони  $C_n$  в різних варіаціях (наприклад  $C_5 + C_6 + C_7$ ), можна побудувати надзвичайно велику кількість різноманітних  $sp^2$ - наноструктур.

**Наноалмази.** До наноалмазів відносять досить різноманітні за атомною структурою і фізико-хімічними властивостями вуглецеві наноматеріали, утворені атомами вуглецю, що мають характерне для алмазу  $Z_e = 4$  та електронні конфігурації, близькі до  $sp^3$ . До них відносять 0D- і 1D-структури, які, в свою чергу, можуть бути *монолітними* (алмазоподібні нанокристаліти) та алмазоподібні нановолокна або *порожністими* (алмазоподібні нанотрубки). Морфологія цих наноструктур може бути надзвичайно різною. Наприклад,  $sp^3$ -атоми можуть входити до складу так званих *нано*: голок, ниток, волокон, вусів, дротів, прутків, жгутів, канатів, кабелів, конусів, рогів, ремнів, мостів, квітів, коралів, дендритів і наноструктур багатьох інших морфологічних типів.

Інколи до алмазоподібних наноалотропів вуглецю відносять велику родину *алмазоподібних фулеритів* - квазіодномірних, двомірних і тривимірних (0D - 3D) вуглецевих наноматеріалів, що утворюються при полімеризації фулеренів вершинами, ребрами або гранями. В цих системах частина  $sp^2$ -зв'язків для атомів з оболонки фулеренів трансформується в  $sp^3$ -зв'язки. Кількість атомів з  $sp^3$ -типом конфігурацій в таких системах може значно змінюватися - від нуля (для молекулярних фулеритів, наприклад для фулеритів на основі фулерена  $C_{60}$ ) до  $n$  в алмазних фулеритах  $C_n$ , наприклад для кубічного фулерита на основі "малого" фулерена  $C_{24}$ . Деякі алмазні фулерити володіють тетраедричною симетрією  $T_d$ , тобто ґраткою алмазу. Такі кристали відомі як *гіпералмазні фулерити*, або *гіпералмази*.

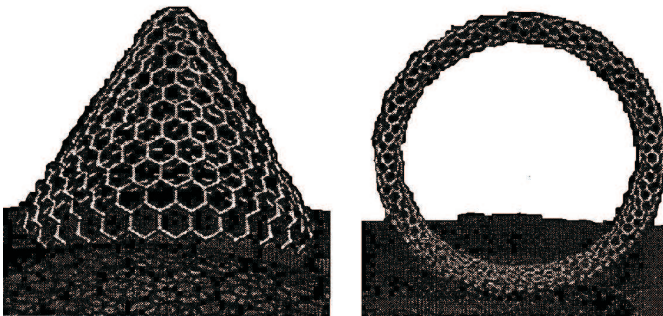


Рис. 9.21. Атомні моделі вуглецевих конуса і тора

Відзначимо, що до теперішнього часу найбільш вивчені 0D-наноалмази мінерального, штучного та космічного походження. Найменші алмазоподібні вуглеводневі кластери розміром 1 нм виділені з нафти, а потім були розроблені способи їх синтезу. Ці “молекули алмазу”, які отримали назву *даймондоїди*, є каркасами з декількох десятків атомів вуглецю, замкнutih на кінцях атомами водню. Їх поділяють на вищі (з розмірами до 1 – 2 нм), і нижчі даймондоїди (< 1 нм). Нижчі даймондоїди – *полімантани* – мають загальну молекулярну формулу  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Відомий також природний алмазоподібний вуглець – кластери  $sp^3$ -атомів з розмірами до 10 нм; ці кластери здатні утворювати неврегульовані агрегати (з розмірами до декількох мкм) – так званий *мінеральний аморфний алмазоподібний вуглець*.

Значну увагу останнім часом привертають унікальна структура та фізико-хімічні властивості адамантана, який може стати “будівельним блоком” алмазоподібних наноструктур. Його каркасна “оболонка” дозволяє інкапсулювати всередину цієї молекули різні атоми та йони.

Вищі полімантани утворюють велику кількість ізомерів зі складною молекулярною структурою. Наприклад, пентамантан  $C_{26}H_{32}$ , декамантан  $C_{35}H_{36}$  та інші мають форму стовпчиків, дисків, пірамід, гелікоїдів тощо. Деякі властивості даймондоїдів (атомна будова, електронні спектри, коливальні, емісійні характеристики тощо) досліджені досить докладно. Зокрема встановлено, що зі збільшенням розмірів молекул їх енергії зв'язку (за абсолютною величиною), а також заборонена щілина (інтервал між верхньою зайнятою та нижньою вільною молекулярною орбітальною) зменшуються.

Даймондоїди можуть бути асоційовані в кристали орторомбічної, триклинної або моноклинної сингонії. Синтезувати їх штучно поки не вдалося, механізми їх утворення незрозумілі. Група штучних 0D-наноалмазів виявлена в продуктах детонації вибухових речовин у замкнутому об'ємі. Ці матеріали відомі як *ультрадисперсні детонаційні алмази*. Інтерес до них визначається як їх властивостями (алмазоподібна структура, нанорозміри), так і промислово розвиненим способом синтезу, привабливим для утилізації вибухівки і низькою вартістю.

Застосування штучних наноалмазів у багатьох галузях промисловості, енергетики, електроніки, біофармацевтики швидко розвивається. Зокрема, запропоновано використовувати наноалмази як антифрикційні або абразивні матеріали, прекурсори для росту діамантових плівок, для одержання полікристалічних алмазів, зміцнюючих покриттів, добавок до мастил без вживання стабілізаторів, для використання у різних біологічних і медичних цілях.

*Метеоритні 0D-наноалмази* як об'єкти космохімії – привер-



тають увагу як частинки міжзоряного пилу, що дозволяють вивчати особливості ядерних і фізико-хімічних процесів за межами Сонячної системи. Важливою особливістю таких матеріалів є присутність в їх складі атомів інертних газів з аномальним ізотопним складом.

Іншу велику групу наноалмазних систем складають протяжні *монолітні алмазоподібні нановолокна*. Ці матеріали синтезують в лабораторних умовах у процесі осадження з газової фази на зародках (наноалмазах) у присутності каталізаторів за допомогою різних режимів обробки в плазмі полікристалічних алмазних плівок, з графітоподібних нанотрубок, за допомогою низки інших способів. Залежно від методу і режиму синтезу можуть бути отримані як одиничні нановолокна, так і їх упорядковані ансамблі. Зокрема, волокна можуть мати різну морфологію, а їх діаметри – коливатися від десятків нанометрів до декількох десятків мікрон. Нановолокна привертають увагу як альтернативні (по відношенню до нанотрубок) протяжні вуглецеві наноматеріали з унікальними механічними і термічними властивостями.

Разом із кристалітами, волокнами і наноалмазами останніми роками стали відомі ще дві групи вуглецевих наноматеріалів, що містять атоми вуглецю з  $sp^3$ -конфігураціями. Це алмазоподібні нанотрубки – порожнисті структури призматичної морфології, стінки яких утворені  $sp^3$ -атомами, і родина вуглець-вуглецевих композитів, що включають як компоненти наноалмази.

**Змішані електронні конфігурації.** Різноманітні наноалотропні форми містять атоми вуглецю з різними координаційними числами і різними електронними конфігураціями:  $sp + sp^2$ ,  $sp + sp^3$ ,  $sp^2 + sp^3$  та  $sp + sp^2 + sp^3$ . Певний інтерес викликає група  $sp + sp^2$ -алотропів (*графінів*), які входять до родини неграфітових шаруватих алотропів вуглецю. Графіни (і родинні їм графідіени) – плоскі поліциклічні модифікації вуглецю – можна розглядати як “гібридні” полімерні системи, що поєднують структурні елементи графіту і одномірного вуглецю, – карбіна (рис. 9.22). Наприклад, в сітці  $\alpha$ -графіна атоми вуглецю в сусідніх кутах кожного гексагона зв’язані через додатковий димер  $C_2$ , і загальна кількість атомів у кожному гексагоні 18 ( $C_6 + 6C_2$ ). У сітках  $\beta$ -,  $\gamma$ -графінів гексагони  $C_6$  залишаються, але їх вершини з’єднані через димери  $C_2$  (або кратні їм лінійні ланцюги  $nC_2$ ). В цих структурах характерні для графенової сітки зв’язки  $\dots = C = C = C = \dots$  частково заміщені на поліінові зв’язки типу  $\dots - C \equiv C - \dots$ , координаційні числа атомів складають 2 або 3, а їх електронні конфігурації –  $sp$  або  $sp^2$ , відповідно.

Передбачають, що графіни будуть термічно стабільними, а їх механічні властивості – близькими до механічних властивостей графіту. На основі квантово-хімічних розрахунків встановлено, що  $\beta$ -графін є напівпровідником з шириною забороненої зони

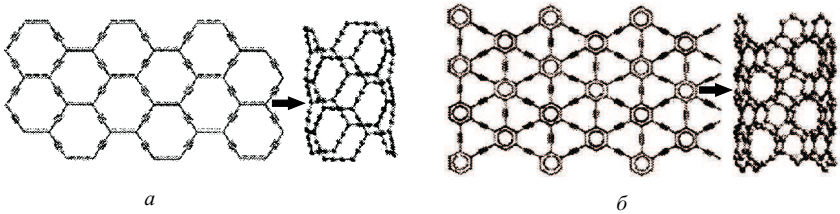


Рис. 9.22. Структури  $\alpha$  – (а),  $\gamma$  – (б) і нанотрубок на їх основі

$\Delta E_g \simeq 1,2$  еВ. Напівпровідниками є і квазіодномірні системи – плоскі стрічки, вирізані з графенової сітки (рис. 9.23). Ці молекулярні ланцюги привернули увагу при пошуку нової групи матеріалів:  $\pi$ -зв'язаних полімерів і олігомерів з нелінійними оптичними властивостями. З ростом числа (до 10, вздовж лінійної осі) послідовно приєднуємих структурних одиниць (три бензолові кільця, з'єднані поліїновими ланками  $\dots -C \equiv C - \dots$ ) ширина забороненої зони даного олігомера систематично спадає.

Моделювання структурних і енергетичних властивостей графінів і графдієнів *ab initio* методом ЛКАО свідчить, що зі зростанням довжини карбінових ланок, які з'єднують гексагони, стійкість ізольованих графенових сіток послідовно зменшується, тоді як величина  $\Delta E_g$  залишається досить стабільною (0,5 - 0,6 еВ).

Подібно до графенової сітки, моноатомні шари  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -графінів можуть бути використані як “прекурсори” графінових нанотрубок ( $g$ -НТ) і фулеренів. При цьому графіноподібні нанотрубки і фулереноподібні матеріали можна, очевидно, розглядати як метастабільні модифікації стандартних графітоподібних наноструктур. Найбільший інтерес до цих об'єктів може привабити значно більша різноманітність їх структурних та електронних властивостей порівняно з графітоподібними аналогами. Крім того, ці наноструктури володіють меншою густиною, а також пористими стінками (оболонками). Останнє робить їх привабливими

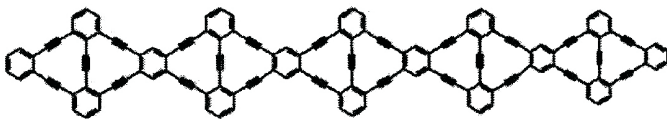


Рис. 9.23. Структури графітоподібних атомних стрічок

матрицями для різних інтеркаляційних процесів.

### Задача

1. В спряжених сполуках типу зображеного на рис. 9.24 (з довжиною  $L$  зв'язку C – C),  $\pi$ -електрони атомів вуглецю делокалізовані (вільні) по всьому ланцюжку з  $2\nu$  атомів вуглецю.

Використовуючи модель одновимірної прямокутної потенціальної ями з нескінченно високими стінками, обчисліть довжину хвилі світла, що відповідає першій смузі поглинання ланцюжка.

*Розв'язок.* Оскільки ланцюжок складається з  $2\nu$  атомів вуглецю, кількість делокалізованих електронів у потенціальній ямі  $N = 2\nu$ . Енергетичні рівні в такій ямі

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} n^2,$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots, a = NL$  – ширина ями. Згідно з принципом Паулі на кожному рівні може знаходитися не більше двох електронів. Тому номер верхнього заповненого рівня є  $N/2$ , а енергія дорівнює:

$$\varepsilon_{N/2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{N}{2}\right)^2 \frac{1}{N^2 L^2}.$$

Відповідно енергія наступного за ним вільного рівня

$$\varepsilon_{N/2+1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 \frac{1}{N^2 L^2}.$$

Енергія кванта світла, що поглинається, відповідає переходу між зайнятим та вільним рівнем

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{N/2+1} - \varepsilon_{N/2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \frac{N+1}{N^2 L^2}.$$

Для першої довгохвильової смуги поглинання маємо

$$\lambda = \frac{2\pi \hbar c}{\Delta\varepsilon} = \frac{4m_e c}{\pi \hbar} L^2 \frac{N^2}{N+1}.$$

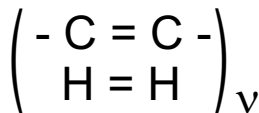


Рис. 9.24. Формула сполуки

**Основні запитання і завдання**

1. Назвіть основні валентні стани атома Карбону та дайте їх характеристику.
2. Чим відрізняються основні структурні різновиди графіту?
3. Назвіть основні наноалотропні модифікації атома вуглецю.
4. Назвіть основні типи фулеритів та поясніть, чим вони відрізняються.
5. Дайте визначення вуглецевої нанотрубки й охарактеризуйте основні типи вуглецевих нанотрубок з точки зору їхньої будови.
6. Дайте визначення індексів хіральності і кута хіральності вуглецевої нанотрубки.
7. Поясніть, що таке хіральні та нехіральні вуглецеві нанотрубки та яка між ними принципова відмінність.
8. На підставі значень структурних параметрів кристала графіту оцініть можливу відстань між шарами багатшарових вуглецевих нанотрубок.
9. Порівняйте електропровідність вуглецевих нанотрубок і металів та сформулюйте корисні наслідки щодо можливостей практичного використання нанотрубок, які випливають з цього порівняння.
10. Поясніть фізичні причини високої електропровідності вуглецевих нанотрубок та наведіть експериментальні свідчення, які їх підтверджують.
11. Поясніть фізичну природу і можливості практичного використання високих адсорбційних властивостей вуглецевих нанотрубок.
12. Поясніть фізичну природу високої емісійної здатності вуглецевих нанотрубок і можливості її практичного використання.

## Розділ 10.

# Ілюстрація успіхів наноелектроніки

Фізики завжди повинні думати про те, як застосовувати нові ідеї і явища для вирішення проблем техніки. Навчившись створювати ідеальні напівпровідникові структури, вони відразу ж почали розробляти нові електронні прилади. І хоча ці квантові прилади ще не повною мірою замінили звичайні діоди, транзистори і т.п., їхні потенціальні можливості оцінюються дуже високо. Розглянемо принцип дії деяких приладів сучасної наноелектроніки.

**Лазери на квантових ямах.** Квантові структури використовують для створення лазерів [61]. Ефективні лазерні пристрої на квантових ямах застосовують у волоконно-оптичних лініях зв'язку. Зазначимо, що для роботи будь-якого лазера необхідно створити інверсну заселеність енергетичних рівнів. На більш високому рівні може знаходитися більше електронів, ніж на нижчому, тоді як у стані теплової рівноваги ситуація зворотна. Кожному лазеру необхідний оптичний резонатор або система дзеркал, яка замикає електромагнітне випромінювання в робочому об'ємі.

Для перетворення квантової ями на лазер потрібно приєднати її до двох контактів, завдяки яким електрони можуть безперервно надходити в робочу зону. Нехай через один контакт електрони попадають у зону провідності. При переході електронів із зони провідності у валентну зону випромінюються кванти світла (рис. 10.1). Потім крізь валентну зону носії струму рухаються до іншого контакту. Частота випромінювання визначається умовою

$$\hbar\omega = E_g + E_1^c + E_1^v,$$

де  $E_1^c$  і  $E_1^v$  – відповідно енергії перших енергетичних рівнів у зоні провідності і валентній зоні;  $E_g$  – ширина забороненої зони.

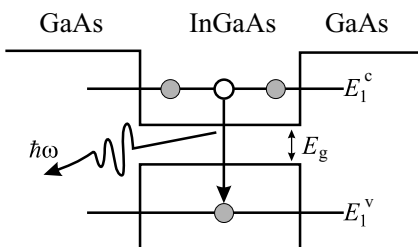


Рис. 10.1. Енергетична схема лазера на квантовій ямі

Електромагнітне випромінювання, яке генерує лазер, необхідно сконцентрувати в центральній (робочій) зоні приладу. Для цього показник заломлення внутрішніх шарів має бути більшим, ніж зовнішніх, тобто внутрішня зона лазера виконуватиме роль хвилеводу. На границях цього хвилеводу нанесені дзеркала, які утворюють резонатор.

Для роботи лазера в режимі генерації необхідно, щоб підсилення світла в резонаторі перевищувало сумарні втрати. При рівності сумарних втрат у резонаторі для досягнення порогу генерації треба інжектувати в активну зону лазера тим менше носіїв, чим більша густина станів поблизу краю зони. Це означає, що для зменшення граничної сили струму (яку бажано робити якнайменшою) варто мати структуру з високою густиною станів. Прогрес у створенні лазерів пов'язаний з використанням напівпровідникових структур з квантовими ямами, оскільки густина станів поблизу краю зони квантової ями є скінченною, тобто значно перевищує густина станів у масивному напівпровіднику, яка наближається до нуля на краю. У квантових нитках очікується поліпшення характеристик лазерів внаслідок наближення густини станів до нескінченності. Лазери на квантових ямах можна перебудувати, змінюючи параметри енергетичного спектра. Так, при зменшенні розмірів ями мінімальні енергії електронів  $E_1^c$  у зоні провідності і  $E_1^v$  у валентній зоні збільшуються, і частота, яку генерує лазер, зростає. Оптимізуючи товщину квантової ями, можна домогтися, щоб загасання хвилі в оптичній лінії зв'язку, куди попадає випромінювання, було мінімальним. Крім того, у двовимірному електронному газі легше створити інверсну заселеність. Тому лазери на квантових структурах мають значний ККД.

Переваги напівпровідникових лазерів на квантових точках пов'язані з повною дискретністю енергетичного спектра і високою просторовою локалізацією електронів і дірок, що сприяє підвищенню температурної стабільності, збільшенню підсилення і потужності. Це гетеролазери для систем оптичного зв'язку на подвійній гетероструктурі з подвійними бар'єрами, які працюють у

діапазоні 0,70...0,88 і 1,78 мкм на структурі GaSb-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb, лазери на надгратці з квантовими ямами GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As. В останньому випадку надгратка повинна мати не менше десяти періодів товщиною 10...15 нм. Інжекційні лазери на надгратках із квантовими ямами мають ККД до 60 %, низький граничний струм і вузьку діаграму спрямованості. Також перспективною є більш складна надгратка GaAs-(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>y</sub>In<sub>1-y</sub>P. Створено лавинний фотодіод на надгратці GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As ( $x = 0,55$ ) зі значним ефектом фотопомножувача. Польовий транзистор з модульованим легуванням, час перемикання якого усього декілька пікосекунд, відкриває реальні можливості його використання у надшвидкісних височастотних інтегральних схемах.

Завдяки унікальним можливостям нанотехнології створено мікропорожнинний лазер. Випромінювальні елементи цього крихітного пристрою – молекули флуоресцентного матеріалу, укладені в мікроскопічну порожнину в цеоліті на основі фосфату алюмінію. Особлива форма порожнини забезпечує повне внутрішнє відбиття світла і дає можливість сфокусувати і направити світло, яке випромінюється молекулами. Нова технологія створення мікроскопічних лазерів може виявитися настільки ефективною, що саме на їх основі стане можливим будувати мініатюрні пристрої для CD-плеєрів і комп'ютерів майбутнього. Також поверхневі наноструктури застосовують як високодисперсні сорбенти, каталізатори і наповнювачі. Використання хімічної збірки для модифікації поверхні та вирощування поверхневих структур заданого складу і будови дало можливість істотно поліпшити властивості матеріалів та отримати нові, наприклад, високоселективні сорбенти, негорючі полімерні матеріали тощо.

Процеси безвипромінювальної релаксації електронів спричинюють погіршення характеристик квантових каскадних лазерів, робота яких базується на оптичних переходах електронів між підзонами розмірного квантування шаруватих напівпровідникових гетероструктур (рис. 10.2, а).

Характерний час таких процесів, зумовлених випусканням або поглинанням поздовжніх оптичних фононів, складає  $\tau \sim 1$  пс. Релаксація заважає створенню інверсної заселеності, що зменшує мінімальний (пороговий) струм накачки. Щоб вирішити цю проблему запропоновано замість двовірних наноструктур (квантових ям) використати нульвірні (квантові точки), в яких електронний спектр є строго дискретним (бездисперсійним). Якщо відстань  $\Delta E$  між енергетичними рівнями електрона в квантовій точці не співпадає з енергією оптичного фонона  $\omega_{LO}$ , то релаксація взагалі неможлива. На практиці все трохи складніше: електрони і фонони формують зв'язані стани (полярони), і величина  $\tau$  виявляється скінченною, хоча й істотно більшою, ніж у двовірності.

Залежність  $\tau$  від  $\Delta E$  експериментально вивчена в системах са-

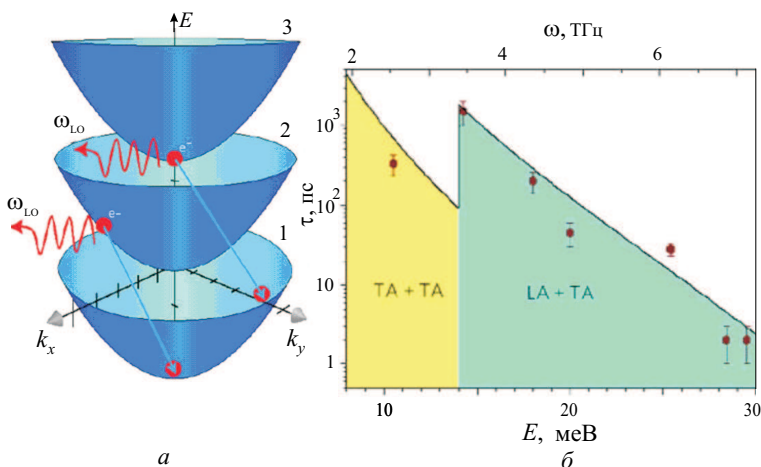


Рис. 10.2. (а) – Релаксація електронів у двовірних напівпровідникових наноструктурах за рахунок переходів між підзонами розмірного квантування при випусканні поздовжнього оптичного фонона. (б) – Залежність часу міжпідзонаної релаксації електронів від відстані між енергетичними рівнями квантової точки. Різні відтінки відповідають різним механізмам релаксації

моорганізованих квантових точок InGaAs з  $\Delta E = (10 - 30)$  меВ, що відповідає терагерцовому діапазону лазерного випромінювання. Встановлено, що зменшення  $\Delta E$  від 30 меВ до 15 меВ (при збільшенні розмірів квантових точок) призводить до різкого зростання  $\tau$  від 1 пс до 1 нс (рис. 10.2, б). При подальшому зниженні  $\Delta E$  величина  $\tau$  знову зменшується через зміну механізму релаксації. Для практичної реалізації терагерцових лазерів на квантових точках необхідно вирішити низку технологічних питань, але з точки зору фізики перешкод немає.

**Електролюмінесцентні прилади на пористому сіліцію.** На основі моно-Si виготовляють напівпровідникові прилади від дискретних діодів і транзисторів до надскладних інтегральних схем і процесорів. Високу фоточутливість Si використовують у Si-фотоприймачах і сонячних батареях. Енергетична діаграма c-Si наведена на рис. 10.3. У бездефектному кристалі Si кванти світла випромінюються при кімнатній температурі під час переходу електронів з рівнів гілки  $E_c(P)$  на рівні гілки  $E_v(P)$ . У невиродженому матеріалі заповненими є стани біля дна зони провідності  $E_c$  (точка 1), а вакантними – біля верху стелі валентної зони  $E_v$  (точка 2).

Сіліцій – непрямоzonний напівпровідник, у якого абсолютний мінімум  $c$ -зони зсунутий щодо абсолютного максимуму  $v$ -зони



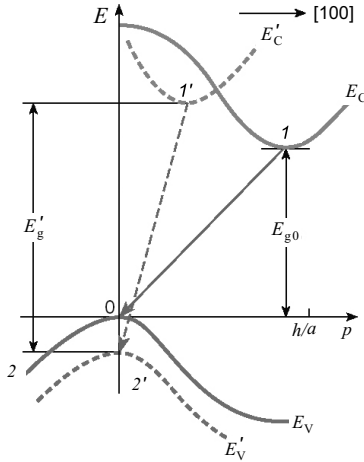


Рис. 10.3. Залежність енергії електрона від квазіімпульсу для монокристалла силіцію і Si-квантової нитки (позначення з штрихом)

по осі  $p$ . Тому під час переходу  $1 \rightarrow 2$  збереження квазіімпульсу неможливе і перехід заборонений. Реалізувати такий процес у непрямозонних напівпровідниках можна лише за участі фонона, що знижує ймовірність переходу на два порядки порівняно з випадком прямозонних матеріалів (наприклад, GaAs). Внаслідок цього квантова ефективність фотолоюмінесценції  $c$ -Si при не дуже високих рівнях збудження складає усього  $10^{-4} \%$ . Отже, випромінюється один фотон на мільйон поглинутих у Si фотонів збудження, причому фотолоюмінесценцію зазвичай спостерігають при  $T = 4 \dots 80$  К. Енергія випромінюваних квантів близька до  $E_{g0}$  і приходить на ближній інфрачервоний діапазон. При зменшенні розміру наноструктури Si абсолютний мінімум зони провідності зсувається вліво, зменшуючи різницю квазіімпульсів на початковому і кінцевому станах, що підвищує ймовірність оптичних переходів і зумовлює зсув спектра фотолоюмінесценції у видиму область.

Електролюмінесценція в пористому Si вивчена менше, ніж фотолоюмінесценція. Однак саме з електролюмінесценцією пов'язують перспективи практичного використання пористого Si для створення певних пристроїв: світлодіодів, плоских кольорових дисплеїв і т.п. Випромінювач електролюмінесценції з пористого Si може бути доведений до мікронних розмірів і сполучений з іншими напівпровідниковими елементами на одному кремнієвому кристалі, що сприятиме швидкодійчій оптичній обробці інформації.

ції.

Для появи електролюмінесценції необхідні якісні електричні контакти, які забезпечуватимуть інжекцію носіїв заряду в пористий Si. В якості контактів використовують напівпрозорі шари золота чи прозорі провідні оксиди металів, а також рідкий електролітичний контакт. Другим електродом є Si підкладника, на якій сформовано пористий шар (рис. 10.4). При проходженні

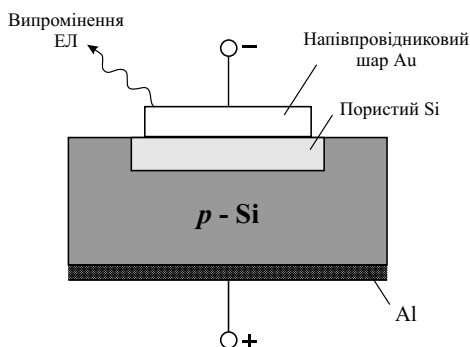


Рис. 10.4. Світловипромінювальний пристрій на основі пористого Si з напівпрозорими металевими електродами

електричного струму між контактами енергія інжектованих носіїв заряду завдяки їх випромінювальній рекомбінації в шарі пористого Si перетворюється у світло. Кількісною характеристикою цього процесу є квантова ефективність  $\eta_e$ , яка визначається відношенням кількості випущених фотонів до кількості електронів, які проходять крізь збуджувану структуру. У твердофазних електролюмінесцентних структурах  $\eta_e = 10^{-4} \dots 10^{-2} \%$ . Великі значення  $\eta_e = 0,3 \%$  отримані в системах з рідким контактом, однак їх практичне застосування значно складніше.

Значення  $\eta_e$  для електролюмінесценції в пористому Si значно менше, ніж значення  $\eta$  для фотолюмінесценції, яка складає кілька відсотків. Менші значення  $\eta_e$  для електролюмінесценції пов'язані зі складністю введення збуджених носіїв у пористу структуру. Тому оптимізація електричних характеристик контактів у пристроях електролюмінесценції на основі пористого сіліцію має першорядне значення. Іншою проблемою в його використанні є нестабільність випромінювальних характеристик.

**Електрооптичний перемикач.** Збільшення енергії зв'язку і сили осцилятора екситонів у двовимірній структурі дає можливість створювати прилади на основі екситонів. Зокрема, розроблено ефективний електрооптичний перемикач на екситонних переходах. Основна частина такого перемикача складається (рис. 10.5) з декількох квантових ям напівпровідника GaAs, розміщених між

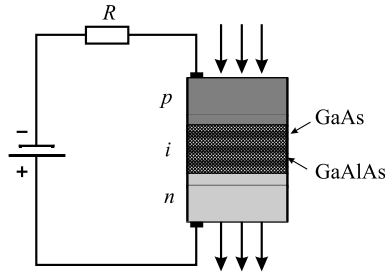


Рис. 10.5. Схема електрооптичного перемикача на екситонному переході

бар'єрними шарами більш широкозонного матеріалу GaAlAs. У такій структурі екситонні піки поглинання чітко виражені навіть при кімнатній температурі. Під дією зовнішнього електричного поля, прикладеного перпендикулярно до шарів, які створюють квантові ями, піки екситонного поглинання зсуваються в червону зону спектра за рахунок ефекту Штарка.

В об'ємних напівпровідниках навіть при низьких температурах цей ефект пригнічується процесом іонізації екситонів, що проявляється в розпливанні та зникненні піка екситонного поглинання і збільшенні поглинання в області краю міжзонного поглинання за рахунок ефекту Франца-Келдиша (зменшення ширини забороненої зони напівпровідника у зовнішньому електричному полі).

У квантових ямах екситонний пік поглинання чітко виражений при напруженості зовнішнього поля до  $10^5$  В/см, і величина його зсуву в зону менших енергій може перевищувати енергію зв'язку екситона у декілька разів. У об'ємному напівпровіднику екситони іонізуються в полях, приблизно в сто разів слабкіших. Якісно високий поріг іонізації екситонів у квантовій ямі за наявності зовнішнього поля можна пояснити так. Зовнішнє електричне поле, прикладене перпендикулярно до квантової ями, тягне електрон і дірку до протилежних країв квантової ями. Проте воно не може йонізувати екситон з двох причин: 1) електрон і дірка не можуть залишити квантову яму через малу ймовірність тунелювання крізь бар'єри із широкозонного напівпровідника GaAlAs; 2) оскільки квантова яма співрозмірна з діаметром екситону, то між електроном і діркою залишається сильне кулонівське притягування. Отже, прикладаючи зовнішню напругу до квантової ями чи до серії квантових ям, можна модулювати інтенсивність світла на частоті екситонного переходу за рахунок зміни поглинання.

Зауважимо, що ця структура може одночасно бути як оптичним модулятором, так і детектором випромінювання. При 300 К унаслідок резонансного збудження у квантовій ямі екситони

швидко ( $< 10^{-12}$  с) розпадаються на вільні електрони і дірки, тобто виникає фотопровідність. Швидкий розпад екситонів при кімнатній температурі відбувається внаслідок взаємодії з фононами – середня теплова енергія (26 меВ) значно перевищує енергію зв'язку екситону (10 меВ) для даної структури у квантовій ямі з бар'єрами скінченної висоти.

Як працює електрооптичний модулятор, у якому використаний Штарк-ефект? Методом молекулярно-променевої епітаксії виготовляють *p-i-n* діод, в якому у власному *i*-шарі вирощена система квантових ям. На діод через опір навантаження  $R$  подають напругу. Якщо структура не освітлюється, то опір квантових ям значний порівняно з послідовно включеним опором навантаження і більша напруга прикладена до *i*-шару перпендикулярно квантовим ямам. За рахунок Штарк-ефекту поглинання в області екситонного резонансу незначне. При освітленні на частоті екситонного переходу створюються екситони, які практично миттєво розпадаються на вільні електрони і дірки. Внаслідок виникнення фотоструму збільшується падіння напруги на навантаженні, зменшується напруга, прикладена до діоду, і збільшується поглинання світла діодом на частоті екситонного переходу (зменшується штарківський зсув екситонної лінії). Це, у свою чергу, збільшує концентрацію збуджених екситонів і фотоструму при їхньому розпаді. У такий спосіб виникає позитивний зворотний зв'язок пристрою. За рахунок нелінійного змінення поглинання в системі зі зворотним зв'язком можна отримати різні режими роботи: перемикання з великим контрастом, бістабільний режим, якщо при одній і тій самій вхідній інтенсивності світла існують два стабільних значення інтенсивності світла на виході приладового пристрою (Self-Electrooptic Effect Device (SEED)).

Для модуляційних приладів дуже зручним виявився ефект Штарка на квантових ямах, який отримав назву *гігантського ефекту Штарка*, оскільки електрон і дірка притискуються полем до двох протилежних стінок ями, і екситони можуть бути йонізовані лише в результаті тунелювання крізь бар'єрні шари (див. [20]). Робочу температуру навколишнього середовища можна підвищувати аж до кімнатних температур і вище через стабілізуючі екситонні властивості гетероструктур. Стосовно ж сильної температурної залежності положення екситонних ліній, які йдуть слідом за шириною забороненої зони, то тут радикальним рішенням є інтеграція випромінювальних елементів з елементами, які здійснюють обробку інформації, закладеної у світловому потоці. Часто це можна реалізувати в межах однієї і тієї самої багат шарової гетероструктури. Ще більш вражаючими могли б виявитися можливості, закладені в екситонних поляритонах, оскільки високі швидкості поширення сигналів тут могли б поєднуватися з надзвичайно низькими енергетичними витратами на

управління приладом.

**Мініатюрний рефрижератор** (рис. 10.6). Широкому використанню деяких типів електронних пристроїв з наноструктурами і дуже низькими робочими температурами перешкоджає відсутність надійних і порівняно дешевих систем для їх охолодження. Співробітники Nat. Inst. Standards and Technology повідомили про виготовлення мікрорефрижератора, за допомогою якого вдалося остудити кубик з Ge довжиною ребра 250 мкм до  $T = 220$  мК. Принцип його дії заснований на ефекті тунелювання в контакті NIS (N – нормальний метал, I – ізолятор, S – надпровідник). У надпровідника у густині електронних станів є щілина, причому в термодинамічній рівновазі рівень Фермі металу попадає в центр цієї щілини, тому тунелювання електронів через діелектричний прошарок з металу в надпровідник неможливе. При досить великій напрузі на контакті хімічний потенціал металу попадає в центр цієї щілини, і електрони можуть тунелювати у незайняті стани, розміщені вище щілини (рис. 10.6). Оскільки в надпровідник тунелюють лише електрони з енергіями, близькими до рівня Фермі (тобто найвисокоенергетичніші), сумарна енергія електронів, які залишилися, зменшується, і метал охолоджується. Це – так само, як випаровування найрозігрітіших молекул викликає охолодження в кондиціонері зі зволоженням повітря. Розроблювачі використовували чотири пари приладів з розмірами  $25 \times 15$  мкм<sup>2</sup>, для охолодження об'єкту – з розмірами  $450 \times 450$  мкм<sup>2</sup> від температури 320 мК до 225 мК.

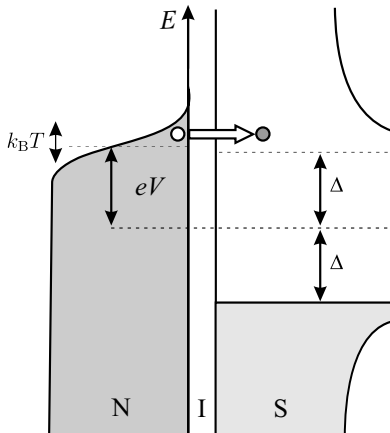


Рис. 10.6. Ілюстрація принципу роботи NIS-мікрорефрижератора. Пунктирна лінія – хімічний потенціал;  $V$  – напруга на контакті;  $\Delta$  – ширина надпровідної щілини (див. [23])

Комбінація  $\text{He}^3$  холодильників і пристроїв з електронним тунелюванням могла б охолоджувати об'єкти сантиметрового розміру до 100 мК і нижче. Така комбінація була б корисною для багатьох кріогенних задач, наприклад, у рентгенівських датчиках для виявлення дефектів матеріалів напівпровідникової промисловості, у детекторах фотонів на космічних апаратах. На практиці зазвичай приходится вирішувати низку проблем з метою збільшення потужності охолодження і т.п.

**Шаттл для електронів.** Р. Шехтер і Л. Горелік винайшли одноелектронний прилад, названий ними шаттлом [62]. Фактично він є варіантом одноелектронного транзистора з рухливим центральним острівцем. Схематичне зображення шаттла: центральний острівець переміщається між контактами джерела і стоку, потенціал на ньому змінюється затвором. Коли острівець торкається лівого берега (через тунельний контакт), на нього сідає електрон. Потім цей острівець починає притягатися до правого берега. Причालивши до нього, електрон висаджується на берег. Острівець знову повертається до лівого берега, і процес повторюється. Описані коливання виникають, природно, при певних напругах на затворі і між берегами (джерелом і стоком). Порівняно зі звичайним одноелектронним транзистором запропонована структура поєднує одноелектронні ефекти кулонівської взаємодії з механічним переміщенням. Крім захопивої фізики квантової електромеханічний прилад, яким і є шаттл, може мати й практичне застосування. Виявляється, частота механічних коливань у ньому може досягати терагерцового діапазону. Вперше експериментально ефект шаттла спостерігали у структурі, в якій металева гранула розміром кілька нанометрів була підвішена між металевими контактами за допомогою органічних молекул, що виконували роль пружинок. Не виключено, що ефект шаттла реалізується й у нерукотворній природі.

У цій структурі розглянуто й спінові ефекти, які базуються не тільки на *кулонівській*, а й на *спіновій* блокаді. Один із варіантів роботи пристрою такий. Уявімо собі, що береги виготовлені з феромагнетиків певної намагніченості, а центральний острівець – з немагнітного матеріалу. Електрон з лівого берега висаджується на острівець. Далі, якщо в зазорі прикладено магнітне поле, перпендикулярне до напрямку спіну, то внаслідок переміщення острівця відбувається прецесія спіну. Якщо часу буде досить, то спін встигне змінити напрямок на протилежний. Тоді електрон не зможе висадитися на правий берег. Це і є спінова блокада струму. У цьому варіанті шаттл можна використовувати як чутливий датчик магнітного поля.

**Наноелектромеханічний транзистор.** Р. Блайком і Д. Шемблі створено принципово новий електромеханічний одноелектронний транзистор [63] з “механічною рукою”, який переносить окремі

електрони від джерела до стоку (“електронний шаттл”). Робочий електромеханічний осцилятор міг вібрувати в діапазоні радіочастот і переносити окремі електрони від одного електрода до іншого при активації механічної руки пристрою (тобто працювати як транзистор). Пристрій зображено на рис. 10.7.

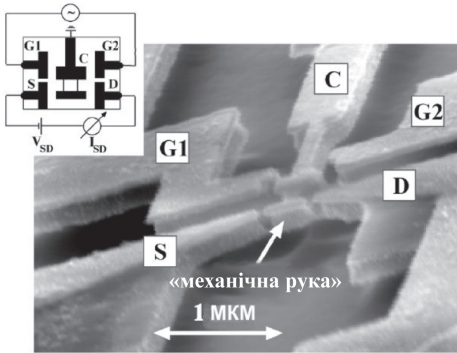


Рис. 10.7. Наноелектромеханічний транзистор (схема пристрою і електронна мікрофотографія) [63]

У центрі пристрою - вібруючий маятник, названий Блайком “електронним шаттлом”. Якщо між точками G1 і G2 прикласти змінну напругу, то маятник буде коливатися з частотою, пропорційною частоті змінної напруги. У робочому пристрої маятник коливався з частотою в 100 МГц. Маятник С електрично ізолюваний від електродів G1, G2, S і D та заземлений. Електроди S і D є відповідно джерелом і стоком транзистора. Як тільки маятник торкається електрода S, на його поверхню завдяки тунельному ефекту переноситься один електрон, який потім передається за допомогою коливань маятника на електрод D. На схемі показано джерело напруги транзистора  $V_{SD}$  і прилад, за допомогою якого дослідники спостерігали за переносом електронів  $I_{SD}$ .

Осцилятор дослідники виготовили з сіліцію за технологією SOI (silicon-on-insulator). Пристрій виготовлявся в декілька етапів. Спочатку дослідники за допомогою електроннопроменевої літографії нанесли на сіліцієву поверхню золоту маску, яка повторювала геометрію пристрою, а також алюмінієву маску травлення (для тих ділянок на матриці, які треба видалити). Далі був витравлений механічний маятник (за допомогою комбінації мокрого і сухого травлення). І, нарешті, витравлено тунельні контакти маятника (з точністю до 10 нм).

Перші досліди із запуску транзистора дослідники провели при кімнатній температурі. Напруга, яка приводила в рух маятник, складала  $\pm 3$  В. Змінюючи частоту маятника, визначили оптимальні

значення для перенесення електронів маятником. Відстань між електродами S і D склала 300 нм, а ємність переходу S – D склала 84 аФ. При напрузі  $V_{SD} = \pm 1$  В маятник міг перенести  $\pm 527$  електронів. Змінивши напругу, яка подавалась на транзистор, вдалося домогтися ефекту перенесення окремого електрона. Далі дослідники знизили температуру пристрою до 12 К. І тут виявилось, що пристрій поводить себе по-іншому: при частоті 120 МГц “шаттл” поводить себе так само, як і при кімнатній температурі. Можливо, позначається сильний вплив теплових ефектів. Зниження температури до 4 К не дало ніяких результатів – транзистор відмовив, оскільки його маятник став жорсткішим і тунельний контакт між електродами S і D не спостерігався.

Щоб забезпечити стан 1 чи 0, у звичайних мікроелектронних транзисторах переноситься близько  $10^5$  електронів. У новому електромеханічному транзисторі цю роль виконує один електрон. Перевагою нового пристрою є відсутність теплових шумів, оскільки стік і джерело фізично розділені. Також зменшиться споживання енергії пристрою, зібраного на цих транзисторах. Застосування маятника як переносника електронів дозволить транзисторів працювати в умовах підвищеної радіоактивності, наприклад, у супутниковій електроніці.

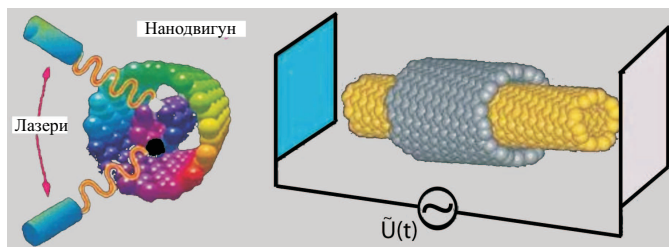


Рис. 10.8. Наномеханізми, сконструйовані з окремих атомів і фрагментів нанотрубок

**Молекулярний двигун з нанотрубки.** Молекулярними двигунами називають пристрої, здатні на молекулярному рівні перетворювати хімічну, електричну чи будь-яку іншу енергію на механічну. Для створення молекулярного двигуна японські вчені запропонували використовувати двостінну вуглецеву нанотрубку, поміщену в газоподібний гелій (рис. 10.8). Теоретичні розрахунки доводять, що досить прикласти до нанотрубки змінну напругу, щоб зовнішня стінка почала обертатися навколо внутрішньої. Справа в тому, що через розходження хіральності цих шарів потенціал взаємодії між ними виявляється асиметричним, і зсув теплової рівноваги з навколишнім гелієм у разі періодичного змінення довжини міжатомних зв'язків в електричному полі призводить до



виникнення обертальної сили. Для роботи такого двигуна потрібно напруги  $U \sim 3$  В з частотою  $f \sim 1$  ГГц на довжині  $\sim 0,1$  мкм.

**Діод-нанотрубка.** Циліндричні не вигнуті нанотрубки утворюються з повторюваних вуглецевих шестикутників. Якщо вуглецевий шестикутник замінити на два дефекти, наприклад, п'ятикутником, або семикутником (рис. 10.9), то нанотрубка зігнеться. З різних боків вигину орієнтація вуглецевих шестикутників виявляється різною. Але зі зміною орієнтації шестикутників стосовно осі нанотрубки змінюються і її електронний спектр, положення рівня Фермі, ширина оптичної щілини тощо. Зокрема, для наведеного на рисунку випадку, ліворуч щодо вигину нанотрубка повинна бути металевою, а праворуч – напівпровідниковою. Отже, ця вигнута нанотрубка має бути молекулярним гетеропереходом метал-напівпровідник.

Якщо розглядати дані частини нанотрубки ізольовано, з різних боків щодо вигину, електрони на рівні Фермі мають різну енергію. У єдиній системі виграш в енергії призводить до перетікання заряду й утворення потенціального бар'єру. Електричний струм у такому переході тече тільки у разі переміщення електронів із зони нанотрубки з більшою енергією Фермі в зону з меншою. Інакше кажучи, струм може протікати тільки в одному напрямку. “Однобічне” проходження струму через нанотрубку з вигином використовують для створення випростувального діода – одного з основних елементів електронних схем.

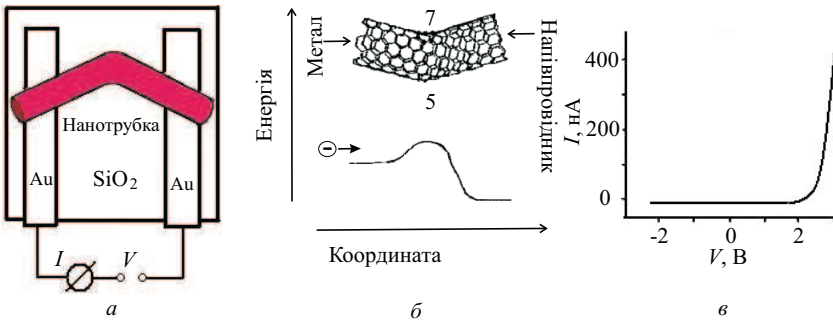


Рис. 10.9. Діод на вигнутій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцовій) підкладинці в контакті з двома надтонкими проводами (а); схема впливу дефекту семикутник-п'ятикутник на геометрію нанотрубки і енергію рухливих електронів (б); вольт-амперна характеристика такого приладу (в)

**Польовий транзистор на нанотрубці.** На базі напівпровідникової чи металевої нанотрубки вдалося зробити польові транзистори, які працюють при кімнатній (у першому випадку) і наднизькій (в другому випадку) температурах. Польовий транзистор (трі-

од) - електронний пристрій, на перенесення заряду через який впливає зовнішнє (керуюче) електричне поле, використовується в підсилювачах електричного сигналу, перемикачах тощо [22] (рис. 10.10).

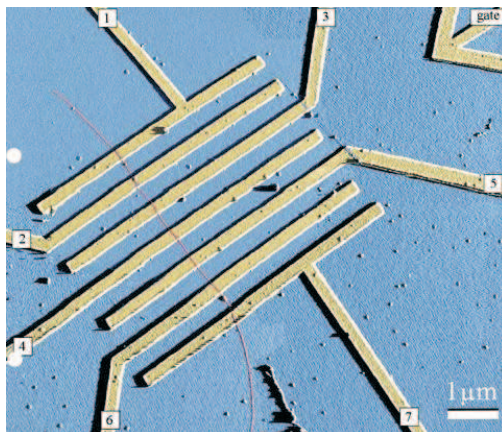


Рис. 10.10. Семиелектродний пристрій виміреннь на окремій нанотрубці (див. [23])

У транзисторі на напівпровідниковій нанотрубці електричне поле змінює концентрацію носіїв у зонах делокалізованих станів. У напівпровідниковій нанотрубці стани валентної зони відділені від станів зони провідності енергетичною щільною - забороненою зоною. Через наявність цієї щільності за звичайних умов концентрація носіїв у зонах незначна, і нанотрубка має високий опір. При подачі на третій електрод (затвор) електричного потенціалу  $V$  в зоні нанотрубки виникає електричне поле і вигин енергетичних зон змінюється. При цьому концентрація дірок у валентній зоні ( $i$ , відповідно, електропровідність) зростає за експоненціальним законом зі зсувом краю зони щодо рівня Фермі. При значенні потенціалу затвору приблизно  $-6$  В концентрація дірок досягає максимального значення, опір - мінімального, а нанотрубка стає металевою (рис. 10.11).

При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовують ефекти тунельного перенесення електронів через нанотрубку (рис. 10.12). Через скінченну довжину нанотрубки (1 мкм) її електронний спектр є дискретним з відстанню між окремими рівнями  $\sim 1$  меВ. Такий характер розщеплення рівнів, звичайно, не позначається на електропровідності нанотрубки, наприклад, при кімнатній температурі (0,025 еВ), але цілком визначає її електричні властивості при температурі нижче 1 К.

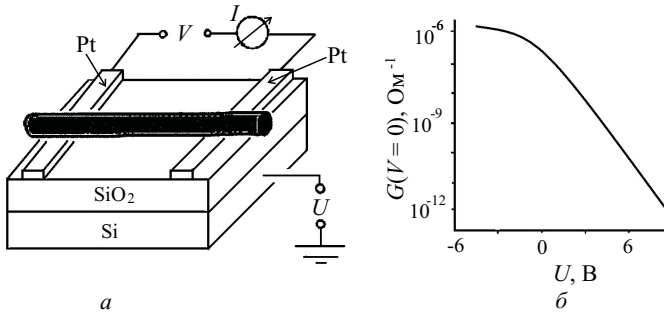


Рис. 10.11. Польовий транзистор на напівпровідниковій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцовій) підкладинці в контакті з двома надтонкими дротами, як третій електрод (затвор) використовується сіліцева куля (а); залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвору (б)

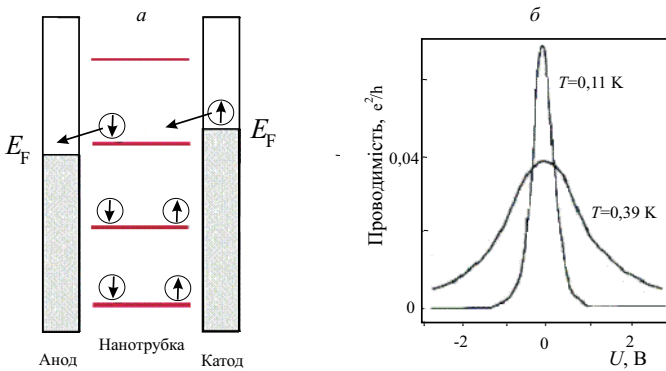


Рис. 10.12. Схема перенесення електронів за участю одного дискретного рівня в польовому транзисторі на металевій нанотрубці (а) і залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвору (б)

Провідність металевої нанотрубки за таких умов виникає завдяки тому, що електрони перестрибують з верхнього заповненого рівня катоду на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім з нанотрубки на нижній незаповнений рівень аноду. У межах нанотрубки тунелювання електрона відбувається дуже легко (практично без розсіювання і без втрат енергії) за рахунок  $p$ -електронних станів, делокалізованих на всю довжину нанотрубки. Висока металева провідність в електричному ланцюзі можлива у випадку, якщо так само легко здійснюється перенесення електронів між нанотрубкою і електродами. У експерименті це

досягається, можливо, більш точною підгонкою рівнів Фермі електродів до енергії провідного рівня нанотрубки. Включення зовнішнього електричного поля при подачі електричного потенціалу на третій електрод зсуває електронний рівень нанотрубки і її опір зростає.

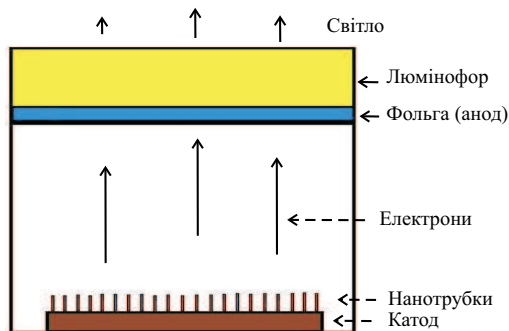


Рис. 10.13. Схема дисплея, в якому використовується автоелектронна емісія з нанотрубок

**Дисплей з нанотрубок.** Вуглецеві нанотрубки можуть бути корисними також і для створення дисплеїв нового покоління. Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді й орієнтовану в напрямку аноду. Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається від'ємно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються, і поблизу вістря нанотрубки напруженість поля стає значною, причому тим більше, чим тонше нанотрубка. Таке локальне поле може виривати електрони з нанотрубки. Під дією зовнішнього поля електрони, що летять, формуються в пучок. Цей ефект, який називають автоелектронною емісією, крім дисплеїв, використовується для створення випрямлячів.

В обох випадках беруть два плоских електроди, один із яких покривають шаром з вуглецевих нанотрубок, орієнтованих перпендикулярно один до другого. Якщо на електроди подають таку напругу, що нанотрубка заряджається від'ємно, з нанотрубки на другий електрод випромінюється пучок електронів: струм у системі протікає. При іншій полярності нанотрубка заряджається позитивно, електронна емісія з неї неможлива, і струм у системі не протікає.

Щоб за допомогою автоелектронної емісії отримати зображення, на аноді закріплюють люмінофор. Електронний удар збуджує молекули люмінофора, які потім переходять в основний стан, випромінюючи фотони. Наприклад, при використанні як люмінофору сульфїду цинку з добавками міді й алюмінію, спостерігається

зелене світіння, а при додаванні срібла – синє. Червоний колір отримують за допомогою легованого европієм оксиду іттрію.

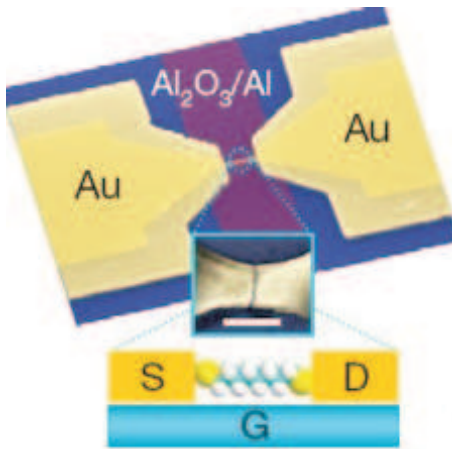


Рис. 10.14. Схематичне зображення молекулярного польового транзистора. S – витік, D – стік, G – затвор. Довжина масштабної лінійки 100 нм

**Молекулярний транзистор.** Робота більшості електронних пристроїв полягає у здатності управляти розподілом у них зарядів за допомогою зовнішнього електричного поля. Наприклад, електростатична модуляція заряду у каналі польового транзистора досягається зміненням положення рівня Фермі електрода відносно границь зони провідності і валентної зони. Для цілей наноелектроніки необхідно навчитися виготовляти подібні пристрої на молекулярному рівні. У 2009 р. спеціалістами із Южної Кореї та США<sup>1</sup> вперше продемонстровано основні принципи роботи твердотільного молекулярного транзистора, у якому модуляція транспортного струму досягається зміненням енергій електронних орбіталей органічної молекули напругою на затворі (див. рис. 10.14).

Якщо транспорт електронів здійснюється через нижню незаповнену молекулярну орбіталь, то маємо провідність *n*-типу, а якщо через верхню заповнену – то *p*-типу. Використовуючи спектроскопію непружного тунелювання електронів, автори змогли навіть визначити, через які молекулярні орбіталі тунелюють носії заряду. Автори передбачають виготовлення незабаром більш складних молекулярних наноприладів.

<sup>1</sup><http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst.htm>

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

- [1] **Непийко, С.** Физические свойства малых металлических частиц [Текст] / С. Непийко. — К.: Наукова думка, 1985. — 247 с.
- [2] **Петров, Ю. И.** Кластеры и малые частицы [Текст] / Ю. И. Петров. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
- [3] **de Heer, W.** The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models [Text] / W. de Heer // Rev. Mod. Phys. — 1993. — Vol. 65. — Pp. 611 – 676.
- [4] **Brack, M.** The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semi-classical approaches [Text] / M. Brack // Rev. Mod. Phys. — 1993. — Vol. 65. — Pp. 677 – 732.
- [5] **Likharev, K. K.** Single-electron devices and their applications [Text] / K. K. Likharev // Proc. IEEE. — 1999. — Vol. 87. — Pp. 606 – 632.
- [6] **Венгер, Е.** Оптика малых частиц и дисперсных сред [Текст] / Е. Венгер, А. Гончаренко, М. Дмитрук. — К.: Наукова думка, 1999. — 348 с.
- [7] **Fedorovich, R.** Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles [Text] / R. Fedorovich, A. Naumovets, P. Tomchuk // Phys. Rep. — 2000. — Vol. 328. — Pp. 73 – 79.
- [8] **Шик, А.** Физика низкоразмерных систем [Текст] / А. Шик, Л. Бакуева, С. Мусихин, С. Рыков. — С.-Петербург: Наука, 2001. — 160 с.
- [9] **Валиев, К.** Квантовые компьютеры: надежды и реальность [Текст] / К. Валиев, А. Кокин. — Москва-Ижевск: НИЦ: Регулярная и хаотическая динамика, 2002. — 319 с.
- [10] **Имри, Й.** Введение в мезоскопическую физику [Текст] / Й. Имри. — М.: Физматлит, 2002. — 304 с.

- [11] **Ляхно, В.** Кластеры в физике, химии, биологии [Текст] / В. Ляхно. — Москва-Ижевск: НИЦ: Регулярная и хаотическая динамика, 2002. — 252 с.
- [12] **Ткач, М. В.** Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки та дрони [Текст] / М. В. Ткач. — Чернівці: Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 2003. — 312 с.
- [13] **Шпак, А.** Квантові низькорозмірні системи [Текст] / А. Шпак, Ю. Куницький, О. Коротченко, С. Смик. — К.: Академперіодика, 2003. — 310 с.
- [14] **Гладких, Н.** Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках [Текст] / Н. Гладких, С. Дукаров, А. Крышталь [и др.]. — Харьков: ХНУ, 2004. — 275 с.
- [15] **Находкін, М.** Фізичні основи мікро- та наноелектроніки [Текст] / М. Находкін, Д. Шека. — Київ: КНУ ім. Тараса Шевченка, 2005. — 431 с.
- [16] Нанотехнологии в электронике [Текст] / Под ред. Ю. Чаплыгин. — М.: Техносфера, 2005. — 446 с.
- [17] **Драгунов, В.** Основы нанoeлектроники [Текст] / В. Драгунов, И. Неизвестный, В. Гридчин. — М.: Логос, 2006. — 496 с.
- [18] **Неволин, В.** Зондовые нанотехнологии в электронике [Текст] / В. Неволин. — М.: МГИЭТ, 2006. — 160 с.
- [19] **Погосов, В.** Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы [Текст] / В. Погосов. — М.: Физматлит, 2006. — 328 с.
- [20] **Шпак, А.** Введение в физику ультрадисперсных сред [Текст] / А. Шпак, В. Погосов, Ю. Куницький. — К.: Академперіодика, 2006. — 424 с.
- [21] **Щука, А.** Нанoeлектроника [Текст] / А. Щука. — М.: Физматлит, 2007. — 464 с.
- [22] **Лозовик, Ю.** Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок [Текст] / Ю. Лозовик, А. Попов // УФН. — 2007. — Т. 177. — С. 786 – 799.
- [23] **Погосов, В.** Основи нанофізики і нанотехнологій [Текст] / В. Погосов, Г. Корніч, В. Васютін [та ін.]. — Запоріжжя: ЗНТУ, 2008. — 630 с.

- [24] **Суздалев, И.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст] / И. Суздалев. — М.: КомКнига, 2009. — 592 с.
- [25] **Радужкевич, Л.** О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте [Текст] / Л. Радужкевич, В. Лукьянович // ЖФХ. — 1952. — Т. 26. — С. 88 – 95.
- [26] **Kroto, H.** Smalley, c60: Buckminsterfullerene [Text] / H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl // Nature. — 1985. — Vol. 318. — Pp. 162 – 163.
- [27] **Geim, A.** The rise of graphene [Text] / A. Geim, K. Novoselov // Nature Materials. — 2007. — Vol. 6. — Pp. 183 – 191.
- [28] **Ponomarenko, L.** Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots [Text] / L. Ponomarenko, F. Schedin, M. Katsnelson [et al.] // Science. — 2008. — Vol. 320. — Pp. 356 – 358.
- [29] **Шалимова, К.** Физика полупроводников [Текст] / К. Шалимова. — М.: Энергия, 1970. — 416 с.
- [30] **Шкляев, А.** Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния [Текст] / А. Шкляев, М. Ичикава // УФН. — 2008. — Т. 178. — С. 139 – 169.
- [31] **Näaher, U.** Fission of metal clusters [Text] / U. Näaher, S. Bjornholm, S. Frauendorf [et al.] // Phys. Rep. — 1997. — Vol. 285. — Pp. 245 – 320.
- [32] **Pogosov, V.** Energetics of metal slabs and clusters: the rectangle-box model [Text] / V. Pogosov, V. Kurbatsky, E. Vasyutin // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 195410.
- [33] Теория неоднородного электронного газа [Текст] / Под ред. С. Лундквист, Н. Марч. — М.: Мир, 1959. — 400 с.
- [34] **Лось, В.** Методы теории неупорядоченных систем: электронные свойства сплавов [Текст] / В. Лось, С. Репецкий. — К.: Наукова думка, 1995. — 175 с.
- [35] **Puska, M. J.** Theory of positrons in solids and on solid surfaces [Text] / M. J. Puska, R. M. Nieminen // Rev. Mod. Phys. — 1994. — Vol. 66. — Pp. 841–897.
- [36] **Орлов, А.** Энергии точечных дефектов [Текст] / А. Орлов, Ю. Трушин. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 81 с.



- [37] **Ашкрофт, Н.** Физика твердого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М.: Мир, 1979. — Т. 1, 2.
- [38] **Фоменко, В.** Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений [Текст] / В. Фоменко. — К.: Наукова думка, 1980. — 339 с.
- [39] **Babich, A.** Effect of dielectric coating on the electron work function and surface stress of a metal [Text] / A. Babich, V. Pogosov // *Surface Science*. — 2009. — Vol. 603. — Pp. 2393–2397.
- [40] **Модинос, А.** Авто-, термо- и вторичная эмиссионная спектроскопия [Текст] / А. Модинос; Под ред. Г. Фурсей. — М.: Наука, 1990. — 319 с.
- [41] **Калганов, В.** Проявление поверхностных электронных состояний в энергетическом распределении электронов при полевой эмиссии германия р-типа [Текст] / В. Калганов, Н. Милешкина, А. Москардини, С. Сапронов // *Радиотехн. и электроника*. — 1999. — Т. 44. — С. 100–105.
- [42] **Michaelson, H.** The work function of the elements and its periodicity [Text] / H. Michaelson // *J. Appl. Phys.* — 1977. — Vol. 48. — Pp. 4729–4733.
- [43] **Agraït, N.** Quantum properties of atomic-sized conductors [Text] / N. Agraït, A. Yeyati, J. van Ruitenbeek // *Phys. Rep.* — 2003. — Vol. 377. — Pp. 81 – 279.
- [44] **Шикин, В.** Двумерные заряженные системы в гелии [Текст] / В. Шикин, Ю. Монарха. — М.: Наука, 1989. — 250 с.
- [45] Туннельные явления в твердых телах [Текст] / Под ред. Э. Бурнштейн, С. Лундквист. — М.: Мир, 1973.
- [46] **Pogosov, V.** Effects of charging and tunnelling in a structure based on magic and non-magic metal clusters [Text] / V. Pogosov, E. Vasyutin // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17. — Pp. 3366–3374.
- [47] **Babich, A.** Effects of electron levels broadening and electron temperature in tunnel structures based on metal nanoclusters [Text] / A. Babich, V. Pogosov // *Surf. Sci.* — 2010. — Vol. 604. — Pp. 210 – 216.
- [48] **Базь, А.** Реакции, рассеяние и распады в нерелятивистской квантовой механике [Текст] / А. Базь, Б. Зельдович, А. Переломов. — М.: Наука, 1971. — 544 с.

- [49] **Каганов, М.** Релаксация между электронами и решеткой [Текст] / М. Каганов, И. Лифшиц, Л. Танатаров // ЖЭТФ. — 1956. — Т. 31. — С. 232 – 237.
- [50] **Couchman, P.** The effect of particle size on the debye temperature [Text] / P. Couchman, F. Karasz // Phys. Lett. A. — 1977. — Vol. 62. — Pp. 59–61.
- [51] **Balerna, A.** Dynamic properties and debye temperatures of bulk au and au clusters studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy [Text] / A. Balerna, S. Mobilio // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 34. — Pp. 2293–2298.
- [52] **Gloskovskii, A.** Electron emission from films of ag and au nanoparticles excited by a femtosecond pump-probe laser [Text] / A. Gloskovskii, D. Valdaitsev, M. Cinchetti [et al.] // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 195427.
- [53] **Комник, Ю.** Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты [Текст] / Ю. Комник. — М.: Атомиздат, 1979. — 264 с.
- [54] **Курбацкий, В.** Размерная зависимость коэффициента пропускания нанометровых металлических плёнок в инфракрасном диапазоне [Текст] / В. Курбацкий, А. Коротун, В. Погосов, Е. Васютин // ФТТ. — 2008. — Т. 50. — С. 909–915.
- [55] **Курбацкий, В.** Энергия ферми и оптическая проводимость квантовых металлических нитей [Текст] / В. Курбацкий, А. Коротун, А. Бабич, В. Погосов // ФТТ. — 2009. — Т. 51. — С. 2371–2378.
- [56] **Kurbatsky, V.** Optical conductivity of metal nanofilms and nanowires: The rectangular-box model [Text] / V. Kurbatsky, V. Pogosov // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 155404.
- [57] **Золотухин, И.** Новые направления физического материаловедения [Текст] / И. Золотухин, Ю. Калинин, О. Стогней. — Воронеж: ВГУ, 2000. — 360 с.
- [58] Квантовый эффект Холла [Текст] / Под ред. Р. Пренджа, С. Гирвина. — М.: Мир, 1989. — 408 с.
- [59] **Бормонтов, Е.** Физика и метрология МДП-структур [Текст] / Е. Бормонтов. — Воронеж: ВГУ, 1997. — 184 с.
- [60] **Лафлин, Р.** Дробное квантование [Текст] / Р. Лафлин // УФН. — 2000. — Т. 170. — С. 292–303.

- [61] **Тавгер, Б.** Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках [Текст] / Б. Тавгер, В. Демиховский // УФН. — 1968. — Т. 96. — С. 61–86.
- [62] **Gorelik, L.** Shuttle mechanism for charge transfer in coulomb blockade nanostructures [Text] / L. Gorelik, A. Isacson, M. Voinova [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 80. — Pp. 4526–4529.
- [63] **Scheible, D.** Effects of low attenuation in a nanomechanical electron shuttle [Text] / D. Scheible, C. Weiss, R. Blick // J. Appl. Phys. — 2004. — Vol. 96. — Pp. 1757–1759.

# ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Адамса метод, 301  
Анізотропія роботи виходу, 95  
Анізотропний магнітоопір, 291  
Аномальна електрострикція, 157  
Аткінса крижинки, 152  
Багаторазово заряджені кластери, 60  
Борна поправка, 164  
Бозе-конденсація, 322  
Цикл Борна, 142  
Циклотронна частота, 306  
Час життя позитрона, 91  
Діелектрична функція плівки, 260  
Дробовий заряд, 184  
Ефективна маса, 161  
Екситон Френкеля, 226  
Екситон Ванье-Мотта, 225  
Екситона енергія зв'язку, 227  
Еквімолекулярна поверхня, 117  
Електрон-електронна взаємодія, 206  
Електрон-фононна взаємодія, 206  
Електронний шатл, 365  
Електрострикція аномальна, 157  
Енергія прилипання електрона, 116  
Енергія утворення вакансії, 82  
Гарячі електрони, 218  
Гетероперехід, 28  
Гібридизація станів, 328  
Гігантський магнітоопір, 271  
Гradientний ряд функціонала, 70  
Йонізаційна рівновага, 149  
Кельвіна метод, 92, 93  
Кермети, 276  
Керувальне рівняння, 197  
Коефіцієнт поглинання, 263  
Коерцитивна сила, 280  
Комірка Вігнера – Зейца, 74  
Контактна різниця потенціалів, 251  
Кореляційна енергія, 68  
Крапельна модель кластера, 149  
Критерій Релея, 60  
Критерій нестійкості Релея, 139  
Критичний розмір кластера, 164  
Кулонівська блокада, 174  
Квант магнітного потоку, 316  
Квант опору, 177  
Квантова точка, 15  
Квазістаціонарні стани, 207  
Лагранжа метод, 105  
Ламе коефіцієнти, 170  
Ландау рівні, 305  
Магічні числа атомів, 126  
Магічні товщини плівки, 245  
Магнітна жорсткість, 297  
Максвелл-Гарнет теорія, 240  
Манганіти, 271  
Мас-спектрометр, 52  
Матриця густини, 258  
Матриця розсіяння, 207  
Метод Борна, 32  
Метод Фогелсбергера, 84  
Методи Томаса-Фермі, Хартрі-Фока, Кона-Шема, 70

- Мікроелектромеханічна система, Тунельні матричні елементи, 195  
11
- Наноелектромеханічний транзистор, 365
- Нестабільне желе модель, 70
- Обмінна дірка, 69
- Обмінна енергія, 68
- Одноелектронний транзистор, 12
- Оператор струму, 259
- Параболічний потенціал, 33
- Парна кореляційна функція, 69
- Перший потенціал іонізації, 121
- Питома поверхнева енергія, 76
- Підзона, 254
- Пікоелектроніка, 10
- Піноль, 285
- Плазма з дисперсною фазою, 149
- Польова емісія, 102
- Поріг протікання, 277
- Потенціал іонізації (вертикальний, адіабатичний), 51
- Поверхневий стрес (натяг), 76
- Поверхня уявного зображення, 101
- Правило Френкеля–Ленгмюра, 83
- Принцип Ле-Шательє, 83
- Псевдопотенціал, 72
- Робота виходу електронів, 76
- Робота виходу позитрона, 86
- Робота виходу позитронію, 90
- Самоузгодження процедура, 105
- Скануючий тунельний мікроскоп, 44
- Спіновий вентиль, 295
- Стабільне желе модель, 74
- Струмова щілина, 184
- Ширина енергетичного рівня, 207
- Швидкість анігіляції позитрона, 91
- Щілина рухливості, 314
- Температура біфуркації, 286
- Теорема Хоенберга–Кона–Мерміна, 67
- Теорема Купменса, 115
- Теорема Вейля, 206
- Теорія Вуда-Ашкрофта, 257

*Навчальне видання*

**ПОГОСОВ Валентин Вальтерович**  
**КУНИЦЬКИЙ Юрій Анатолійович**  
**БАБІЧ Андрій Вікторович**  
**КОРОТУН Андрій Віталійович**  
**ШПАК Анатолій Петрович**

## **НАНОФІЗИКА І НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

Технічний редактор *Рибіна Ю. А.*  
Комп'ютерне верстання *Погосов В. В.*  
Коректор *Куніцький Ю. А.*  
Графіка *Погосов В. В.*  
Обкладинка *Погосов В. В.*

Підп. до друку 21.02.2011. Формат 60×84/16. Папір офс.  
Різогр. друк. Ум. друк. арк. 22  
Тираж 300 прим. Зам. № 383.

Запорізький національний технічний університет  
69063 Україна, Запоріжжя, вул. Жуковського, 64  
Тел. : (061) 769–82–96, 220–12–14

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до державного реєстру видавців, виготівників  
і розповсюджувачів видавничої продукції  
від 27.12.2005 р., серія ДК № 2394